

同位素稀释质谱法测定 奶粉标准物质中钾

张艳娟 赵墨田
(国家标准物质研究中心)

[摘要]本文叙述了用 IDMS 法测定奶粉标准物质中钾含量的方法,本方法测得值与原定值结果相符。

关键词:奶粉 同位素稀释质谱 钾

同位素稀释质谱法(IDMS)是借助于同位素丰度质谱测定的高精度和准确的化学计量,通过计算得出被分析试样中未知元素的含量。它具有灵敏度高,准确度高,不要严格分离等优点,曾被原美国国家标准局确认为“绝对”分析方法^[1,2,3]。奶粉是人们特别是婴幼儿的主要食品之一,奶粉中所含各种无机元素的测定,对营养学、医学等方面的研究有重要意义。本工作用 IDMS 法测定了奶粉标准物质中钾的含量。提供的数据与奶粉标准物质中钾含量的定值结果相符。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

(1)仪器:Finnigan MAT261 热表面电离同位素质谱计。离子入口缝和出口缝分别为 0.2mm 和 0.6mm,加速电压为 10 千伏,分辨 500。

Shamidu 日产天平,精确度 0.05mg。

(2)稀释剂:⁴¹K,丰度 97.8%。

(3)主要试剂:高氯酸(优级纯)、硝酸(高纯)。

2. 样品预处理

取一定量奶粉(经过恒温、恒湿等程序处理),放入 50ml 高型烧杯中,加一定量高氯酸、浓硝酸(体积比为 7:1),放置过夜呈黄色溶液。样品置于调温电炉上加热硝化,待有白色晶体析出,加入少量石英水,再蒸发近干,反复几次,至溶液呈无色,转入容量瓶中,稀释

1992 年 1 月 16 日收

至刻度,待测。

3. 涂样技术

采用双带,带规格为 $0.04 \times 0.7 \times 8 \text{ mm}^3$,待测样品与稀释剂最佳混合比以下式为依据:

$$R_m = \sqrt{R_n \cdot R_c}$$

R_m 、 R_n 、 R_c 分别为混合样品、待测样品及稀释剂中 ^{41}K 与 ^{39}K 原子个数比。将混合好的样品涂到铯带上,用红外灯烘烤至干。

4. 质谱测量

采用手动控制电流,法拉第杯多接收测量,计算机程控数据采集。分析室真空度好于 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 时,开始加热电离带。随温度的升高首先出现 ^{39}K , ^{39}K 电流达到一定值出现 ^{41}K (此时 ^{39}K 与 ^{41}K 比例为天然比例),当电离带电流加到一定程度, ^{39}K 及 ^{41}K (天然比例)的离子流也达到最大值,并开始有所下降,随加热电流增大,离子流下降较快(见图1)待 ^{39}K 离子流降至零左右,此时 ^{41}K 离子流也近零。再降低电离带电流,(此时 ^{39}K 、 ^{41}K 的离子流均为零)。开始加热样品带,随加热电流的提高,离子流稳步上升,待形成较稳定的钾离子流(约 $3 \times 10^{-11} \text{ A}$),收集数据进行测量。

通常样品带电流加至 $0.5 \sim 0.8 \text{ A}$,电离带加至 $2.0 \sim 3.1 \text{ A}$ 。

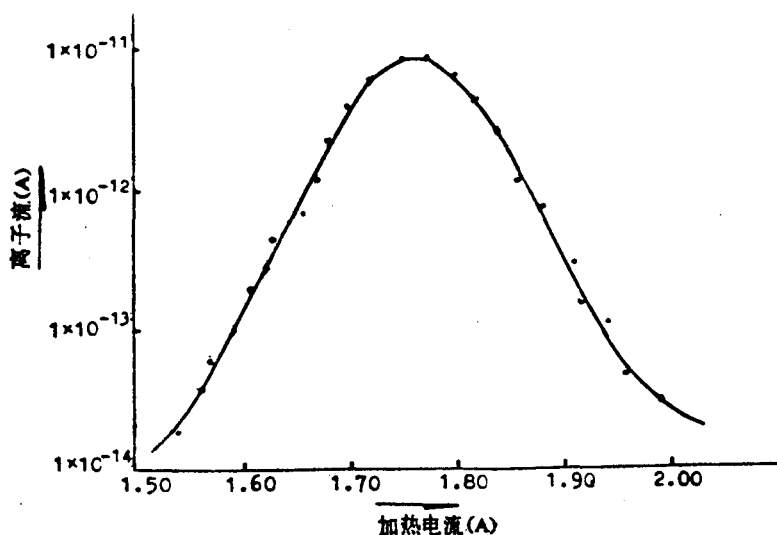


图1 已除气的铯带 ^{41}K 离子流随加热电流变化曲线
(除过气的铯带,放置约12小时后测得)

