

# Determination of Heavy Metal Elements in infant formula milk with Microwave Digestion –Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Changping Zhao Yeqin Yang\* Jie Zhao

Suzhou Guohuan Environment Checkout Company, Jiangsu, Suzhou, 215129, China

## Abstract

The microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry is used to determine 16 heavy metal elements in milk powder, such as aluminum, copper, zinc, lead, cadmium, thallium, iron, titanium, manganese, nickel, cobalt, strontium, vanadium, arsenic, mercury and barium. Microwave digestion was used as the pretreatment method of milk powder, suitable isotopes were selected and collision pool technology was used to eliminate mass spectrometry interference and optimize the working conditions of the instrument. The result shows that the adding standard recovery of these 16 heavy metal elements in the method is 87.0%~118%, about 5.0% less than the standard deviation (n=6). The method is simple, rapid, and highly accurate, applicable to analysis of aluminum, copper, zinc, lead, cadmium, thallium, iron, titanium, manganese, nickel, cobalt, strontium, vanadium, arsenic, mercury and barium for a mass of milk powder samples.

## Keywords

infant formula milk; ICP-MS; heavy metal

# 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿奶粉中的重金属元素

赵昌平 杨叶琴\* 赵杰

苏州国环环境检测有限公司, 中国·江苏 苏州 215129

## 摘要

采用微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定奶粉中铝、铜、锌、铅、镉、铊、铁、钛、锰、镍、钴、锶、钒、砷、汞、钡等 16 种重金属元素。采用微波消解作为奶粉的前处理方式, 选择合适的同位素和采用碰撞池技术来消除质谱干扰, 优化仪器工作条件。试验结果表明, 该方法中 16 种重金属元素的加标回收率为 87.0%~118%, 相对标准偏差 (n=6) 小于 5.0%。该方法快速简便, 准确度高, 适用于大批量奶粉样品中铝、铜、锌、铅、镉、铊、铁、钛、锰、镍、钴、锶、钒、砷、汞、钡等 16 种重金属元素的测定分析。

## 关键词

婴幼儿奶粉; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属

## 1 引言

近年来, 国际上奶粉的安全问题频发, 从 2004 年中国安徽阜阳劣质奶粉事件, 2008 年三聚氰胺奶粉事件, 2013 年新西兰毒奶粉事件, 到 2017 年法国沙门氏菌奶粉事件, 均已表明奶粉的安全问题不容忽视。奶粉中重金属超标问题也不容忽视, 重金属的毒性会影响宝宝的生长发育, 增加大脑和神经系统受损风险, 导致其智力低下, 听力和语言学习出现问题等<sup>[1]</sup>。

测定奶粉中重金属的分析方法有原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>、原

子荧光光谱法<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等。原子吸收光谱法由于不能同时测定多元素、线性范围窄等限制了其应用范围; 原子荧光光谱法虽具有灵敏度高、检出限低等优点, 但对于复杂基体的样品测定较为困难; 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法均采用 ICP 为离子源的多元素分析法, 具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、能同时进行多元素的测定等优点, 但电感耦合等离子体质谱法较电感耦合等离子体发射光谱法具有更高的灵敏度和更低的检出限, 已广泛应用于环境检测

和食品分析等领域<sup>[4-5]</sup>。论文采用电感耦合等离子体质谱法同时测定婴幼儿奶粉中的铝、铜、锌、铅、镉、铊、铁、钛、锰、镍、钴、锶、钒、砷、汞、钡等 16 种重金属元素含量,对样品预处理方式和仪器条件进行优化,试图建立一种快速准确的奶粉重金属测定方法,为奶粉的检测工作节省人力物力,提高工作效率。

## 2 试验部分

### 2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪, iCAP Q, Thermo Fisher; 微波消解仪, MARS 6 CLASSIC, 美国 CEM 公司; 赶酸仪: BHW, 中国上海博通化学科技有限公司; 超纯水器 Milli-Q Reference, 密理博中国有限公司。

