

电感耦合等离子体串联质谱测定婴幼儿谷类辅助食品中的重金属镉

蔡松韬¹, 谢华林², 黄建华^{3*}

1. 湖南工学院材料科学与工程学院, 湖南 衡阳 421002
2. 长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100
3. 湖南省中医药研究院中药研究所, 湖南 长沙 410013

摘要 婴幼儿谷类辅助食品是婴幼儿营养的重要能量来源,其主要原料为大米,而水稻极易从其生长的土壤和水中吸收重金属 Cd 积累到谷粒中,导致大米中 Cd 的残留浓度相对较高,从而对婴幼儿谷类辅助食品构成潜在威胁。提出了电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)测定婴幼儿谷类辅助食品中重金属 Cd 的新策略。样品经微波消解处理后,采用 ICP-MS/MS 进行测定。婴幼儿谷类辅助食品中 Cd 的测定所面临的质谱干扰主要来源于高浓度 Mo 所形成的 Mo 基多原子干扰离子(MoO^+ , MoN^+ , MoC^+)以及 Sn 所形成的同量异位素($^{112}\text{Sn}^+$, $^{114}\text{Sn}^+$, $^{116}\text{Sn}^+$)。针对这些干扰,在 MS/MS 模式下,分别采用 H_2 , NH_3/He 和 O_2 为反应气,考察不同 Cd 同位素的质谱干扰消除效果和分析灵敏度。结果表明,在 H_2 和 NH_3/He 反应模式下, H_2 和 NH_3 均能与 Mo 基干扰离子发生质量转移反应,而不与 Sn^+ 反应,可选择 $^{110}\text{Cd}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$ 和 $^{113}\text{Cd}^+$ 进行测定,但 H_2 与 Mo 基干扰离子反应速度较慢,难以彻底消除高浓度 Mo 基质中对 Cd 的质谱干扰;在 O_2 反应模式下,所有干扰离子均能与 O_2 发生质量转移反应,虽然获得的分析灵敏度略低于 NH_3/He 反应模式,但背景等效浓度(BEC)明显比 NH_3/He 反应模式低。确定了以 O_2 为反应气消除干扰测定 Cd 的最优分析方案。利用标准参考物质评价了方法的准确性,采用国标法(GB5009.268—2016)进行对比分析验证了方法的可靠性。结果表明,Cd 的 LOD 为 $2.03\sim 13.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,标准参考物质的测定值与认定值基本一致,在 95% 的置信水平,对比分析结果之间无显著性差异。方法的灵敏度高,结果准确可靠,适用于大批量婴幼儿谷类辅助食品中重金属 Cd 的高通量测定。

关键词 谷类辅助食品; 婴幼儿; 电感耦合等离子体串联质谱; Cd; 反应模式

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)09-2818-06

引言

婴幼儿谷类辅助食品是婴幼儿营养的重要能量来源^[1]。食品中的 Cd 残留会损害呼吸系统,对肝或肾脏造成积蓄性危害,并会引起骨质疏松和软化,国际癌症研究机构(IARC)将 Cd 确定为一类致癌物^[2]。为此,欧盟对婴幼儿谷类辅助食品中 Cd 残留制定了 $0.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的限量标准。婴幼儿谷类辅助食品的主要原料为大米,而水稻极易从其生长的土壤和水中吸收重金属 Cd 积累到谷粒中,导致大米中 Cd 的残留浓度相对较高^[3]。最近,香港消委会抽取 17 款婴幼儿谷类辅助食品进行检测发现,包括多个国际名牌在内的近八成样

本检出了重金属 Cd。基于我国 GB 10769—2010《食品安全国家标准婴幼儿谷类辅助食品》中并没有对 Cd 的最高残留规定限量标准,国家卫生健康委员会和国家市场监督管理总局首次对婴幼儿谷类辅助食品中 Cd 的残留制定了 $0.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的临时限量标准。因此,建立精准可靠测定婴幼儿谷类辅助食品中 Cd 含量的分析方法具有重要且紧迫的现实意义。

目前,国内外对食品中 Cd 的残留进行了大量研究^[4-6],但即使采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)所面临的干扰仍然是影响准确测定 Cd 的难题。在 Mo 基质中,Cd 的所有同位素均会受到 Mo 基离子干扰,甚至采用高分辨率的扇形磁场(SF)ICP-MS 也无法消除^[7]。通过沉淀和固相萃取分离

