

ICP-MS 分析国际比对样品中无机元素含量

高健会¹, 赵良娟¹, 葛宝坤¹, 刘 旻¹, 逯 海², 韦 超²

(1. 天津出入境检验检疫局, 天津 300456; 2. 国家标准物质研究中心, 北京 100013)

摘要: 本试验应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)参加了英国食品分析水平评估计划(FAPAS)组织的国际测试活动, 即 FAPAS0758 和 FAPAS0761 样品中的无机元素分析。反馈的统计结果显示两份样品共 7 个元素含量的 Z 值在 0.0~1.3 之间, 结果均令人满意。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 食品分析水平评估计划(FAPAS); 食品; 无机元素

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2006)04-246-03

Determination of Inorganic-element Contents in the International Proficiency Test Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

GAO Jian-hui¹, ZHAO Liang-juan¹, GE Bao-kun¹, LIU Yang¹, LU Hai², WEI Chao²

(1. Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300456, China;

2. National Research Center for CRMS, Beijing 100013, China)

Abstract: The report participated in two international proficiency testings conducted by FAPAS, i. e. FAPAS0758 and FAPAS0761. The feedback statistics showed that Z -score of the seven elements in two samples were all between 0.0 and 1.3. The result was satisfied.

Key words: ICP-MS; FAPAS; food; inorganic elements

随着无机质谱的发展, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术的应用日益增多^[1-6], 但是目前国内对于能力验证的具体应用报道较少。食品分析水平评估计划(FAPAS)隶属英国中央科学实验室(Central Science Laboratory, CSL), 是英国政府食品和乡村事务部(Department for Environment Food and Rural Affairs, DEFRA)的一个执行机构。CSL 自 1990 年开始已站在国际水平测试服务的最前沿。FAPAS0758 样品是分析番茄酱中 Sn、Fe 的含量, FAPAS0761 是分析奶粉中 Al、As、Pb、Cd、Hg 的含量。两次测

试的反馈结果分别于 2005 年 10 月及 2006 年 1 月收到。

本试验参照文献[6], 应用密闭高压罐消化样品, 用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测量, 两轮测试中的实验室编码分别为 016 及 067。反馈的统计结果显示, 7 个元素含量的 Z 值在 0.0~1.3 之间, 结果较为满意。目前国内能力验证和比对测试活动中, 普遍采用的是稳健(Robust)统计技术来处理各参试者的结果, 即采用 Z 值(Z -Score)来评定参加者检测能力, $Z = (X - \bar{X}) / \sigma$ 用以确定某数据 X 与参加比对

的全部数据样本均值 $\bar{X}$ 的偏离程度(σ 为样本的总体标准偏差), Z 绝对值越小与均值越接近,准确度越好, Z 值一般要求在 2 以内,2~3 之间为可疑数据,应找到偏差大的原因,以便以后分析数据准确,大于 3 的为离群值数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7500 ICP-MS;美国安捷伦公司产品;恒温烘箱:天津天宇实验仪器公司产品;密闭压力消化罐:沈阳森华理化仪器研究所产品;Hamilton 精密微量移液器;多元素标准溶液、调谐溶液及内标元素溶液,美国安捷伦公司产品;硝酸、过氧化氢、MOS 级,天津化学试剂三厂产品;Milli-Q 去离子水:由 Milli-Q plus 纯水机制备。

1.2 分析方法

1.2.1 样品溶液的制备 干净的 PTFE 密封罐中加入 1.00 g 样品,加 4 mL 硝酸及 2 mL 过氧化氢,室温放置过夜,密封后置于恒温烘箱中加热到 160 ℃,约 3~4 h,(过夜)冷却后小心打开 PTFE 罐,加入 10 mL 去离子水,将样品液转移到干净的 PET 瓶中,定量稀释至 50 g。

1.2.2 标准溶液的制备 用 Hamilton 移液器取标准溶液,以 5%硝酸配制 0、10、20、50 ng/mL 的标准溶液(Al、As、Pb、Cd、Hg)及 0、1、2、5 μg/mL 的标准溶液(Sn、Fe)。

1.2.3 仪器的工作参数 Babington 型高盐雾化器,Piltier 半导体控温(2 ℃)石英双通道雾化室,2.5 mm 内径石英一体化炬管,1.0/0.4 mm 镍采样/截取锥,发射功率 1 350 W,采样深度 7.5 mm,等离子体气 14.85 L/min,载气 1.1 L/min,氧化物 0.5%,双电荷 2%。

1.2.4 测定方法 定量分析方法采用内标法,内标元素选 Sc、Ge、In、Bi,仪器点火稳定 20 min 后用 10 ng/mL 的调谐溶液调整仪器各指标,使仪器灵敏度、分辨率和氧化物、双电荷离子等相关参数指标达到测定要求,再以 100 ng/mL 的调谐溶液调节 P/A 因子;按照仪器操作说明编辑方法,将试剂空白、标准系列、样品溶液、质控样品依次引入仪器,由计算机采集数据、绘制标准曲线、计算回归方程、工作站自动计算出试液的测定结果;再按照 $X=C\times V/m$ 人工计算出样品中各元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 反馈结果列表

