

电感耦合等离子体质谱法测定糖果中的重金属元素

刘志坚, 俞 伟, 娄华勤, 马 瑛
(绍兴县环境保护监测站, 浙江 绍兴 312000)

摘 要: 用电感耦合等离子体质谱法测定糖果中的微量元素 Cu、Pb、Cd 含量。采用内标法, 能有效地克服基体效应、接口效应和质谱干扰所造成的影响, 检测限、加标回收率、相对标准偏差均能很好地满足测定的要求。

关键词: 糖果; 重金属元素; 干扰; 电感耦合等离子质谱法

Study on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to Detect Trace Heavy Metal Elements in Candy

LIU Zhi-jian, YU Wei, LOU Hua-qin, MA Ying
(Shaoxing Environmental Monitoring Station, Shaoxing 312000, China)

Abstract: To detect trace elements such as Cu, Pb, Cd in candy with ICP-MAS is studied. Using internal standard addition and XI interface, the impacts on matrix effect, interface effect and mass spectrum interference will be eliminated efficiently. The results of detection limit, recoveries for spiking sample and relative standard deviation are perfect enough to meet the target.

Key words: candy; heavy metal elements; interference; ICP-MAS (inductively coupled plasma-mass spectrometry)

中图分类号: 0657.63

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0290-03

食品中微量元素含量对人体健康有重要影响, 重金属元素过量会引起机体功能的改变而导致中毒, 它主要影响细胞膜结构、阻断生物分子表现活性的功能基、置换了生物分子中必需的金属离子等。重金属的慢性中毒也是冠心病、癌症、肝炎、精神病等的致病因素之一^[1]。国家根据安全界限制定了食品中微量元素的允许加入量和残留量, 必须按规定使用, 才能避免产生危害作用。通常食品中 Cu、Pb、Cd 等的重金属含量很低, 检测常采用无火焰石墨炉法, 但分析手续繁复, 重现性较差, 分析周期长, 不能同时进行多元素检测。本文采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行分析, 具有检出限低、准确度高、方法简单、分析速度快的特点, 很适合食品分析中快捷、准确、多元素同时检测的要求。

1 材料与方法

1.1 仪器及工作条件设置

本文使用美国 Thermo Element X-7 等离子体质谱仪(ICP-MS), 仪器的主要工作参数见表 1。

1.2 元素分析线(质量数)

表 1 X-7 ICP-MS 主要工作参数
Table 1 Operation parameters of X-7 ICP-MS

仪器工作条件		仪器工作参数	
ICP 正向功率	工作时为 1200~1300W	采样深度	50
反射功率	工作时一般 ≤ 10W	雾化气	0.81
EXP 真空	工作状态时: 2.0 ± 0.2mba	冷却气	13
分析室真空	工作时 < 1 × 10 ⁻⁶ mba	辅助气	0.70
接口	X i 接口	试样提升速度	30r/min
		模拟电压	1900V
		PC 电压	3000V

分析元素: Cu65、Pb208、Cd111; 内标元素: Sc45、In115、Re185。

1.3 试剂和标准溶液

硝酸(UP 级, ICP-MS 专用); 高氯酸(优级纯); 混合酸: 硝酸+高氯酸(4+1)。取 4 份硝酸与 1 份高氯酸混合。水为 Milli-Q(r) Element ICP-MS 专用超纯水。

国家环保总局标样所元素标准溶液(储备液): Cu 500mg/L、Pb 500mg/L、Cd 100mg/L。相对不确定度 1%。配制成表 2 标准。

国家钢铁材料测试中心元素标准溶液(储备液): Sc 1000mg/L、In 1000mg/L、Re 1000mg/L, 相对不确定度

收稿日期: 2006-03-31

作者简介: 刘志坚(1965-), 男, 高级工程师, 研究方向为环境监测和管理。

表2 三种元素的标准浓度系列
Table 2 Concentration of three elements in standard series

测定元素	浓度(μg/L)			
Cu	10	20	50	100
Pb	10	20	50	100
Cd	10	20	50	100

0.3%~0.4%。

将以上浓度的三组标准溶液测定结果绘制三条标准曲线,相关系数分别为0.9998、0.9996和0.9999,符合分析的要求。

1.4 实验样品准备

干法灰化:实验糖果样品磨碎,过20目筛,称取1.00样品于瓷坩埚中,先小火在可调式电热板上炭化至无烟,移入马弗炉500℃灰化6~8h时,冷却。若个别样品灰化不彻底,则加1ml混合酸在可调式电炉上小火加热,反复多次直到消化完全,放冷,用硝酸(0.5mol/L)将灰分溶解,用滴管将样品消化液洗入或过滤入(视消化后样品的盐分而定)10~25ml容量瓶中,用水少量多次洗涤瓷坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