收稿日期: 2022-03-20, 修订日期: 2022-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400), 湖南省教育厅科研项目(20C0569), 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科(湘教通[2018]469号), 湖南省应用特色学科开放基金项目(KFB20007)资助

作者简介: 蔡松韬, 1989 年生, 湖南工学院材料科学与工程学院讲师 e-mail: cst127254@126.com

* 通讯作者 e-mail: jhhuang85@163.com

基质是 ICP-MS 测定复杂基体中痕量 Cd 的重要手段^[8],但耗时的化学分离过程增加了样品污染和分析物损失的风险。碰撞反应池(CRC)为 ICP-MS 提供了消除干扰的通用方法,但碰撞模式无法消除同量异位素的干扰,而反应历程不可预知导致反应副产物离子的形成会影响分析结果的准确性和稳定性,为更好地控制反应过程,传统的四极杆 ICP-MS(ICP-QMS)通常采用反应活性较弱的 H₂ 为反应气通过原位质量法消除干扰^[9]。

电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)利用增设CRC的第一四极杆质量过滤器(Q₁),仅允许指定质荷比(m/z)的离子进入CRC,极大地提高了CRC中的选择性反应,通过第二四极杆质量过滤器(Q₂)选择高丰度无干扰的目标 m/z 离子(分析元素产物离子)进入检测器,为复杂基质样品中痕量以及超痕量元素的测定提供了强有力工具^[10-12]。本研究采用微波消解处理婴幼儿谷类辅助食品,利用 ICP-MS/MS 测定其中的重金属元素 Cd 的含量,基于 MS/MS 模式下选择性反应的化学分离功能,分别以 H₂, NH₃/He(V/V=1/9, He 为缓冲气)、O₂ 为反应气,对比分析质谱干扰的消除效果,旨在为婴幼儿谷类辅助食品中重金属 Cd 的精准测定提供高通量分析方法。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

1 000 mg · L⁻¹ 的 Mo, Sn 和 Cd 单元素标准溶液, 10 mg · L⁻¹ 的 Rh 内标溶液, 65% (w/w) 的超纯硝酸, 30% (w/w) 的超纯双氧水, 德国 Merck; 标准参考物质米粉 (SRM 1568b), 美国国家标准与技术研究院, 辽宁大米 (GBW10043)、四川大米 (GBW10044)、湖南大米 (GBW10045), 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所; 6 种婴幼儿谷类辅助食品购自于大型生活超市。硝酸采用亚沸蒸馏进一步提纯, 超纯水为 Milli-Q 超纯水机制得。

1.2 仪器和设备

Agilent 8800 ICP-MS/MS 仪, 美国 Agilent 公司。MARs 5 微波消解系统, 美国 CEM 公司。Milli-Q 超纯水机, 美国 Millipore 公司。ICP-MS/MS 工作参数和操作条件为: RF 功率, 1 550 W; 采样深度, 8 mm; 载气流量, 1.08 L · min⁻¹; 辅助气流量, 1.80 L · min⁻¹; 积分时间, 1 s; 重复测定次数, 3; 反应气, H₂, NH₃/He, O₂; H₂ 流量, 7.0 mL · min⁻¹; NH₃/He 流量, 5.0 mL · min⁻¹; O₂ 流量, 0.4 mL · min⁻¹。

1.3 样品预处理

将婴幼儿谷类辅助食品于 105 °C 温度下烘干至恒重。准确称取约 0.25 g (精确到 0.000 1 g) 烘干样品于微波消解罐中, 加超纯水润湿后依次加入 65% (w/w) 的硝酸 4 mL 和 30% (w/w) 的双氧水 2 mL, 敞口静置 20 min 后进行微波消解: (1) 5 min 斜坡升温 120 °C; (2) 3 min 斜坡升温 150 °C; (3) 5 min 斜坡升温 190 °C, 保持 15 min; 所有步骤的消解功率均为 1 600 W。消解结束后自然冷却至室温, 转移至 25 mL 容量瓶中定容。采用相同的过程制备空白溶液。

1.4 方法

配制 0.0, 0.1, 0.5, 2.0 和 10 μg · L⁻¹ 的 Cd 系列标准溶液和 1 mg · L⁻¹ 的 Rh 内标溶液, 使用“T”型内标混合接头将 Rh 内标溶液与分析溶液在线混合, 对标准溶液、样品溶液和空白溶液进行测定。利用 ICP-MS/MS 自带的 MassHunter 软件绘制校准曲线, 进行线性验证。利用校准曲线计算样品中 Cd 的含量。