表 1 FAPAS0758 及 0761 水平测试活动的统计结果

Table 1	Statistics table of FAPAS0758 and 0761						
	Al	As	Cd	Pb	Hg	Sn	Fe
中位值	1 143	53.6	46.2	104	49.8	162	85.7
满意数	35	59	113	92	90	23	31
参加总数	70	92	124	121	105	34	34
满意率%	50	64	91	76	86	68	91
本室均值	1 340	69	47	110	50	166.45	81.45
本室 Z 值	1.1	1.3	0.1	0.3	0.0	0.4	-0.6

注:1) Al、As、Pb、Cd、Hg 单位为 μg/kg; Sn、Fe 单位为 mg/kg;
2) 满意数是指|Z|值<2 的实验室结果数;
3) 本室均值是测试 10 次结果的平均值。

2.2 讨论

参加两轮水平测试活动的实验室,采用的仪器有原子吸收光谱(AAS)、等离子体光谱(ICP-OES)、等离子体质谱(ICP-MS)等,样品处理方法有干法、湿法、微波助消化、高压消化等,从表 1 中的满意率指标可以看出 Al、As、Sn 含量较难准确测定。

2.2.1 质控样品的选择 水平测试活动是要求准确度、精密度高的试验,要选择合适的质控样品进行监控。试验选择了标准物质 SRM1549 脱脂奶粉、SRM 1566b 贻贝粉,控制各元素的回收率在 80%~120%以内。

2.2.2 样品处理方法的选择 在实验室条件允许的情况下,一般选择密闭消化系统,即密闭高压消化(HPA)和微波助消化(MAD)。而传统干法或湿法消化造成部分元素损失或污染的机会较大,一般不予考虑。MAD 对取样量有较严格限制,一般小于 0.5 g,而且通常情况下需进行赶酸处理才能上机进样,Hg 元素测定有时分析结果的偏差较大,测试中未见优势。HPA 能避免上述缺点,适于高通量样品的多元素同时分析。另外,本试验在采用干法灰化(样品炭化后置于马弗炉中 500 ℃ 4~8 h 灰化)处理奶粉样品的结果为 Al=1 400、As=56、Cd=26、Pb=100、Hg=0,可以看出在同时测定多元素时不宜采用干法灰化,Cd、Hg 含量明显偏低。而采用密闭高压消化样品可以用于多元素同时测定,分

析快速准确,回收率高,试剂消耗很少,对 Cd、Hg 等易挥发元素尤其适用。番茄酱中 Sn 的含量难测定的原因主要是样品处理技术问题,传统湿法处理易造成 Sn 的难溶解。

2.2.3 ICP-MS 的优化 ICP-MS 是目前无机元素分析的最佳技术。在测定前要进行优化,包括开机前进样系统的清洁处理,各参数的优化设置;开机时仪器稳定状态的控制,避免高盐样品的进样,选择无干扰或干扰少的元素同位素监测,进行内标校正,采用经典的干扰校对方程等。

本试验中各元素采用的测量质量数分别为²⁷Al、⁷⁵As、²⁰⁸Pb、¹¹¹Cd、²⁰²Hg、¹¹⁸Sn、⁵⁷Fe,而且 As 采用了美国环保署 USA EPA200.8 方法推荐的干扰校对方程即 $As = {}^{75}As \times 1 - {}^{77}Se \times 3.127 + {}^{82}Se \times 2.548 - 505$;而 Cd 采用¹¹¹Cd,并未采用推荐的校对方程($Cd = {}^{114}Cd \times 1 - {}^{118}Sn \times 0.231$);Pb 未采用推荐的校对方程($Pb = {}^{206}Pb + {}^{207}Pb + {}^{208}Pb$)。考虑是否采用校对方程,要看样品中是否存在对待测元素的干扰。采用¹¹⁴Cd 校对方程是在 Sn 含量较高时,因为 Sn 存在同位素¹¹¹Sn,而本次奶粉中 Sn 含量低至约 1 μg/kg,对 Cd 结果不构成干扰。As 测定值偏差是由于样品测试中 ArCl 干扰,可考虑采用碰撞反应池技术或高分辨质谱加以消除。Al 含量偏差较大的原因是测试过程空白较难控制。

2.2.4 测试数据的统计处理 各元素的分析结果是在活动限定时间内重复测定 5~10 次数据的平均值,一般控制各元素的 RSD 小于 10%,从而保证结果的统计质量。

3 结 论

本试验采用密闭高压消化法处理样品,以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时分析测定奶粉,番茄酱等食品中的多种元素,分析简便快速,数据准确可靠。

在保证样品能够完全分解的前提下,尽量采用高纯度试剂并减少使用量,在操作全过程中注意避免污染,可以提高分析质量。

参考文献:

- [1] K. E. 贾维斯著,尹 明,李 冰译. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京:原子能出版社,1997.
- [2] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3] USA EPA method 200.8, Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry,1994 .
- [4] Sun D H. Waters J K, Mawhinney T P. Determination of Thirteen Common Elements in Food Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Comparison of Five Digestion Methods [J]. Journal of AOAC International, 2000,83(5): 1 218-1 224.
- [5] Robert Thomas, A Beginner's Guide to ICP-MS, <http://www.spectroscopyonline.com/tutorial>.
- [6] 高健会,葛宝坤,黄国明,等. 密闭压力消化 ICP-MS 同时测定食品中多种元素的方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2004,14(3):348-350.