

ICP-OES 测定大米中镉的方法研究

胡小玲, 陈剑刚, 张艳, 张瑰

摘要:目的 建立电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定大米中镉含量的分析方法。方法 用微波消解法消化样品, 微波消解前后用加热方式进行样品的预消化及赶酸处理, ICP-OES 法测定。结果 样品消解完全。镉浓度在 0mg/L~5.0mg/L 范围内线性好, $r=0.9999$, 方法的检出限为 0.02mg/kg。三个浓度水平下的相对标准偏差 (RSD) 为 0.42%~2.32%, 回收率在 86.0%~108.3% 之间, 结果符合检测方法确认的技术要求。结论 方法简便、灵敏度高, 准确度和精密度好, 可用于大米中镉含量的测定。

关键词:电感耦合等离子体发射光谱; 大米; 镉

Detection of Cadmium in Rice by Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometry

HU Xiao-ling, CHEN Jian-gang, ZHANG Yan, et al.

Zhuhai Municipal Center for Disease Control & Prevention, Zhuhai 519002, Guang-dong, China

Abstract:**Objective** To develop the method for rapid determination of cadmium in rice by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). **Methods** The samples were digested by microwave digestion, measured by ICP-OES. **Results** The samples were digested completely. Good linearity was obtained in a range of 0mg/L~5.0mg/L, with correlation coefficients 0.9999. The limit of detection (LOD) was 0.02 mg/kg. The recoveries were 86.0%~108.3% at the concentrations levels of three, with relative standard deviation (RSD) of 0.42%~2.32%. The determination results accorded with the technical requirements of the test method. **Conclusion** The method was sensitive, accurate, selective and available to determine the cadmium in rice.

Key words:ICP-OES; Rice; Cadmium

镉是工业上常见的重金属, 在环境和人体中都有富集作用, 半衰期长, 不易降解, 对人体健康有很大危害, 被联合国环境规划署和国际劳动卫生委员会定为重点污染物^{【1】}, 由于汽车尾气、工业废气的排放, 空气中含有有害重金属的粉尘沉降, 不适当的农业措施, 如使用污水灌溉, 利用城市垃圾、工业废渣做肥料, 过多地使用含重金属元素的化肥等^{【2】}, 造成农业土壤遭受重金属污染。由于注重经济的发展, 我国土壤镉的污染已很明显, 导致许多农作物镉含量超标, 尤其是近期针对大米镉超标最为引人注目, 水稻是对镉吸收很强的谷类作物, 谷物通过根系从土壤中吸收并富集镉。实验结果发现, 糙米中镉含量与土壤中镉含量显著相关 ($P<0.01$)^{【3】}。我国 1/5 的耕地受重金属污染, 其中铅和镉是水稻最主要的重金属污染物, 多个地区重金属污染状况呈现恶化趋势, 达到重度污染^{【4】}。为了便于大米镉含量的监测, 进行大米中镉的测定方法研究。

目前, 对大米中镉元素的测定主要是采用石墨炉原子吸收法^{【5】}, 其方法灵敏度高但较为烦琐, 现采用加热预消化, 微波消解快速处理样品, ICP-OES 法进行测定, 具有精密度高, 灵敏度高、测定结果准确可靠等优点, 适用于大米中镉元素的测定。

1 材料与方法

1.1 材料

美国热电公司 IRIS Intrepid II 全谱直读等离子体发射光谱仪; 美国热电公司 M6 原子吸收分光光度计; Milestone 公司 ETHOS ONE 微波消解仪; 莱伯泰科公司 DigiBlock 电热消解仪; 美国 Millipore 公司 Milli-Q 超纯水装置。

镉单元素溶液标准物质购自中国计量科学研究院, 编号 GBW08612, 浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。标准溶液用硝酸 (2+98) 溶液逐级稀释至所需浓度。大米生物成分分析标准物质购自地球物理地球化学勘查研究所, 编号 GBW10010; GBW10045。小麦粉成分分析标准物质购自国家标准物质研究中心, 编号 GBW08503b。

基金项目: 广东省医学科研基金项目 (A2013627)

作者单位: 珠海市疾病预防控制中心, (广东 珠海 519002)

作者简介: 胡小玲 (1964—), 女, 本科, 主任技师, 主要从事卫生理化检验工作。

硝酸、过氧化氢均为优级纯, 实验用水为 25℃, 电阻率 18.2M $\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。仪器用载气为 99.999% 高纯氩气。