2 结果与讨论

2.1 反应气的选择

Cd 有 8 种稳定的天然同位素, 其中¹⁰⁶Cd 和¹⁰⁸Cd 的丰度低(均小于 2%)不宜采用, 本文选择 Cd 的其余 6 种同位素为分析同位素。在婴幼儿谷类辅助食品样品中, Mo 在高温等离子体中形成的 MoO⁺, MoN⁺, MoC⁺ 会对¹¹⁰Cd⁺, ¹¹¹Cd⁺, ¹¹²Cd⁺, ¹¹³Cd⁺, ¹¹⁴Cd⁺, ¹¹⁶Cd⁺ 的测定形成干扰, 同时, ¹¹⁰Pd⁺, ¹¹²Sn⁺, ¹¹³In⁺, ¹¹⁴Sn⁺, ¹¹⁶Sn⁺ 会对¹¹⁰Cd⁺, ¹¹²Cd⁺, ¹¹³Cd⁺, ¹¹⁴Cd⁺, ¹¹⁶Cd⁺ 的测定形成同量异位素干扰。通常情况下, 在谷类食物中 Sn 的含量与 Cd 相当, Mo 含量远高于 Cd, 而 Pd 和 In 的含量远低于 Cd, 因此, Sn 和 Mo 所形成的干扰会影响 Cd 的精准测定, 而 Pd 和 In 所形成的干扰可以忽略。NH₃/He 和 O₂ 作为消除干扰最通用和最有效的两种反应气体, 在 ICP-MS/MS 分析中得到了广泛应用, 而 H₂ 在 ICP-QMS 是使用频率较高的反应气, 由于 NH₃/He 和 O₂ 拥有强大的去除干扰功能, 在 ICP-MS/MS 分析中使用 H₂ 作为反应气消除质谱干扰已逐渐减少。本文采用 100 μg · L⁻¹ 的 Mo 和 1 μg · L⁻¹ 的 Sn 混合标准溶液中加入 1 μg · L⁻¹ 的 Cd 标准溶液, 在 MS/MS 模式下, 分别采用 H₂, NH₃/He 和 O₂ 为反应气, 利用原位质量法消除干扰, 考察¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd, ¹¹⁶Cd 的背景等效浓度(BEC), 结果见表 1。

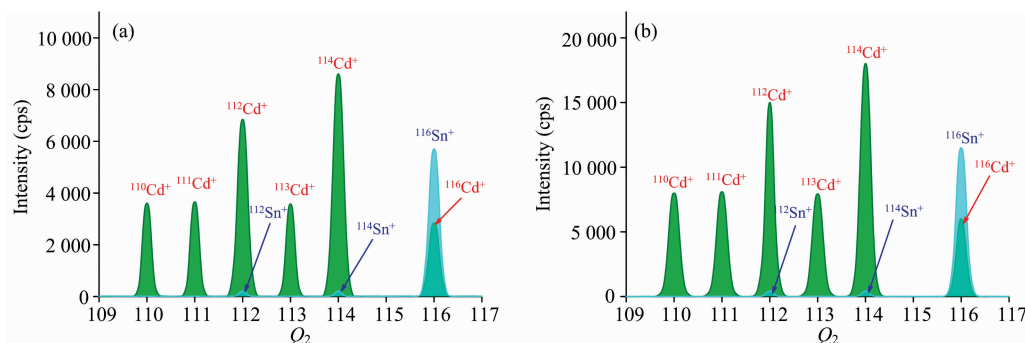
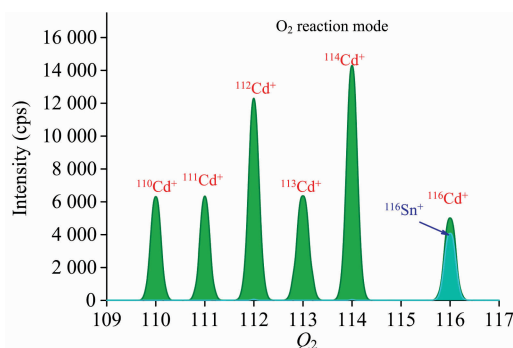
从表 1 可以看出, 采用 H₂ 反应气时 6 个 Cd 同位素的 BEC 最大, 采用 O₂ 反应气的 BEC 最小。通过对混合标准溶液进行质谱扫描发现, MoO⁺, MoN⁺ 和 MoC⁺ 能与 H₂, NH₃/He 和 O₂ 发生质量转移反应, 而 Sn⁺ 不与 H₂ 和 NH₃/He 发生质量转移反应(见图 1)。虽然¹¹²Sn 和¹¹⁴Sn 的丰度均小于 1%, 但仍然对¹¹²Cd 和¹¹⁴Cd 的测定造成了轻微干扰, 而高丰度¹¹⁶Sn 严重干扰¹¹⁶Cd 的测定。因此, 采用 H₂ 和 NH₃/He 为反应气, 均可选择¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹³Cd 为分析同位素消除干扰。由于 H₂ 仅能与 Ar 基离子快速反应, 与其他干扰离子反应速度较慢, 对于高浓度 Mo 基质中 Cd 的测定难以彻底消除干扰。

