

等离子体质谱法与原子荧光光谱法测定食品中砷、汞、硒、锑的方法比对

叶发明,张 祥

(华测检测认证集团股份有限公司,上海 200136)

摘要:建立了微波消解—电感耦合等离子体质谱法与氢化物—原子荧光光谱法测定食品中砷、汞、硒、锑的方法。通过试验优化了消解条件、仪器工作条件,并对电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法进行对比研究,比较了两者的线性范围、准确度、精密度等。在优化了的实验条件下,利用国家标准物质验证两种方法的可靠性与准确度。结果表明,测定值均在标准值允许范围内,两种方法准确度高、精密度好、灵敏度高,具有很强的可比性等。

关键词:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);原子荧光光谱法(AFS);方法比对;微波消解

中图分类号:TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)01-0077-04

Comparison of methods for the detection of arsenic, mercury, selenium and antimony in food by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry

YE Fa-ming, ZHANG Xiang

(Centre Testing International Corporation, Shanghai 200136)

Abstract: Set up a microwave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry and hydride atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, mercury, selenium, antimony in food. Digestion conditions, working conditions of the instrument was optimized by testing the inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry as a method of comparison research, comparison of both linear range, accuracy, precision, etc. In the optimization of experimental conditions, the use of national standards of material test and verify the reliability of the two methods and accuracy, measurements are according with the standard values. The results show that the two methods of high accuracy, good precision and high sensitivity has a strong comparability, etc.

Key words: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Atomic fluorescence spectrometry (AFS); Methods the comparison; Microwave digestion

随着我国经济建设、工业化的加快发展,土壤环境污染问题日益突出,由土壤污染引发的农产品安全问题也逐渐增多。工业生产过程中产生的废气、废水和固体废物的排放,日常生活垃圾以及大量使用含有重金属的农药和化肥都是造成土壤中重金属污染的主要原因^[1-2]。土壤中的重金属被植物吸收,在植物体内不断积累,积累时间随着时间的延长而增加;通过食物链的转移和积累,含有重金属的粮食、蔬菜、水果等最后被人类摄取,危害了人体健康,引发癌症和其他疾病。砷、汞、硒、锑等重金属都是严重危害人体健康的有害物质,人体长期摄取吸收这些物质将会对身体造成严重损伤,由此引起的食

品安全问题不容忽视。

目前,砷、汞、硒、锑等重金属常用的检测方法有氢化物—原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[3-6]。原子荧光光谱法在GB 5009—2012《食品安全标准 食品中砷、汞、硒、锑的测定》以第一法被推荐使用,该方法具有灵敏度高、干扰少、仪器操作简单、价格便宜等优点,一直以来广泛应用于食品和环境领域。随着科学技术的进步,分析技术的快速提高,重金属的分析方法也在不断发展。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)作为一种新型的测试技术,近年来已经发展成为一种强大的元素分析技术,它具有线性范围宽、灵敏度高、精密度好、干扰少,能进行多元素同

收稿日期:2015-07-12

作者简介:叶发明,1983年出生,男,本科。

时分析等优点,目前是国际上检测水平最高的元素分析技术,广泛应用于食品、地质、生物、医药和环境监测中^[7]。

本实验将电感耦合等离子体质谱法与原子荧光光谱进行对比,以期ICP-MS在食品中的研究提供可靠试验数据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备及化学试剂

I 7700X CP-MS:美国安捷伦科技有限公司; AFS-9800型原子荧光光度计:北京科创海光仪器有限公司; MARS5 高压密闭微波消解仪:美国CEM公司; Milli-Q 纯水机:法国默克密理博公司; 分析天平:德国赛多利斯集团; 加热板:北京莱伯泰科有限公司。

硝酸(UP级); 盐酸(优级纯); 30% 双氧水(优级纯); 硫脲(优级纯); 抗坏血酸(分析纯); 硼氢化钾(分析纯); 氢氧化钠(分析纯); 铁氰化钾(优级纯); 砷、汞、硒、锑单元素溶液标准物质(100 μg/mL): 中国计量科学研究院; 砷、汞、硒、锑等多元素混合标准物质(100 μg/mL): 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 所用超纯水由 Milli-Q 纯水机制备。

