

电感耦合等离子体-质谱法直接测定果汁中砷、铅

何涛¹, 孙梦寅², 姜洁¹, 吴颖², 朱蕾², 王振¹

(1.北京市食品安全监控中心, 北京 100041; 2.北京市产品质量监督检验所, 北京 100026)

摘要:采用微量进样、在线添加内标¹¹⁵In、使用动态反应池的方法, 建立电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)法直接测定果汁中砷、铅的方法。结果表明: 方法检出限砷和铅均小于2.000 μg/L, 不同加标量下的As和Pb回收率分别在95.69%~105.45%和100.98%~105.14%之间, 结果分析表明, 测定值(0.0875 μg/g)与参考值(0.085 μg/g)吻合, As、Pb相对标准偏差分别为2.50%、2.94%。将对比样品经微波消解后测定结果与该直接测定方法测定结果比较无显著差异, 表明该方法简便、快速、准确, 完全能够满足果汁中砷、铅的检测要求。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 果汁; 砷; 铅; 直接测定

Direct Determination of Arsenic and Lead in Fruit Juice by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

HE Tao¹, SUN Meng-yin², JIANG Jie¹, WU Ying², ZHU Lei², WANG Zhen¹

(1. Beijing Municipal Center for Food Safety Monitoring, Beijing 100041, China;

2. Beijing Products Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 100026, China)

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with dynamic reaction cell (DRC) was applied for the direct determination of arsenic (As) and lead (Pb) in fruit juice via microinjection and online addition of ¹¹⁵In as internal standard. The limits of detection for As and Pb were both less than 2.000 μg/L. The results showed that the spiked recovery rates were in the range of 95.69% — 105.45% for As and 100.98% — 105.14% for Pb. This method was validated by juice reference material. The analytical value (0.0875 μg/g) was consistent with the recommended value (0.085 μg/g) with RSDs of 2.50% and 2.94% for As and Pb, respectively. The results obtained using microwave digestion followed by ICP-MS and the method showed no significant difference. The method was simple, rapid, accurate and completely met the requirements for the determination of arsenic and lead in fruit juice.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); juice; arsenic (As); lead (Pb); direct determination

中图分类号: R155.59

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0193-03

砷和铅是一种对人体有害的微量元素, 长期摄入会对人体的健康造成严重损害。各国对食品中砷和铅都有严格的限量要求。但由于砷是易挥发的非金属元素, 且砷的波长较短, 消解和测定困难。现行国家标准方法中测定砷的有4种: 氢化物原子荧光光度法、银盐法、砷斑法和硼氢化物还原比色法^[1]; 而铅检测常用的方法有: 石墨炉原子吸收光谱法、氢化物原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法、二硫腈比色法和单扫描极谱法等^[2]。这些方法都需要将样品进行酸消解及稀释后才能进行测定, 复杂的前处理易引入新的铅污染或损失, 而且由于稀释倍数一般选择较大, 也在一定程度上影响了方法的检出限。

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)是20世纪80年代以来发展最快的无机痕量元素分析技术, 在食品、生物样品、水质分析等方面应用十分广泛^[3-4]。该方法测定食品中砷和铅具有灵敏度高、准确度高、精密度好、操作简单等特点^[5-7]。本实验通过采用微量进样、在线添加内标、使用动态反应池等方法, 拟建立ICP-MS直接测定果汁中砷和铅的方法, 旨在为其方法的建立提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

本实验选择不含颗粒物的果汁饮料样品进行直接测定。

收稿日期: 2011-03-18

作者简介: 何涛(1981—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事食品重金属检测研究。E-mail: sche123@163.com

硝酸(BV-III级) 北京化学试剂研究所; 高纯氧气(99.999%); 标准储备液: 砷($1000\mu\text{g/mL}$)、铅($1000\mu\text{g/mL}$) 国家标准物质研究中心; 体积分数1% 硝酸溶液; 混合标准溶液系列由标准储备液用1% 硝酸溶液逐级稀释得到; 质谱调谐液: Be、Co、In、U、Ba 和 Ce(质量浓度 $10\mu\text{g/L}$) 美国PE公司; 内标溶液: ^{105}In ($1000\mu\text{g/mL}$) 使用前用1% 硝酸溶液逐级稀释为 $10\mu\text{g/L}$, 通过三通1:1 在线加入; 超纯水(电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)由 Milli-Q B 超纯水仪制得, 用于配制实验所有标准溶液与样品溶液。

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱 美国PE公司; Milli-Q B 超纯水仪 法国 Millipore 公司; Mutiwave 3000 微波消解仪 奥地利安东帕有限公司。