内标元素的加入采用在线加入法,内标溶液与分析溶液通过“三通管”同时引入进样系统中。

2 结果与分析

2.1 对ICP-MS分析的影响因素及消除方法

2.1.1 基体效应、接口效应对分析的影响及消除

基体效应:指高浓度的基体成分能使被分析的离子流造成抑制,质量大的基体元素对质量小的被分析元素产生的抑制效应更严重^[2],产生机理有多种,目前比较倾向于空间电荷效应的解释。

空间电荷效应^[3]主要发生在截取锥的后面,在此处的净电荷密度明显的偏离了零。高的离子密度导致离子束中的离子之间的相互作用,形成重离子存在时首先损失掉轻离子,例如 Pb^{3+} 对 Li^{3+} 。基体匹配或仔细在被测物质的质量范围内选用内标有助于补偿这个影响。

接口效应^[3]:即物理效应,指随着样品溶液总盐度增加和时间的延长,分析信号严重降低,盐类在取样锥孔的堆积使锥孔直径缩小,导致传输到质谱分析器的离子减小。

目前克服基体效应、接口效应及仪器波动的方法主要有基体匹配法、外标法及内标法。选用适当的内标元素,采用内标法进行测定,可以有效克服基体效应和降低信号漂移,本文测定以Sc、In、Re为内标元素。

另外,选用Xi环保接口,在长时间的高基体溶液下对分析物信号、多原子分子离子背景信号保持稳定,使分析物检出限及其背景较低,宽的动态线性范围和高

耐盐度高稳定性,能大大降低基体的影响,提高了检测的准确度和精密度。

2.1.2 质谱干扰及测定同位素的选择

质谱干扰:有同量异位素的重叠、多原子分子离子的重叠、双电荷离子重叠等,一般为获得最好检测限,选择最灵敏、丰度高的同位素进行测量,但同时要避开同量异位素的干扰,Pb、Cd均有此类干扰,如 ^{112}Sn 与 ^{112}Cd 、 ^{114}S 与 ^{114}Cd 、 ^{204}Hg 与 ^{204}Pb 等^[4]。另外,等离子气体、氧化物、样品基体及酸的成分产生的多原子分子质谱的重叠造成的干扰影响更大,如 $^{40}Ar^{23}Na$ 、 $^{23}Na^{40}Ca$ 、 $^{14}N^{12}C^{37}Cl$ 对 ^{63}Cu 形成干扰,根据干扰影响的情况,选择受影响最小、灵敏度较高的同位素可以最大程度地降低质谱干扰的影响,本次实验选择的测定同位素为: ^{65}Cu 、 ^{111}Cd 、 ^{208}Pb 。

2.2 分析方法的验证

2.2.1 标准加入回收实验^[5]

取糖果样品灰化后,一份直接消解处理,一份加入Cu、Pb、Cd3种待测元素标准也同样消解处理,消解完全后定容至刻度,用ICP-MS分析,测定结果见表3。从表3可以看出,本实验加标回收率为Cu 94.1%、Pb 94%、Cd 91.9%,测定结果与加入标准量相符,测定方法的准确性符合分析的要求。

表3 加标回收测定结果
Table 3 Results of recovery

测定元素	Cu	Pb	Cd
每次测定次数	7	7	7
原样测定值(μg/L)	26.88	4.38	0.18
标准加入量(μg/L)	10.0	10.0	10.0
测得值(μg/L)	36.29	13.78	9.37
回收率(%)	94.1	94.0	91.9
相对偏差RSD(%)	2.23	1.08	1.36

2.2.2 方法精密度、待测元素检出限^[5]

用实验方法,独立测定全流程空白,ICP-MS连续测定11次,以空白的实验标准偏差的3倍作为待测元素的检出限,结果见表4。待测元素检出限完全能满足检测的要求。

采用Sc、In、Re为内标元素提高了测定方法的准确度,而且测定精度也明显改善,7次平均值的RSD为Cu 2.23%、Pb 1.08%、Cd 1.36%,结果见表4。