1.2 实验方法

1.2.1 电感耦合等离子体质谱法

1.2.1.1 试样制备

称取制备好的食品0.2~0.5 g(精确至0.000 1 g)于微波消解罐中,加入5 mL硝酸,1 mL过氧化氢,盖好内盖,旋紧外盖置于微波消解仪中,按预先设定好的程序进行微波消解(见表1)。待消解完成,冷却至室温后,打开消解罐,将样品转移至聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,放置于电热板上(120~160℃)赶酸至剩余1 mL左右,用超纯水洗涤3~4次,转移合并于25 mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度,混匀待测。同时做试样空白。汞易挥发,消化液用水多次洗涤后直接合并于25 mL容量瓶中,用水定容至刻度,混匀备用。

表1 微波消解程序

步骤	时间/min	功率/W	温度/℃
1	15	1 600	120
2	15	1 600	150
3	40	1 600	190
4	20	1 600	120

1.2.1.2 标准工作曲线的绘制

砷、硒、锑标准工作曲线:将砷、硒、锑等多元素混合标准储备溶液(100 mg/L)逐级稀释成浓度为100 μg/L的混合标准使用溶液,吸取100 μg/L的混合标准使用溶液0、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00

mL分别于不同的10 mL容量瓶中,用2%硝酸(v/v)定容至刻度,摇匀,备用。此时标准系列浓度为0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 μg/L。砷标准曲线回归方程为 $y = 508.376x + 55.563$,相关系数为0.999 6; 硒标准曲线回归方程为 $y = 25.541x + 10.279$,相关系数为0.999 6; 锑标准曲线回归方程 $y = 3 449.755x + 288.937$,相关系数为0.999 8。

汞标准工作曲线:将汞单元素标准储备溶液(100 μg/mL)逐级稀释成浓度为100 μg/L的汞标准使用溶液,分别吸取100 μg/L的汞标准使用溶液0、0.005、0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 mL于不同的10 mL容量瓶中,用2%硝酸(v/v)定容至刻度,摇匀,备用。此时标准系列浓度为0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 μg/L。汞标准曲线回归方程为 $y = 4 116.532x + 9.238$,相关系数为0.999 2。

1.2.1.3 仪器工作条件

为了使电感耦合等离子体质谱仪获得尽可能高的灵敏度,开机点火预热30 min后,用1 mg/L调谐溶液对仪器进行性能调谐以确保仪器工作条件最佳化。仪器工作参数详见表2。

表2 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1 500 W	雾化器	同心雾化器
反射功率	<2 W	雾室	玻璃旋流雾化室
载气	1.05 L/min	重复次数	3
辅助气流速	0.90 L/min	测点数	3
冷却气流速	15.0 L/min	采样深度	8 mm
调谐模式	He	雾化室温度	2℃
采样模式	全定量	氧化物(156/140)	<1.5%
积分时间	0.1s	双电荷(70/140)	<1.0%

1.2.2 原子荧光光谱法

1.2.2.1 试样制备

称取制备好的食品样品0.2~0.5 g(精确至0.000 1 g)于微波消解罐中,加入5 mL硝酸,1 mL过氧化氢,盖好内盖,旋紧外盖置于微波消解仪中,按预先设定好的程序进行微波消解(见表1)。待消解完成,冷却至室温后,打开消解罐,将样品转移至聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,用超纯水洗涤3~4次,转移合并于25 mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度,混匀待测。同时做试样空白。

1.2.2.2 标准工作曲线的绘制

砷标准工作曲线:将砷标准储备溶液(100 μg/mL)逐级稀释成浓度为100 μg/L的砷标准使用溶液,分别吸取100 μg/L的砷标准使用溶液0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL于不同的10 mL容量瓶中,加入2 mL硫脲溶液,用5%盐酸(v/v)定容至刻度,摇匀,静置30 min,备用。此时标准系列浓度为

0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。砷标准曲线回归方程 $y = 77.818x + 4.349$, 相关系数为 0.999 9。

汞标准工作曲线:将汞标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释成浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准使用溶液,分别吸取 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准使用溶液 0、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05 mL 于不同的 10 mL 容量瓶中,用 5% 盐酸(v/v)定容至刻度,摇匀,静置 30 min,备用。此时标准系列浓度为 0、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 $\mu\text{g/L}$ 。汞标准曲线回归方程 $y = 942.442x + 2.602$, 相关系数为 1.000 0。

硒标准工作曲线:将硒标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释成浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准使用溶液,分别吸取 100 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准使用溶液 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL 于不同的 10 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 盐酸,2 mL 铁氰化钾(100 g/L),摇匀,静置 30 min,备用。此时标准系列浓度为 0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。硒标准曲线回归方程 $y = 75.692x + 15.307$, 相关系数为 0.999 5。

