



# 中华人民共和国粮食行业标准

LS/T 6136—2019

---

## 粮油检验 大米中锰、铜、锌、铷、锶、镉、 铅的测定 快速提取-电感耦合等离子体 质谱法

Inspection of grain and oils—Determination of manganese, copper, zinc, rubidium, strontium, cadmium, lead in rice—Rapid extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry

2019-06-06 发布

2019-12-06 实施

---

国家粮食和物资储备局 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家粮食和物资储备局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会(SAC/TC 270)归口。

本标准起草单位：国家粮食和物资储备局科学研究院、国家粮食和物资储备局标准质量中心、钢研纳克检测技术有限公司、中粮营养健康研究院有限公司、陕西省粮油产品质量监督检验中心、湖南省粮油质量监测中心、天津市粮油质量检测中心、江西中储粮粮油质监中心、北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心、安徽省粮油产品质量监督检测站、嘉兴市疾病预防控制中心、国粮武汉科学研究所设计院有限公司、中储粮油脂(天津)有限公司。

本标准主要起草人：周明慧、王松雪、王正友、张艳、伍燕湘、张洁琼、陆翌欣、陈曦、时超、吴静、王婧、梅广、洪玲、刘佳、李旭、聂煌、程亚、陆安祥、胡斌、毛永荣、高薇薇、黄昌郡、曾华。

# 粮油检验 大米中锰、铜、锌、铷、锶、镉、铅的测定 快速提取-电感耦合等离子体质谱法

## 1 范围

本标准规定了大米中锰、铜、锌、铷、锶、镉、铅的电感耦合等离子体质谱法(简称 ICP-MS)的原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、试验步骤、结果处理、精密度及其他要求。

本标准适用于大米中锰、铜、锌、铷、锶、镉、铅的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 原理

试样研磨至一定粒径后,试样中的锰、铜、锌、铷、锶、镉、铅可经过稀硝酸振荡提取进入提取液中,提取液经离心后用电感耦合等离子体质谱仪测定,样品中元素浓度与质谱信号强度成正比。通过测定质谱的信号强度对试样溶液中的元素进行定量分析。

## 4 试剂和材料

### 4.1 试剂

注:除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ):经亚沸蒸馏或采用高纯试剂。

4.1.2 氩气(Ar):高纯氩气(>99.99%)或液氩。

### 4.2 试剂配制

4.2.1 硝酸溶液(5+95):取 50 mL 硝酸,缓慢加入 950 mL 水中,混匀。

4.2.2 硝酸溶液(10+90):取 100 mL 硝酸,缓慢加入 900 mL 水中,混匀。

### 4.3 标准品

4.3.1 元素贮备液(1 000 mg/L)(Mn、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd、Pb):采用有证标准物质单元素或多元素标准贮备液。

4.3.2 内标溶液(1 000  $\mu\text{g/L}$ )(Ge):采用有证内标溶液。

#### 4.4 标准溶液配制

4.4.1 混合标准工作溶液:吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液,用硝酸溶液(4.2.1)逐级稀释配成混合标准溶液系列,各元素质量浓度参见附录 A 中表 A.1,亦可依据样品溶液中元素质量浓度,适当调整标准系列各元素质量浓度范围。

4.4.2 内标使用液:取适量单元素贮备液(1 000 mg/L)混合,用硝酸溶液(4.2.1)配制合适浓度的内标使用液。内标使用液浓度参见附录 A。

### 5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.2 天平:感量为 0.1 mg。

5.3 高速离心机:具 10 mL 离心位,12 000 r/min。

5.4 谷物粉碎机。

5.5 振荡机。

5.6 试验筛:筛孔直径为 0.38 mm。

### 6 样品

#### 6.1 扦样与分样

按 GB/T 5491 执行,在采样过程中,应防止样品污染。

#### 6.2 试样制备

用谷物粉碎机(5.4)粉碎,全部通过试验筛(5.6),混匀后室温保存备用。在试样制备和保存过程中,应防止污染。

### 7 试验步骤

#### 7.1 样品前处理

准确称量大米样品(6.2)0.2 g(精确到 0.000 1 g)于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 硝酸溶液(4.2.2)后,于振荡机上振荡 15 min,用高速离心机 12 000 r/min 离心 5 min,取上清液 1 mL,用一级水稀释 5 倍~10 倍备用,同时做试剂空白。