实验器皿均需经硝酸 (1+5) 溶液浸泡过夜, 用超纯水冲洗干净晾干后使用。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 用微波消解法处理样品，取经粉碎的样品 0.3-0.5g 于消化内罐中，加入 3mL HNO₃，置于电热消解仪上预消化（100℃）半小时，取下冷却后补加 2mL HNO₃ 及 1mL H₂O₂，微波消解，10min 升温至 130℃，接着 10min 升温至 190℃并维持 20min、功率为 800W，冷却至室温后开启，将消解内罐置于电热消解仪中 130℃赶酸后用超纯水定容至 10mL 待测，同时做试剂空白。

1.2.2 仪器条件 选取仪器条件为分析线波长 226.502nm；入射功率 1350W；雾化器压力 25.0Psi；辅助气流量 0.5L/min；样品清洗时间 30 秒；积分时间为 20 秒；样品提升量 1.7mL/min；蠕动泵泵速 130rpm。

1.2.3 测定 外标法定量，使用硝酸（2+98）溶液为稀释液，将镉标准使用液配成浓度为 0mg/L、0.005mg/L、0.01mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.50mg/L、1.0mg/L、5.0 mg/L 的标准系列，选用优化的实验条件，将标准系列、样品溶液、试剂空白溶液上 ICP-OES 测定，制作标准曲线，计算测定结果。

2 结果

2.1 样品前处理条件优化

采用的微波消解方法具有污染和损失少、试剂用量少，空白值低，可快速批处理样品等优点。样品处理过程产生的干扰主要是物理干扰，雾化效果可导致信号的抑制或增强，因此样品消化液的粘度、表面张力等是主要考虑的问题，试验选择低粘度的硝酸、过氧化氢作为消解剂，190℃并维持 20min、功率为 800W，样品消化处理完全，样品消化液澄清透明，经过对样品消化液的赶酸处理，硝酸、过氧化氢基本挥发干净，标准溶液系列配制中加入少量硝酸，使标准溶液与样品消化液在酸的浓度上尽量一致以减少干扰。

2.2 仪器条件的优化

2.2.1 分析波长的选择 经过多条特征谱线同时测定进行比较，选择强度大、干扰少的分析线为波长 226.502nm，用仪器自带的背景校正功能扣除背景。

2.2.2 入射功率的选择 大多数谱线强度都随功率的增加而增加，而镉属于较难激发较难电离元素，应当选用较大功率，分别试验 750W、950W、1150W、1350W 入射功率，结果表明，随着功率增大，所测得镉强度增大，灵敏度提高，精密度好，因此选用 1350W。

2.2.3 雾化器压力的选择 雾化器压力影响样品引入的速度、提升量、雾滴粒径和雾化的效果，在选用条件下，改变雾化器压力分别为 20.0Psi、25.0Psi、30.0Psi、35.0Psi，结果显示，雾化器压力为 25.0Psi 时灵敏度高，稳定性好，故选用雾化器压力为 25.0Psi。

2.2.4 辅助气流量的选择 仪器属垂直观察 ICP 光源，侧向采取荧光信号，各元素的最佳激发区有差异，改变辅助气流量可改变等离子体观察高度，有影响测定的灵敏度和精密度的作用，镉属于较难激发较难电离元素，最佳激发区在较低位置，降低辅助气流量，可降低 ICP，试验测定了流量为 0.5L/min、1.0L/min、1.5L/min，流量低结果较好，选择辅助气流量 0.5L/min。

2.2.5 清洗时间 实验显示，25s 清洗时间已无记忆效应，为保险起见，选择 30s 清洗时间。

2.3 方法的线性

在上述优化的仪器工作条件下，待仪器工作稳定后用外标法进行标准化，得到镉元素的标准曲线，其回归方程为 $Y=176.62X+0.041$ ，线性范围在三个数量级以上，0mg/L~5.0mg/L 线性良好，相关系数为 0.9999，能很好地满足实验的要求。

2.4 方法的检出限

用试剂空白溶液进行 21 次平行测定，取空白浓度值标准偏差的 3 倍，得方法检出限为 0.44 μg/L，按取 0.4 克样品、消化处理、用纯水定容至 10mL 来计算，检出限为 0.02mg/kg。

2.5 方法的精密度

选取镉含量接近定量限的大米标准样品（编号 GBW10010）、含量接近大米镉的限量（MLs）【6】的湖南大米标准样品（编号 GBW10045）、标准样品加入标准溶液配成 5 倍 MLs 的三个水平含量样品，分别进行 6 次平行测定，计算其浓度值的相对标准偏差（RSD），结果见表 1，符合方法确认的技术要求。

表 1 精密度结果（n=6）

含量组别	平均测定值 (mg/kg)	RSD (%)
定量限	0.089	0.42
MLs	0.197	2.32
5倍MLs	0.953	0.90

2.6 方法的准确度

2.6.1 回收率试验 选取镉含量接近定量限的大米标准样品（编号 GBW10010），以其约 0.5、1、2 倍含量水平进行加标，每水平平行测定 3 次，回收率在 86.0%~108.3%之间，回收率结果符合方法确认的技术要求，结果见表 2。