铈标准工作曲线:将铈标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释成浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准使用溶液,分别吸取 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准使用溶液 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL 于不同的 10 mL 容量瓶中,用 5% 盐酸(v/v)定容至刻度,摇匀,静置 30 min,备用。此时标准系列浓度为 0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。铈标准曲线回归方程 $y = 319.679x + 0.149$, 相关系数为 0.999 9。

1.2.2.3 仪器工作条件

按照仪器操作规程,接通气源、调整好出口压力,开机预热 30 min。使用盐酸(5+95)作为载流,按照仪器工作参数调整好仪器,测量系列标准溶液荧光强度,减去方法空白的荧光强度,从工作曲线上计算溶液相应浓度。仪器工作参数见表 3。

表 3 仪器工作参数

元素名称	砷	汞	硒
负高压(200-500V)	300	300	300
总电流(0-150/A)	40	15	80
辅阴极电流(0-100%)	20	0	40
载气流量(300-600 mL)	300	400	400
屏蔽气流量(800-1 100 mL)	800	1 000	1 000
原子化器高度	8	8	8
读数时间(1-20 s)	12	12	12
延迟时间(0-10 s)	2	2	2
重复次数(1-10)	1	1	1
测量方式	Std. Curve	Std. Curve	Std. Curve
读数方式	Peak Area	Peak Area	Peak Area

2 试验条件的选择与优化

2.1 电感耦合等离子体质谱法的方法优化

2.1.1 质谱干扰及校正

质谱干扰主要有双电荷干扰、多原子干扰及氧化物干扰、质量歧视效应、基体抑制干扰和物理效应干

扰。双电荷干扰一般可以通过仪器调谐减少,多原子干扰及氧化物干扰是影响测量结果准确度和精密度的重要因素,ICP-MS 通常利用碰撞/反应池消除这些因素的影响。基体效应可能会对信号产生增强或抑制作用。内标校正法作为一种常用的补偿方式,能监测和校正信号的短期和长期漂移,同时校正一般的基体影响,已经成功用于多种分析方法中^[8]。ICP-MS 可以通过内标法校正响应值,补偿由基体效应造成的信号漂移。内标溶液由蠕动泵在线加入从而避免物理效应对信号产生的。本实验以 He 作为碰撞气,由蠕动泵在线引入内标溶液,利用⁷²Ge 校正⁷⁵As、⁷⁹Se,利用¹¹⁵In 校正¹²²Sb,利用²⁰⁹Bi 校正²⁰²Hg。

2.2 原子荧光光谱法方法的优化

2.2.1 负高压与灯电流的选择

在一定范围内荧光信号强度与光电倍增管负高压、灯电流的大小成正比。负高压增大,光电倍增管放大倍数相应增大,负高压在一定范围内与光电倍增管放大倍数基本上成指数关系,当负高压增大到一定时灵敏度变化趋于平缓。增大负高压,灵敏度也相应增大,同时噪声也相应增大^[9]。为了减少噪声带来的负面影响,负高压不宜设置太大。

为了获得测定所需要的较高的分析灵敏度,可以适当增加主电流和增加辅助电流以增加光源的辐射强度。最佳工作条件的选择,应根据对被测元素分析灵敏度的要求进行优化,在优化过程中较为重要的是选用适宜的负高压和灯电流两者互相配合,通过实验来确定最佳的工作条件。综合考虑,选用负高压为 300 V,总电流为 40 A。

2.2.2 载气与屏蔽气流量的确定

不同的气流量对火焰的形状、大小和稳定性,对被测元素的分析灵敏度及重复性均有较大的影响。载气的流量设定范围为(300~600 mL/min),屏蔽气的流量设定范围为(600~1 000 mL/min)时最佳。综合考虑,测砷和铈选择载气流量:300 mL/min;屏蔽气流量:800 mL/min;测汞和硒选择载气流量:400 mL/min;屏蔽气流量:1 000 mL/min。

2.2.3 酸度选择

为了减少盐酸中杂质砷、汞对试验结果的影响,建议采用优级纯的盐酸。本实验使用 5% 盐酸做介质。

2.2.4 硼氢化钾浓度选择

如果测定过程中选择的还原剂浓度太低,氯化物的原子化过程不完全,造成测定灵敏度低甚至可能无灵敏度。如果还原剂浓度太大,则会产生大量氢气,稀释分析元素的浓度使测定灵敏度下降。还原剂最好现配现用。综合考虑,硼氢化钾浓度为 10 g/L。