5. 流程空白本底测定

除未加奶粉外,所加试剂及处理过程与前同,用IDMS法测定样品处理和质谱分析全过程的流程空白,测得空白值为 $3.68 \times 10^{-7} \text{ g}$ 。

测 量 结 果

1. 天然钾与稀释剂钾($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$)丰度比测定结果:见表 1。

表 1 天然钾与稀释剂钾($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$)丰度比

实验号	天然钾($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$)	稀释剂($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$)
1	0.071416	48.229
2	0.071284	48.533
3	0.071327	48.468
4	0.071328	48.463
5	0.071369	48.515
6	0.071369	48.489
平均值	0.071349 ± 0.000046	48.48 ± 0.15

2. 稀释剂标定结果:见表 2。

选择北京化工厂生产的优级纯 KCl 为基准,纯度 99.95%,来标定稀释剂溶液浓度。

表 2 稀释剂浓度标定结果

实验号	1	2	3	4	5	6	平均值
K 浓度 $\mu\text{g/g}$	46.97	46.59	45.80	46.67	46.73	45.28	46.34 ± 0.65

3. 奶粉标准物质中钾的测定结果

用标定过的浓缩同位素作稀释剂,测定奶粉标准物质中钾的含量。见表 3。

表 3 奶粉标准物质中的钾的含量

实验数	1	2	3	4	5	6	平均值
钾含量(mg/g)	18.09	18.45	18.57	18.28	18.95	18.26	18.43 ± 0.30

本实验总测量误差由下式给出:

$$\left(\frac{dz}{z}\right)^2 = (dy/y)^2 + (dx/x)^2 + \Delta W^2$$

其中, (dx/x) 为标定稀释剂误差; (dy/y) 为用 IDMS 法测量奶粉的误差; ΔW 为称重误差。

最后结果总误差为 2.2%。

讨 论

钾作为一种常见元素,存在很广,因此对于钾的测定最大问题是污染。空气、试剂、器

皿及铯带本身都可成为污染源。例如,除过气的铯带,置于通常环境下约 12 小时左右,再次使用时,其钾的离子流(^{39}K)仍可达 $1 \times 10^{-11}\text{A}$ 左右(见图 1)。因此我们采用以下方法尽量减少污染:

1. 保持实验室清洁,化学处理采用高纯试剂;
2. 由于配制样品溶液浓度较低(约在 10^{-3} 左右),称样量较小(约在 0.02g 左右),因此空气污染影响较明显,所以配样称重均在洁净室中进行。
3. 铯带在使用前在真空好于 10^{-5}Pa 的烘烤系统中,电离带置于 5A 下,样品带置于 5A 下烘烤 20 分钟,以排除带本身钾及碳氢化合物的干扰。

奶粉标准物质最后定值结果:

含钾量 $18.6 \pm 0.5\text{mg/g}$ 。

本实验结果为:

含钾量 $18.4 \pm 0.3\text{mg/g}$ 。

参 考 文 献

- [1] R. W Seward, NBS Special Publication 260-7137(1981)
- [2] 孟宪厚,质谱学报, Vol. 7, No. 2, 1(1986)
- [3] 赵墨田,质谱学报, Vol. 10, No. 2, 1(1989)

Determination of Potassium in Milk Powder Standard Reference Material by IDMS

Zhang Yanjuan Zhao Motian

(National Research for Certified Reference Materials, Beijing 100013, PRC)

Received 1992 01 16

Abstract

In this paper, determination of potassium(K) in milk powder standard reference material (SRM) by IDMS was described. The result of the determination corresponded with the certified value of milk powder SRM.

Keywords: milk powder, IDMS, potassium