#### 7.2 仪器参考条件

7.2.1 优化仪器操作条件,使灵敏度、氧化物和双电荷化合物达到测定要求。电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件可参见附录 B。

7.2.2 测定参考条件:在调谐仪器达到测定要求后,编辑测定方法,选择各待测元素同位素及所选用的内标元素,依次将试剂空白、标准系列、样品溶液引入仪器进行测定。待测元素所选的同位素及内标元素可参见附录 C。

对没有合适消除干扰模式的仪器,可采用干扰校正方程对测定结果进行校正,仪器软件一般都含有干扰校正方程,铅、镉、砷同量异位素干扰校正方程可参见附录 D。

### 7.3 标准曲线的制作

将标准系列工作溶液分别注入电感耦合等离子质谱仪中,测定相应元素的信号响应值,以相应元素的浓度为横坐标,以相应元素与所选内标元素响应比值——离子每秒计数值比为纵坐标,绘制标准曲线。

### 7.4 试样溶液的测定

将试样溶液注入电感耦合等离子质谱仪中,得到相应的信号响应比值,根据标准曲线计算待测液中相应元素的浓度。

## 8 结果处理

试样中待测元素含量按照式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times n}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$X$  ——试样中待测元素含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

$c$  ——试样溶液中被测元素质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$c_0$  ——试样空白液中被测元素质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$V$  ——试样消化液定容体积,单位为毫升(mL);

$n$  ——试样稀释倍数;

$m$  ——试样称取质量或移取体积,单位为克或毫升(g 或 mL);

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,含量小于 1 mg/kg,结果保留两位有效数字;含量大于 1 mg/kg,结果保留三位有效数字。

## 9 精密度

样品中各元素含量大于 1 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%;小于等于 1 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%;小于等于 0.1 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

## 10 其他

大米样品以 0.2 g 定容体积至 50 mL 计算,本标准各元素的检出限、定量限及相关参数见表 1。

表 1 各元素的检出限

| 目标化合物 | 检出限<br>mg/kg | 定量限<br>mg/kg | 线性范围<br>$\mu\text{g/L}$ | 相关系数    |
|-------|--------------|--------------|-------------------------|---------|
| Mn    | 0.12         | 0.40         | 0~200                   | 1.000 0 |
| Cu    | 0.05         | 0.17         | 0~50                    | 1.000 0 |
| Zn    | 0.13         | 0.42         | 0~200                   | 1.000 0 |

表 1 (续)

| 目标化合物 | 检出限<br>mg/kg | 定量限<br>mg/kg | 线性范围<br>$\mu\text{g/L}$ | 相关系数    |
|-------|--------------|--------------|-------------------------|---------|
| Rb    | 0.050        | 0.17         | 0~200                   | 0.999 9 |
| Sr    | 0.025        | 0.083        | 0~10                    | 1.000 0 |
| Cd    | 0.001 3      | 0.004 3      | 0~10                    | 1.000 0 |
| Pb    | 0.025        | 0.083        | 0~10                    | 0.999 9 |