混合标准溶液 (Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn), GSB 04-1767-2004,  $\rho=100\text{mg/L}$ 。内标标准溶液如表 1 所示, 均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

表 1 内标标准溶液

序号	名称	国家标准样品编号	唯一标识	定值日期	有效期	保证值	不确定度
1	锆	GNM-SGE-002-2013	18DB389	2018 年 12 月	2019 年 12 月	100 $\mu\text{g/mL}$	0.7 (k=2)
2	铈	GNM-SRH-002-2013	18DC461	2018 年 12 月	2019 年 12 月	100 $\mu\text{g/mL}$	0.7 (k=2)
3	铊	GNM-SSC-002-2013	18DA268	2018 年 11 月	2019 年 11 月	100 $\mu\text{g/mL}$	0.7 (k=2)
4	铟	GNM-SIN-002-2013	18DB546	2018 年 11 月	2019 年 11 月	100 $\mu\text{g/mL}$	0.7 (k=2)
5	铋	GSB 04-1745-2004	176052	2017 年 7 月	2019 年 7 月	1000 $\mu\text{g/mL}$	0.7 (k=2)

注: 试验用水为超纯水。

### 2.2 仪器工作条件

RF 功率 1550W; 冷却气 13.8L/min; 辅助气 0.80L/min; 清洗时间 30s; 雾化气 (L/min) 1.00; 测量次数 2 次。

### 2.3 样品制备

准确称取 0.5g (精确至 0.1mg) 奶粉样品, 置于消解罐中, 加入 10mL 硝酸, 将消解罐放入微波消解装置, 按照表 2 提供的微波消解参数程序进行消解。消解结束后, 开盖, 将消解罐置于赶酸仪内, 于 170 $^{\circ}\text{C}$  赶酸至约 2~3mL, 此过程大约需一小时, 取下放冷, 全量转移至 50mL 容量瓶中, 用 1% 硝酸溶液定容至标线, 摇匀, 待测。

表 2 微波消解仪升温程序

步骤	升温时间 (min)	目标温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持时间 (min)
1	5	120	2
2	4	150	5
3	5	185	40

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品前处理方式的选择

选择合适的样品前处理方式是实现样品准确分析的关键。食品中的元素分析常用的无机酸有硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸等, 由于奶粉主要基质是蛋白质、维生素、矿物质等有机物, 采用硝酸就能消解完全。传统的样品消解方法有常压湿法消解和干法消解等, 常压湿法消解耗时长、耗酸量大, 其敞开口消解容易引起部分元素的挥发损失, 还易造成样品污染; 本试验中砷属于易挥发性元素, 干法消解会导致样品中的砷元素挥发损失而使结果偏低。本工作采用微波消解, 该处理方式具有耗酸量小、耗时少、不易被污染等优点。经过反复试验表明, 样品称样量为 0.5g 时, 加入 10mL 硝酸后按表 2 微波消解程序进行消解, 消解结束后于赶酸仪 170 $^{\circ}\text{C}$  赶酸近 1 小时后, 样品消解液澄清透明, 消解效果好。

### 3.2 质谱干扰及校正

电感耦合等离子体质谱法主要包含质谱型干扰和非质谱型干扰。非质谱型干扰主要通过内标法、仪器条件优化等措施消除。质谱型干扰主要包括多原子离子干扰和同量异位素干扰。采用碰撞池技术能够有效的去除多原子离子干扰, 选择合适的同位素能够避免同质异位素的干扰, 本工作遵循丰度大、干扰小的原则确定了各元素的同位素<sup>[6]</sup>, 如表 3 所示。