在 O₂ 反应模式下, Sn⁺ 与 O₂ 的反应虽然是吸热过程 ($\Delta H_r > 0$), 但在八极杆偏置负电压的作用下, 所产生的质心碰撞能会促进 Sn⁺ 与 O₂ 反应, 使 Sn⁺ 发生质量转移生成 SnO⁺, 从而消除¹¹²Sn 对¹¹²Cd, ¹¹⁴Sn 对¹¹⁴Cd 的干扰, 减轻¹¹⁶Sn 对¹¹⁶Cd 的干扰(见图 2)。虽然在 O₂ 反应模式下, 6 个 Cd 同位素获得的分析灵敏度略低于 NH₃/He 反应模式, 但 BEC 明显比 NH₃/He 反应模式低。因此, 本实验选择 O₂ 反应气消除质谱干扰。

表 1 不同反应气下 Cd 的背景等效浓度 (BEC)

Table 1 Background equivalent concentration (BEC) obtained for Cd by using different reaction gases

Isotope	Abundance /%	Mode	Interfering ion	Production	BEC/(ng · L ⁻¹)		
					H ₂	NH ₃ /He	O ₂
¹¹⁰ Cd	12.49	On-mass	⁹⁸ Mo ¹² C ⁺ , ⁹⁷ Mo ¹³ C ⁺ , ⁹⁶ Mo ¹⁴ N ⁺ , ⁹⁴ Mo ¹⁶ O ⁺	¹¹⁰ Cd ⁺	36.5	15.8	7.52
¹¹¹ Cd	12.80	On-mass	⁹⁸ Mo ¹³ C ⁺ , ⁹⁶ Mo ¹⁴ N ⁺ , ⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺	¹¹¹ Cd ⁺	30.9	9.70	3.06
¹¹² Cd	24.13	On-mass	¹⁰⁰ Mo ¹² C ⁺ , ⁹⁸ Mo ¹⁴ N ⁺ , ⁹⁶ Mo ¹⁶ O ⁺ , ¹¹² Sn ⁺	¹¹² Cd ⁺	51.5	23.6	15.1
¹¹³ Cd	12.22	On-mass	¹⁰⁰ Mo ¹³ C ⁺ , ⁹⁷ Mo ¹⁶ O ⁺	¹¹³ Cd ⁺	40.3	11.7	6.03
¹¹⁴ Cd	28.73	On-mass	¹⁰⁰ Mo ¹⁴ N ⁺ , ⁹⁸ Mo ¹⁶ O ⁺ , ¹¹⁴ Sn ⁺	¹¹⁴ Cd ⁺	55.2	31.4	18.9
¹¹⁶ Cd	7.49	On-mass	¹⁰⁰ Mo ¹⁶ O ⁺ , ¹¹⁶ Sn ⁺	¹¹⁶ Cd ⁺	162	53.0	26.4