1.2 方法

1.2.1 仪器参数条件

冷却气流量 15.00L/min 、辅助气流量 1.20L/min 、雾化气流量 0.6L/min 、雾化器温度 -10°C 、透镜电压 9.00 、RF 功率 1300W 、数据采集模式为跳峰、每个质量通道数3、扫描次数20。本实验测定砷使用动态反应池技术, 反应气为氧气, 反应气流量 0.35mL/min ; As 转化为 91AsO 时四级杆电压(Rpq)为0.45。此外, 在冷凝雾室外接高纯氧气, 氧气流量设定为 50L/min 。

1.2.2 标准系列配制

分别吸取砷、铅标准储备溶液, 用1% HNO_3 逐级稀释配制砷、铅含量为0、1.0、5.0、10.0、20.0、 $50.0\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液, 1% 硝酸溶液作为空白, 测定并绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 样品的选择

本实验选择不含固形物, 且纯果汁含量低于20% 的果汁饮料样品进行直接测定。

2.2 仪器工作条件的优化

使用内含 $10\mu\text{g/L}$ 的 Be、Co、In、U、Ba 和 Ce 的混和调谐液调试仪器, 使仪器的灵敏度达到最高, 信号稳定, 同时氧化物 $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ < 3\%$, 双电荷 $^{69}\text{Ba}^{2+} / ^{138}\text{Ba}^+ < 3\%$ 。

2.3 干扰及消除

通常 ICP-MS 的干扰可分为质谱干扰和非质谱干扰。在分析果汁样品中的砷时, 质谱干扰主要是由于果汁饮料中通常都含有氯化物, 而在测定时氯离子与 Ar^+ 或 Ca^+ 易生成 $\text{ArCl}^+(m/z\ 75)$ 和 $\text{CaCl}^+(m/z\ 75)$, 与 $^{75}\text{As}^+$ 荷质比相同, 从而严重干扰 $^{75}\text{As}^+$ 的测定。因此, 在本实验中使用动态反应池技术(dynamic reaction cell, DRC) 消除氯化物引入的干扰。 O_2 作为动态反应气体可以通过其与分析物 As^+ 反应形成荷质比为91 的 AsO^+ , 从而消

除了氯化物干扰。因此, 本实验通过测定 AsO^+ , 反推出 As^+ 的含量, 消除了 ArCl^+ 和 CaCl^+ 等氯化物对 As^+ 测定的干扰^[8]。铅的质谱干扰主要是由 Pb 的3 个主要同位素比值在不同样品中不完全相同所造成, 因此在实验测定中采用干扰校正方程校正干扰, 校正方程为 $\text{Pb} = ^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb}$ ^[9-10]。

非质谱干扰主要源于样品基体。考虑到果汁饮料样品基质较为复杂, 本实验采用微量进样、冷凝雾化、在线内标校正等方法以克服样品中有机物的影响。因为果汁样品溶液中的溶解性总固体很高, 可能会使仪器信号不稳定而造成测试误差, 故采用较小的进样流量($< 0.4\text{mL/min}$)^[11], 并将雾化室控温于 -2°C , 以除去大量水气、提高 ICP 能量, 从而提高样品的解离效率。本实验采用内标 ^{115}In 进行校正基体干扰。

此外, 由于果汁饮料中有机物含量较高, 直接测定会使仪器内部(如进样锥)产生积碳现象, 因此在实验中, 通过在冷凝雾室外接高纯氧气, 使氧气与样品气溶胶一同进入炬管以消除仪器内部的积碳现象, 本实验选择氧气流量10、20、30、40、 50L/min 进行实验, 结果发现氧气流量在 30L/min 时, 即使长时间连续进样(超过6h)中心管和锥孔也不会积碳堵塞, 而且在这一氧气流量下, 氧化物比值也较40、 50L/min 时低, 因此本实验将氧气流量设定为 30L/min 。

2.4 检出限

本研究以1% 硝酸溶液为空白测定11 次, 多次实验 As 和 Pb 的检出限均小于 $2.000\mu\text{g/L}$, 完全可以满足果汁样品的分析要求。

2.5 加标回收实验

取6 份已知 As、Pb 含量的果汁样品, 每2 份为1 组, 分别向3 组样品中加入砷和铅单元素标准溶液5.0、10、 $20\mu\text{g/L}$, 测定加标回收率, 不同加标量下的 As 和 Pb 回收率分别在95.69%~105.45% 和100.98%~105.14% 之间(表1)。