表 3 各元素的质量数以及内标物

元素名称	质量数	内标元素	内标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	元素名称	质量数	内标元素	内标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )
砷 (As)	75	<sup>73</sup> Ge	50	硼 (B)	11	<sup>45</sup> Sc	50
钡 (Ba)	137	<sup>115</sup> In	50	镍 (Ni)	60	<sup>45</sup> Sc	50
镉 (Cd)	114	<sup>103</sup> Rh	50	铅 (Pb)	208	<sup>185</sup> Re	50
钴 (Co)	59	<sup>45</sup> Sc	50	铊 (Tl)	205	<sup>185</sup> Re	50
铜 (Cu)	63	<sup>73</sup> Ge	50	钒 (V)	51	<sup>45</sup> Sc	50
锰 (Mn)	55	<sup>45</sup> Sc	50	锌 (Zn)	66	<sup>73</sup> Ge	50
铁 (Fe)	56	<sup>45</sup> Sc	50	铝 (Al)	27	<sup>45</sup> Sc	50
钛 (Ti)	48	<sup>45</sup> Sc	50	锶 (Sr)	88	<sup>73</sup> Ge	50

### 3.3 标准曲线和检出限

用 2% 硝酸介质配制不同浓度系列的标准曲线, 在优化的仪器工作参数条件下, 按试验方法对混合标准溶液系列进行测定, 以元素的质量浓度为横坐标, 与其对应的信号强度

为纵坐标绘制标准曲线,得到各元素的线性范围、回归方程和相关系数如表4所示。

对空白样品连续测定21次,计算各元素标准偏差,以3倍标准偏差计算得出各元素的检出限<sup>[7]</sup>,如表4所示。

表4 各元素的线性方程、相关系数、线性范围和检出限

元素	线性方程	相关系数	线性范围 / (μg/L)	检出限 / (μg/L)
钛	y=205.857x+250.192	0.9992	0~50	0.006
钒	y=752.840x+107.832	1.0000	0~50	0.003
锰	y=628.241x+433.774	0.9999	0~50	0.006
镍	y=581.362x+233.480	1.0000	0~50	0.015
钴	y=2138.614x+66.074	1.0000	0~50	0.003
锶	y=1344.710x+466.942	1.0000	0~50	0.007
镉	y=3606.258x+293.649	0.9998	0~50	0.018
铈	y=50158.842x+3512.553	1.0000	0~50	0.009
铅	y=36672.067x+22088.941	1.0000	0~50	0.003
硼	y=2.442x+38.666	0.9998	0~500	0.178
铝	y=13.740x+243.834	0.9998	0~500	0.261
铁	y=1164.637x+25783.988	1.0000	0~1000	0.214
铜	y=1824.152x+521.659	0.9993	0~500	0.006
锌	y=359.265x+2241.536	0.9998	0~1000	0.144
砷	y=191.969x+207.846	0.9990	0~500	0.156
钡	y=1563.124x+2497.504	0.9998	0~500	0.069

### 3.4 方法的准确度

为验证本方法的准确度,选取其中一种奶粉,按照试样方法,准确称取0.5g(精确至0.0000g)两份,其中一份加入一定量的各元素标准溶液,回收率取3次平行实验的平均值,结果见表5。

由表5可知,各元素的加标回收率在87.0%~118%之间,说明该方法的准确度高。

表5 回收试验结果

元素	本底值 / (ng)	加标量 / (ng)	测得值 / (ng)	回收率 / (%)
钛	2825	500	3310	97.0
钒	5.00	10	14.5	95.0
锰	425	500	913	97.6
镍	5.00	10	14.1	91.0
钴	1.50	10	11.2	97.0
锶	750	500	1240	98.0
镉	0.75	10	9.45	87.0
铈	0.00	10	9.30	93.0
铅	1.25	10	10.5	92.5
硼	450	500	980	106
铝	1025	500	1598	115
铁	24950	500	25489	108
铜	1425	500	1933	102
锌	13900	500	14490	118
砷	2.00	10	11.6	96.0
钡	60.0	10	69.5	95.0