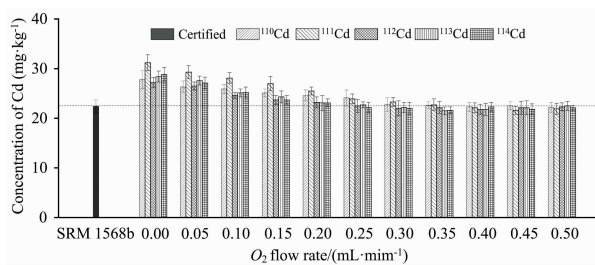
图 1 (a) H₂ 反应模式和 (b) NH₃/He 反应模式下混合标准溶液 (100 μg · L⁻¹ Mo + 1 μg · L⁻¹ Sn + 1 μg · L⁻¹ Cd) 的峰形图Fig. 1 The mass spectrometry peaks of mixed standard solution (100 μg · L⁻¹ Mo + 1 μg · L⁻¹ Sn + 1 μg · L⁻¹ Cd) in (a) H₂ reaction mode and (b) NH₃/He reaction mode图 2 O₂ 反应模式下混合标准溶液 (100 μg · L⁻¹ Mo + 1 μg · L⁻¹ Sn + 1 μg · L⁻¹ Cd) 的峰形图Fig. 2 The mass spectrometry peaks of mixed standard solution (100 μg · L⁻¹ Mo + 1 μg · L⁻¹ Sn + 1 μg · L⁻¹ Cd) in O₂ reaction mode

2.2 反应气流量的优化

在 MS/MS 模式下, 采用国际标准参考物质米粉 (SRM 1568b) 对反应气 O₂ 流量进行了优化。考察了不同 O₂ 流量下, 选择 ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd 为分析同位素对 SRM 1568b 中 Cd 测定结果的影响, 结果见图 3。

可以看出, 随着 O₂ 流量的增加, 5 个 Cd 同位素的测定结果变小并逐渐接近 SRM 1568b 的认定值, 表明干扰逐渐被消除。当 O₂ 流量达到 0.25 mL · min⁻¹ 时, ¹¹²Cd 和 ¹¹⁴Cd 的测定值与 SRM 1568b 的认定值基本一致, 但 ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹³Cd 的测定结果仍然偏大; 当 O₂ 流量达到 0.4 mL · min⁻¹

时, 5 个 Cd 同位素的测定值均与 SRM 1568b 的认定值一致, 继续增大 O₂ 流量, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd 的测定值基本不再发生变化。因此, 本实验选择 O₂ 流量为 0.4 mL · min⁻¹。

图 3 O₂ 流量对测定标准参考物质 SRM 1568b 中 Cd 的影响
Fig. 3 Effect of O₂ flow rate on the determination of Cd in standard reference material SRM 1568b

2.3 内标元素的选择

内标法不仅能校正基体效应, 而且能校正仪器的信号漂移^[13]。In 有 2 个稳定的同位素 ¹¹³In 和 ¹¹⁵In, 高丰度 ¹¹⁵In 由于与 Cd 同位素的质量和电离电位接近, 通常被选择为 Cd 的内标元素, 但 ¹¹³In 会对本实验中分析同位素 ¹¹³Cd 产生干扰。Rh 存在稳定的唯一同位素 ¹⁰³Rh, 其质量和电离电位与 Cd 接近, 在 O₂ 反应模式下, ¹⁰³Rh⁺ 与 O₂ 的反应为吸热过程, 虽然有少量 ¹⁰³Rh ¹⁶O⁺ 生成, 但通过对 1 μg · L⁻¹ 的 Rh 标准溶液质谱扫描图谱可以看出, 近 80% 的 ¹⁰³Rh⁺ 没发生质量转移反应。因此, 本实验选择 ¹⁰³Rh⁺ 为内标监测离子来校正质

谱响应信号的变化。

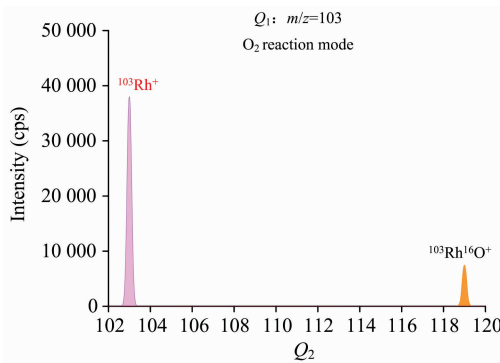


图 4 在 O₂ 反应模式下 1 μg · L⁻¹ 的 Rh 标准溶液质谱图

Fig. 4 The mass spectrum of 1 μg · L⁻¹ Rh standard solution in O₂ reaction mode

2.4 线性关系与检出限

在优化的 ICP-MS/MS 条件下，按实验方法对 Cd 系列标准溶液进行测定，以 Cd 相对信号强度(分析元素 Cd 与内标元素 Rh 的信号强度比值)所对应的浓度自动进行线性回归，建立 Cd 同位素的校准曲线。采用所建立的方法对空白溶液连续测定 10 次，计算 Cd 同位素的标准偏差，以 3 倍标准偏差所对应的浓度为仪器的检出限(LOD)。从表 2 可以看