表4 测定方法精密度和检出限
Table 4 Precision and detection limits of method

测定元素	Cu	Pb	Cd
每次测定次数	11	11	11
实验标准偏差(μg/L)	0.186	0.004	0.005
检出限(μg/L)	0.56	0.012	0.015
加标回收RSD(%)	2.23	1.08	1.36

表5 样品分析结果
Table 5 Analytical results of samples

样品编号	1	2	3	4	5	6
Cu测定值(μg/L)	33.7	146.8	26.4	95.2	26.7	323.5
含量(mg/kg)	0.337	1.47	0.264	0.952	0.267	3.24
RSD(%)	2.51	11.4	2.88	3.79	10.3	7.46
Pb测定值(μg/L)	2.36	2.43	0.90	0.21	1.03	3.59
含量(mg/kg)	2.36×10^{-2}	2.43×10^{-2}	0.90×10^{-2}	0.21×10^{-2}	1.03×10^{-2}	3.59×10^{-2}
RSD(%)	0.64	0.42	0.58	0.44	1.69	0.76
Cd测定值(μg/L)	0.50	0.68	0.25	0.12	0.61	0.12
含量(mg/kg)	5.0×10^{-3}	6.8×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	6.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}
RSD(%)	9.52	0.48	10.0	13.3	1.41	3.26

2.2.3 实际样品分析

用相同的方法和仪器,测定6批次糖果样品,分析结果见表5。

经检测得知:糖果中Cu含量为0.264~3.24 mg/kg; Pb含量为 0.21×10^{-2} ~ 3.59×10^{-2} mg/kg; Cd含量为 1.2×10^{-3} ~ 6.8×10^{-3} mg/kg。

3 结 论

食品中重金属元素含量对人体健康有重要影响,重金属过量会引起机体功能的改变而导致急性慢性中毒效应。本文采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定糖果中的有害元素Cu、Pb、Cd含量,选择合适的元素分析线、内标元素,并采用Xi环保接口进行分析,大大降低基体效应、接口效应和质谱干扰对测定的影响,

检测限、加标回收率、相对标准偏差都完全符合检测的要求。该方法简单、快捷,可同时进行多元素检测,分析结果稳定、可靠,检出限较低,是测定食品中微量元素的一个实用的检测方法。

参考文献:

- [1] 王夔. 生命科学中的微量元素[M]. 北京:中国计量出版社, 1991:29-39.
- [2] 贾维斯K E. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京:原子能出版社, 1997: 85.
- [3] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 120-122; 113-115.
- [4] 王小如. 电感耦合等离子体应用实例[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 8-21.
- [66] 国家环境保护总局 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002: 31; 80.



日本科学家开发出“分子快递”技术

日本一个研究小组利用分子马达开发出一种新技术,可将微小颗粒经由生物芯片上的微细通道运送到指定地点。这种“分子快递”技术将来可促进特定蛋白质和其他化学物质在芯片上发生高效反应,帮助人们研发新药。

据《日经产业新闻》报道,日本东京大学生产技术研究所藤田博之教授等组成的研究小组研制开发了这一技术。他们首先在玻璃基质的生物芯片上的微细通道内“铺设”一种分子马达——驱动蛋白;然后,再向通道内添加微管和作为能量的三磷酸腺苷(ATP),进入通道的微管会沿着通道整齐地排列起来,相当于“快递”系统的“铁轨”;最后,用紫外线照射芯片,驱动蛋白就会抓住微管将其固定下来,其作用类似“路基”。至此“分子快递”的基本装置安装完成。

除了起到“路基”的作用外,驱动蛋白还可起到“火车”的作用。需要运送某种微粒时,就将特定微粒附着到驱动蛋白上,然后放入芯片的微细通道。添加一些三磷酸腺苷后,驱动蛋白就会沿“铁轨”运动将微粒送达指定地点。

在实验中,研究人员在芯片上设置宽0.5mm、长30mm的通道,并在里面铺设好微管“铁轨”。将用荧光物质标记的直径为0.32μm的微粒附着到驱动蛋白上后放入通道,研究人员观察到微粒以每秒1μm的速度沿“铁轨”运动。

生物芯片作为分析蛋白质和其他化学物质反应的装置被广泛应用。使用时,需要将试剂放入固定地点,再把它们运送到指定的反应地点。目前常用的运送微粒的技术依靠沿通道流动的水为载体,但这样的技术难以实现精确控制,而利用“分子快递”技术,可将微小颗粒高效精确地搬运到目的地。