表 2 回收率试验结果（n=3）

原含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
0.0888	0.050	0.1318	86.0
	0.050	0.1416	105.6
	0.050	0.1389	100.2
0.0888	0.100	0.1892	100.4
	0.100	0.1971	108.3
	0.100	0.1873	98.5
0.0888	0.200	0.2840	97.6
	0.200	0.2994	105.3
	0.200	0.3012	106.2

2.6.2 标准物质测定结果及方法比对 称取 8 份粮食标准物质微波消化处理，分别用 GFAAS 法及 ICP-OES 法测定，镉结果均符合标准样品定值要求，两组测定数据经过 *t* 检验，*t*=0.683，在自由度为 7，95%置信概率下 *t*_{0.05, 7}=2.365，*t*<*t*_{0.05, 7}，表明 GFAAS 法和 ICP-OES 法的检测结果没有显著性差异，结果见表 3。

表 3 GFAAS 和 ICP-OES 镉定量结果比对（n=8）

标准物质编号	认定值与不确定度 (mg/kg)	GFAAS 结果 (mg/kg)	ICP-OES 结果 (mg/kg)
GBW10010	0.087±0.005	0.091	0.086
GBW08503b	0.15±0.04	0.173	0.162
GBW10045	0.19±0.02	0.191	0.190
GBW10045	0.19±0.02	0.202	0.198
GBW10045	0.19±0.02	0.185	0.198
GBW10045	0.19±0.02	0.204	0.204
GBW10045	0.19±0.02	0.195	0.198
GBW10045	0.19±0.02	0.179	0.195

2.7 干扰与消除

干扰主要有物理干扰、光谱干扰、电离干扰和基体效应干扰等。

2.7.1 物理干扰的消除最主要是设法避免，使用粘度小的硝酸-过氧化氢体系进行微波消化处理，消化效果好，其次是使标准溶液和样品溶液的基体尽量相近，样品溶液经加热赶酸，其中的氮氧化物基本挥发干净，标准溶液用硝酸（2+98）溶液配制，使得溶液的基体尽量相近，降低物理干扰程度。

2.7.2 光谱干扰主要有两类，一类是谱线重叠干扰，由于仪器的先进性，许多光谱干扰易被发现和解决，选择灵敏高、干扰少的分析线可将干扰减轻。本实验选择的分析线为波长 226.502nm，是离子谱线，仪器显示的主要干扰谱线是 Ni (226.446nm)、K(226.504nm)，均为离子谱线，Ni 是微量元素、K 是常量元素，试验测定 Ni 单标溶液浓度最高至 2.0mg/L、K 单标溶液浓度最高至 1000mg/L，它们的镉元素测定结果均低于方法检出限为 0.44 μg/L，显示谱线重叠干扰很小，可忽略。另一类是背景干扰，由于标准和样品之间的成分不同，连续光谱以及谱线拖尾等都可能致背景干扰，可用仪器自带背景校正技术扣除。

2.7.3 电离干扰用优化仪器参数来控制到最小。垂直观察 ICP 光源基体效应干扰较小，而且本实验是大米样品，样品溶液中基体物质浓度低，基体效应干扰少，经背景校正后可扣除。

3 结论

本实验通过优化样品前处理及仪器测定条件，建立电感耦合等离子体发射光谱测定大米中镉含量的分析方法。大米用硝酸-过氧化氢作消解液，微波消解，样品消解完全。选择灵敏高、干扰少的分析线，镉获取能量较难激发，试验选用了较高的入射功率、较低的雾化器压力和辅助气流量，在仪器条件优化情况下，用背景校正技术扣除干扰。实验结果良好，检出限、精密度、准确度等符合食品理化检测方法确认的技术要求。用标准物质测定作方法比对，GFAAS 法和 ICP-OES 法的检测结果没有显著性差异。结果显示，方法简便、灵敏度高，准确度和精密度好，可用于大米中镉含量的测定。

参考文献：

- [1] 胡井荣. 稻米中镉的检测方法研究进展[J]. 广州化工, 2012, 40(10): 33-35.
- [2] 李林艳, 朱明元. 我国大米、蔬菜中铅镉污染监测的研究进展[J]. 实用预防医学, 2011, 18(9): 1912-1913.
- [3] Weichang J, Zhongqiu C, Dan L, [et al.](#) Identifying the Criteria of Cadmium Pollution in Paddy Soils Based on a Field Survey[J]. Energy Procedia, 2012, 16(A):27-31.
- [4] 应兴华, 金连登, 徐霞, 等. 我国稻米质量安全现状及发展对策研究[J]. 农产品质量与安全, 2010, (6): 40-43.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB2762-2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.