出，Cd 同位素在各自的线性范围内具有良好的线性关系，线性相关系数≥0.999 8。Cd 的 LOD 为 2.03~13.4 ng · L⁻¹，其中¹¹¹Cd 的 LOD 最低。因此，本实验选择¹¹¹Cd 为分析同位素用于方法的准确性评价和样品分析。

表 2 Cd 同位素的线性关系和检出限(LOD)

Table 2 Linear relationship and limits of detection (LODs) for Cd isotopes

Isotope	Linear range / (μg · L ⁻¹)	Correlation coefficient (R)	LOD / (ng · L ⁻¹)
¹¹⁰ Cd	0.012~10	1.000 0	5.16
¹¹¹ Cd	0.004~10	0.999 9	2.03
¹¹² Cd	0.016~10	0.999 8	11.8
¹¹³ Cd	0.008~10	1.000 0	4.70
¹¹⁴ Cd	0.020~10	0.999 9	13.4

2.5 方法的准确性评价

采用本方法和国标法(GB5009.268—2016)对 4 个标准参考物质进行对比分析，每个样品重复测定 6 次，选择 t 检验法对两种分析方法的测定结果进行统计学分析。通过表 3 可以看出，本方法的测定值与标准参考物质的认定值基本一致。统计分析表明，在 95% 的置信水平，本方法与国标法的测定结果无显著性差异(p>0.05)，验证了本方法准确可靠。

表 3 标准参考物质的分析结果(n=6)

Table 3 Analysis results of standard reference material (n=6)

Standard reference material	Certified / (μg · kg ⁻¹)	Found/(μg · kg ⁻¹)		t test
		This method	GB5009.268—2016	
Rice flour (SRM 1566a)	22.4±1.3	22.1±1.0	22.7±1.6	p=0.23
Liaoning rice (GBW10043)	12.0±3.0	11.6±0.7	11.8±1.2	p=0.37
Sichuan rice (GBW10044)	18.0±2.0	18.4±0.6	18.7±0.8	p=0.24
Hunan rice (GBW10045)	190±20	186±11.3	193±14.1	p=0.18

2.6 实际样品分析

应用本方法对 6 种婴幼儿谷类辅助食品中的重金属 Cd 含量进行测定，并采用国标法(GB5009.268—2016)进行验证，每个样品重复测定 6 次。从表 4 可以看出，本方法与国标法的测定结果一致，所选 6 种国内外婴幼儿谷类辅助食品

中均检出了重金属 Cd，但含量不仅低于我国制定的 0.06 mg · kg⁻¹ 临时限量标准，也低于欧盟制定的 0.04 mg · kg⁻¹ 限量标准，通过食用这 6 种婴幼儿谷类辅助食品所摄入的重金属 Cd 不具有潜在的健康风险。

表 4 婴幼儿谷类辅助食品中 Cd 含量的分析结果(n=6)

Table 4 Analysis results of Cd content in cereal food for infants (n=6)

Sample	Origin	This method		GB5009.268—2016	
		Found/(μg · kg ⁻¹)	RSD/%	Found/(μg · kg ⁻¹)	RSD/%
Millet flour for infants	Jiangxi	7.26±0.31	4.3	7.19±0.36	5.0
Organic millet flour for infants	Sichuan	5.12±0.19	3.7	5.20±0.23	4.4
Millet flour for infants	Shanxi	3.38±0.10	3.0	3.31±0.12	3.6
Rice flour for infants	Shanghai	6.05±0.21	3.5	5.97±0.18	3.0
Chicken mushroom porridge	Japan	2.43±0.06	2.5	2.48±0.11	4.4
Salmon corn porridge	Japan	2.08±0.07	3.4	2.03±0.08	3.9

3 结 论

建立了利用 ICP-MS/MS 的 O_2 反应模式消除干扰测定婴幼儿谷类辅助食品中重金属 Cd 的新方法。在 MS/MS 模式下, 对比采用 H_2 , NH_3/He 和 O_2 为反应气消除质谱干扰

的效果, 确定了利用 O_2 反应气消除质谱干扰。Cd 的 LOD 为 $2.03 \sim 13.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 选择 ^{111}Cd 为分析同位素获得的 LOD 最低。所建立的方法具有操作简单、分析速度快、结果准确可靠的优势, 为婴幼儿谷类辅助食品中重金属 Cd 的控制与高通量检测提供了技术支持。