附 录 A  
(资料性附录)  
标准系列溶液质量浓度

A.1 7种元素的标准系列溶液质量浓度见表 A.1。

表 A.1 7种元素的标准系列溶液质量浓度

单位为微克每升

| 元素名称 | 标准系列质量浓度 |     |     |    |     |     |
|------|----------|-----|-----|----|-----|-----|
|      | N1       | N2  | N3  | N4 | N5  | N6  |
| Mn   | 0        | 10  | 25  | 50 | 100 | 200 |
| Cu   | 0        | 1   | 5   | 10 | 25  | 50  |
| Zn   | 0        | 10  | 25  | 50 | 100 | 200 |
| Rb   | 0        | 10  | 25  | 50 | 100 | 200 |
| Sr   | 0        | 0.1 | 0.5 | 1  | 5   | 10  |
| Cd   | 0        | 0.1 | 0.5 | 1  | 5   | 10  |
| Pb   | 0        | 0.1 | 0.5 | 1  | 5   | 10  |

A.2 由于不同仪器采用不同内径蠕动泵管在线加入内标,致使内标进入样品中的浓度不同,故配制内标使用液浓度时应考虑使内标元素在样液中的参考浓度为 0.025 mg/L~0.05 mg/L。

**附 录 B**  
(资料性附录)  
**样品测定参考条件**

**B.1** 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件见表 B.1。

**表 B.1 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件**

| 仪器参数    | 数值          | 仪器参数    | 数值           |
|---------|-------------|---------|--------------|
| 射频功率    | 1 500 W     | 雾化器/雾化室 | 高盐雾化器/同心雾化器  |
| 等离子体气流量 | 15.00 L/min | 采样锥/截取锥 | 镍锥           |
| 载气流量    | 1.18 L/min  | 采样深度    | 8 mm         |
| 辅助气流量   | 0.10 L/min  | 采集模式    | 跳峰(spectrum) |
| 氦气流量    | 4.5 mL/min  | 检测方式    | 自动           |
| 雾化室温度   | 2 °C        | 每峰测定点数  | 3            |
| 样品提升速率  | 0.3 r/s     | 重复次数    | 3            |
| 样品提升量   | 0.4 mL/min  |         |              |

**B.2** 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式见表 B.2。

**表 B.2 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式**

| 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 分析模式     |
|----|------|------|----------|
| 1  | 锰    | Mn   | 碰撞反应池    |
| 2  | 铜    | Cu   | 碰撞反应池    |
| 3  | 锌    | Zn   | 碰撞反应池    |
| 4  | 铷    | Rb   | 普通/碰撞反应池 |
| 5  | 锶    | Sr   | 普通/碰撞反应池 |
| 6  | 镉    | Cd   | 普通/碰撞反应池 |
| 7  | 铅    | Pb   | 普通/碰撞反应池 |



附 录 C  
(资料性附录)  
推荐同位素和内标元素

待测元素选择的同位素和内标元素见表 C.1。

表 C.1 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

| 元素名称 | 同位素         | 内标               |
|------|-------------|------------------|
| Mn   | 55          | $^{72}\text{Ge}$ |
| Cu   | 63,65       |                  |
| Zn   | 66          |                  |
| Rb   | 85          |                  |
| Sr   | 88          |                  |
| Cd   | 111,114     |                  |
| Pb   | 206,207,208 |                  |

## 附录 D

(资料性附录)

## 推荐采用的干扰校正方程

同量异位素干扰校正方程见表 D.1。

表 D.1 同量异位素干扰校正方程

| 同位素   | 推荐的校正方程  |
|---|--|
| $^{111}\text{Cd}$   | $[^{111}\text{Cd}] = [111] - 1.073 \times [108] + 0.763\ 976 \times [106]$ |
| $^{114}\text{Cd}$   | $[^{114}\text{Cd}] = [114] - 0.026\ 83 \times [118]$                       |
| $^{208}\text{Pb}$   | $[^{208}\text{Pb}] = [206] + [207] + [208]$                                |
| <p>注 1: <math>[X]</math> 为质量数 <math>X</math> 处的质谱信号强度——离子每秒计数值(CPS)。</p> <p>注 2: 对于同量异位素干扰能够通过仪器的碰撞/反应模式得以消除的情况下, 镉可不采用干扰校正方程。</p> <p>注 3: 质量数在 40~80 的低含量元素测定需采用碰撞/反应模式。</p> |  |