### 3.5 样品分析

选取5种同段位不同品牌的奶粉样品,按照上述试验方法进行消解处理,在优化的仪器工作条件下平行测定6次,取平均值并计算其相对标准偏差RSD(n=6)。由表6可知,相对标准偏差在0.1%~4.5%,表明方法具有良好的精密度,5种奶粉中钒、镍、钴、镉、铅、铈、砷均未检出。根据GB10765-2010<sup>[8]</sup>婴儿配方食品中规定的婴幼儿乳基配方中每100kJ矿物质指标,并参考婴儿配方国家标准GB10766-1997<sup>[9]</sup>中热量指标2046kJ/100g,经过换算,铜的含量范围应为1.74~5.93ug/g,锌的含量范围为24.5~73.7ug/g,锰的含量范围为0.245~4.91ug/g,铁的含量范围为20.5~73.7ug/g,这五种奶粉中铜、锌、铁含量均在上述范围内,奶粉1中锰含量偏低,其余四个奶粉锰含量在0.245~4.91ug/g范围内<sup>[10]</sup>。

表6 样品分析结果

元素	奶粉1		奶粉2		奶粉3		奶粉4		奶粉5	
	测定值(ug/g)	RSD(%)	测定值(ug/g)	RSD(%)	测定值(ug/g)	RSD(%)	测定值(ug/g)	RSD(%)	测定值(ug/g)	RSD(%)
钛	8.05	0.8	6.54	0.2	7.11	0.9	10.9	3.2	7.56	2.2
钒	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
锰	0.20	0.5	0.35	1.5	0.46	3.0	0.32	2.4	0.69	0.7
镍	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
钴	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
锶	2.11	0.3	0.91	0.6	1.18	1.1	1.86	0.7	1.76	1.5
镉	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
铈	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
铅	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
硼	1.14	4.1	2.45	4.5	2.14	3.7	1.30	4.4	1.88	2.7
铝	1.01	3.2	1.55	4.4	1.71	3.4	1.57	3.0	1.84	4.1
铁	67.6	0.7	56.7	2.0	56.7	1.3	58.5	0.3	56.5	1.8
铜	3.18	0.1	2.00	1.5	2.27	2.5	2.61	0.2	2.70	0.2
锌	31.5	0.5	24.1	0.8	27.5	1.1	32.8	0.3	28.8	0.9
砷	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
钡	0.30	1.2	0.20	2.3	0.22	1.1	0.24	1.9	0.25	3.3

注:“ND”表示未检出。

### 4 结论

选取国际上5种品牌同段位婴幼儿奶粉,采用微波消解,在优化的仪器工作条件下测定奶粉中铝、铜、锌、铅、镉、铈、铁、钛、锰、镍、钴、锶、钒、砷、汞、钡等16种重金属元素。试验结果表明,该方法对奶粉中重金属元素的测定有着很高的精密度和准确度,能满足分析要求,而且消解时间短,适用于大批量的奶粉样品检测。

## 参考文献

- [1] 彭灿. 婴幼儿奶粉中常量、微量元素及重金属污染物风险指标体系的建立 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- [2] 耿薇, 赵琴, 杨超超, 等. 微波消解-FAAS 检测婴幼儿奶粉中重金属元素 [J]. 应用化工, 2015(6):1138-1139,1145.
- [3] 王玉兰, 徐红颖, 包玉龙. 婴幼儿配方奶粉中重金属铬、铅、砷的含量测定 [J]. 食品研究与开发, 2015(7):102-105.
- [4] 徐悦. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 发展浅析 [J]. 科学与信息化, 2018(28):104-105.
- [5] 聂西度. 碰撞 / 反应池 - 电感耦合等离子体质谱在食品分析中的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [6] 张作阳. 电感耦合等离子体质谱分析中的干扰与干扰消除 [J]. 大科技, 2018(4):331.
- [7] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则 (HJ168-2010)[S].2010.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准婴儿配方食品 (GB10765-2010)[S].2010.
- [9] 国家技术监督局. 婴儿配方乳粉 II、III (GB10766-1997)[S].1997.
- [10] 刘丹, 王大成. 婴幼儿奶粉和牛奶重金属及营养元素安全评价 [J]. 西华师范大学学报 (自然科学版), 2015(2):163-170.