表1 方法加标回收率

Table 1 Recovery rates for As and Pb in 6 known samples of fruit juice

样品	测定元素	本底值/ ($\mu\text{g/L}$)	加标值/ ($\mu\text{g/L}$)	测定值/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/%
1	As	11.765	5.000	16.796	100.62
	Pb	21.589	5.000	26.802	104.26
2	As	11.765	10.000	22.003	102.38
	Pb	21.589	10.000	31.687	100.98
3	As	11.765	20.000	30.903	95.69
	Pb	21.589	20.000	41.923	101.67
4	As	11.765	5.000	17.031	105.32
	Pb	21.589	5.000	26.816	104.54
5	As	11.765	10.000	22.310	105.45
	Pb	21.589	10.000	32.103	105.14
6	As	11.765	20.000	31.212	97.24
	Pb	21.589	20.000	42.102	102.57

2.6 比对实验

为验证直接进样测定方法的准确性和可靠性,用本实验建立的直接进样方法测定了实验室能力验证的果汁样品,同时将该果汁样品进行微波消解后测定。结果(表2)分析表明,测定值与参考值吻合,As、Pb相对标准偏差分别为2.50%、2.94%。

表2 实验室能力验证样品测定结果

Table 2 Comparison of results obtained for the determination of As and Pb in laboratory proficiency testing samples using the method and microwave digestion followed by ICP-MS

方法	As			Pb		
	参考值/ ($\mu\text{g/g}$)	测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	RSD/%	参考值/ ($\mu\text{g/g}$)	测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	RSD/%
本方法		0.0351	2.50		0.0875	2.94
直接测定	0.036			0.085		
微波消解后测定		0.0348	3.33		0.0869	2.23

2.7 不同前处理方法测定样品结果比对

表3 直接测定法与国标方法测定结果比较

Table 3 Comparison of results obtained for the determination of As and Pb in 6 sample from different brands of fruit juice using the method and the national standard method

样品序号	As/($\mu\text{g/L}$)		Pb/($\mu\text{g/L}$)	
	直接测定法	国标方法 ^[1]	直接测定法	国标方法 ^[2]
1	6.362	6.296	10.066	10.981
2	11.732	11.805	21.582	22.002
3	2.673	2.725	25.036	26.125
4	24.362	24.216	28.664	27.865
5	18.655	18.035	16.328	17.367
6	19.006	19.306	38.248	38.302

为验证本前处理方法与国标方法^[1-2]测定结果的区

别,本研究选取不同品牌的6个果汁样品进行比对试验,每个样品均取两份,一份按照国标方法测定,另外一份按照本实验方法直接用ICP-MS测定,测定结果见表3。对6份分析结果进行配对 t 检验发现,两种方法没有统计学差异($P > 0.05$)。

3 结 论

本实验建立ICP-MS法直接测定不含固形物的果汁饮料中砷和铅的方法,优化实验条件,使用了动态反应池,选择相应的内标,方法检测下限低、准确度高、快速简便,完全可以满足果汁饮料中砷和铅的快速检测要求。

参考文献:

- [1] GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [2] GB 5009.12—2010 食品安全国家标准:食品中铅的测定[S].
- [3] 陈杭亨,曹淑琴,曾宪津.电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J].分析化学评述与进展,2001,59(5):592-600.
- [4] 徐先顺,张新荣,彭玉秀.电感耦合等离子体质谱在水质分析中的应用[J].中国卫生检验杂志,2006,16(6):763-733.
- [5] CHAN Y Y, LO S C L. Analysis of Ling Zhi (*Ganoderma lucidum*) using dynamic reaction cell ICP-MS and ICP-AES [J]. J Anal Atom Spectrom, 2003, 18(2): 146-150.
- [6] VERSTRAETEN D. Elan DRC-e 等离子体质谱仪在食品分析中的应用[J].岩矿测试,2009(1):93-84.
- [7] HAMMER D, NICOLAS M, ANDREY D. Improved chromium determination in various food matrices using DRC ICP-MS[J]. Atomic Spectroscopy, 2005, 26(6): 203-208.
- [8] 严冬,姚继军.动态反应池电感耦合等离子体质谱法分析膳食补充剂中的微量金属元素[J].岩矿测试,2010(2): I-II.
- [9] 彭荣飞,侯建荣,黄聪.ICP-MS直接测定酱油中Pb和As的研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(7):1315-1316.
- [10] 索卫国,胡清原,陈再根,等.ICP-MS法同时测定卷烟纸中元素铬、镍、铜、砷、硒、镉、铅[J].应用化学,2008,25(2):208-211.
- [11] 林立,陈玉红,田艳玲,等.电感耦合等离子体质谱法直接测定酱油中的铅[J].环境化学,2007,26(7):410-412.