References

- [1] Khaneghah A M, Farhadi A, Nematollahi A, et al. Trends Food Sci. Tech., 2020, 102: 193.
- [2] Ye X, Ma Y, Sun B. J. Environ. Sci., 2012, 24(9): 1647.
- [3] HAN Juan-ying, ZHANG Ning, SHU Xiao-li, et al(韩娟英, 张 宁, 舒小丽, 等). China Rice (中国稻米), 2018, 24(3): 44.
- [4] Salazar M J, Hebel R J, Nieto G L, et al. J. Hazard. Mater., 2012, 233-234: 244.
- [5] Dasbasi T, Sacmaci S, Ulgen A, et al. Food Chem., 2015, 174: 591.
- [6] Wang X, Zhang C, Qiu B, et al. Chemosphere, 2017, 168: 699.
- [7] Cheng Z, Zheng Y, Mortlock R, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2004, 379: 512.
- [8] Zheng F, Hu B. Talanta, 2011, 85(2): 1166.
- [9] Salazar R F S, Guerra M B B, Pereira-Filho E R, et al. Talanta, 2011, 86: 241.
- [10] LIU Hong-wei, FU Liang(刘宏伟, 符 靓). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41(10): 3021.
- [11] Zhu Y, Ariga T, Nakano K, et al. At. Spectrosc., 2022, 43(6): 299.
- [12] Fu L, Huang G, Hu Y, et al. Anal. Chem., 2022, 94: 3035.
- [13] Bolea-Fernandez E, Rua-Ibarz A, Resano M, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2021, 36: 1135.

Analysis of Heavy Metal Cd in Cereal-Based Complementary Foods for Infants and Young Children by Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry (ICP-MS/MS)

CAI Song-tao¹, XIE Hua-lin², HUANG Jian-hua^{3*}

1. College of Materials Science and Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China

3. Institute of Chinese Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410013, China

Abstract Cereal-based complementary food for infants and young children is an important energy source for infants and young children nutrition. The main raw material for the cereal-based complementary food is rice. While, rice can easily absorb heavy metal Cd from the soil and water in growing process, result in a relatively high residual concentration of Cd in rice, and posing a potential threat. In this paper, a new strategy for determination of heavy metal Cd in cereal-based complementary food for infants and young children by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was proposed. The sample was directly determined by ICP-MS/MS after microwave digestion. The main spectral interferences in the determination process were Mo based polyatomic interference ions (MoO^+ , MoN^+ , MoC^+) formed by high concentration Mo, and isobar ($^{112}\text{Sn}^+$, $^{114}\text{Sn}^+$, $^{116}\text{Sn}^+$) formed by Sn. In order to eliminate these interferences, in the MS/MS mode, using H_2 , NH_3/He , and O_2 as reaction gas, the interference elimination effect and analysis sensitivity of different Cd isotopes were investigated. The results show that in the H_2 and NH_3/He reaction mode, both H_2 and NH_3 can undergo mass shift reaction with Mo-based interfering ions, but cannot react with Sn^+ . $^{110}\text{Cd}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{113}\text{Cd}^+$ can be selected for determination. However, the reaction speed of H_2 and Mo-based interfering ions is slow, and it is difficult to completely eliminate the mass spectral interference of Cd in high-concentration Mo-based matrix. In the O_2 reaction mode, all interfering ions can undergo mass shift reaction with O_2 . Although the analytical sensitivity obtained is slightly lower than that in the NH_3/He reaction mode, the background equivalent concentration (BEC) is significantly lower than that in the NH_3/He reaction mode. The optimal analysis scheme for eliminating the interference in the determination of Cd with O_2 as the reaction gas was determined. The accuracy of the method was evaluated by using standard reference materials, and the reliability of the method was verified by comparative analysis with the national standard method

(GB5009.268—2016). The results showed that the LOD of Cd is $2.03\sim 13.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and the measured value of the standard reference materials is basically the same as the certified value. At the 95% confidence level, there is no significant difference between the comparative analysis results. The method has high sensitivity, accurate and reliable results, and is suitable for the high-throughput determination of heavy metal Cd in large quantities of cereal-based complementary food for infants and young children.

Keywords Cereal-based complementary foods; Infants and young children; Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry; Cd; Reaction mode

(Received Mar. 20, 2022; accepted May 31, 2022)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

《光谱学与光谱分析》期刊社