3 结果与分析

3.1 ICP-MS 和 AFS 的检出限对比试验

在优化的实验条件下,分别采用电感耦合等离

子质谱法和原子荧光光谱法,对11份与试样同样处理的试剂空白进行测定,根据检测限(DL)公式 $DL = 3\sigma/S$,计算出两种不同方法下各种元素的方法检出限,两种方法的方法检出限见表4。

表4 两种方法的方法检出限的对比试验

名称	ICP-MS 检出限/($\mu\text{g/L}$)	AFS 检出限/($\mu\text{g/L}$)
As	0.044	0.007
Hg	0.024	0.100
Se	0.088	0.004
Sb	0.010	0.027

3.2 ICP-MS 和 AFS 法准确度和精密度的对比试验

为了进一步验证两种方法对比结果的准确性与可靠性,分别采用电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法对国家标准物质奶粉(GBW10017)和四川大米(GBW10044)中砷、汞、硒、锑含量进行测定,两种方法测定的平均值均在规定的范围内。结果见表5。

表5 国家标准物质验证分析测定值与精密度试验

试样	元素	标准值/ ($\mu\text{g/L}$)	ICP-MS 法测定值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD /%	AFS 法测定值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD /%
GBW10017 奶粉	As	31 ± 7	25.86	2.3	25.19	1.5
	Hg	2.2	1.72	3.7	1.83	3.7
	Se	110 ± 30	96.56	1.3	98.32	0.9
	Sb	6	5.19	7.4	5.88	6.2
GBW10044 四川大米	As	120 ± 30	110.22	0.9	119.37	1.1
	Hg	2.2 ± 0.5	2.05	5.8	2.14	3.5
	Se	30	27.13	2.9	29.32	2.6
	Sb	5.8	5.06	1.6	5.10	1.9

3.3 ICP-MS 和 AFS 法回收率的对比

为了验证两种测定方法的准确度,对五香粉试样进行加标回收试验。在试样中加入浓度为5.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,经过消化处理后,进行3次平行测定,计算加标回收率。加标回收率结果见表6。

表6 两种方法回收率的对比试验

元素	电感耦合等离子体质谱法				原子荧光光谱法			
	加标前 测定/ ($\mu\text{g/L}$)	加标 量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标后 测定/ ($\mu\text{g/L}$)	回收 率/%	加标前 测定/ ($\mu\text{g/L}$)	加标 量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标后 测定/ ($\mu\text{g/L}$)	回收 率/%
As	47.12	5.00	51.18	81.20	46.97	5.00	51.07	82.00
Hg	0.64	5.00	5.52	97.60	0.52	5.00	5.60	101.60
Se	19.37	5.00	24.16	95.80	19.24	5.00	24.19	99.00
Sb	4.74	5.00	9.10	87.20	4.63	5.00	9.81	103.60

3.4 实际样品中 As Hg Se Sb 两种方法测定结果的对比

选取5种不同食品样品,分别采用电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法对食品中砷、汞、硒、锑的含量进行测定,计算出4种元素的测定值。结果见表7。

表7 实际样品中4中元素测定结果对比

试样	元素	ICP-MS 法测 定值/($\mu\text{g/L}$)	相对偏 差/%	AFS 法测定 值/($\mu\text{g/L}$)	相对偏 差/%
江苏 大米	As	4.52	2.4	4.65	1.6
	Hg	0.67	2.1	0.76	2.3
	Se	15.78	1.0	15.56	0.8
	Sb	0.96	3.6	1.37	3.7
木耳	As	25.41	1.2	25.78	0.4
	Hg	4.00	2.7	4.42	1.9
	Se	39.56	0.6	39.44	1.1
	Sb	1.72	5.1	1.56	2.6
白菜	As	19.10	0.7	18.87	1.4
	Hg	4.86	2.5	4.67	2.5
	Se	25.79	1.3	25.19	0.9
	Sb	2.57	2.3	2.35	1.0
土豆	As	15.37	3.3	15.02	1.8
	Hg	1.32	2.9	1.12	2.1
	Se	38.86	1.1	37.96	0.6
	Sb	1.78	2.4	1.37	3.1
果汁	As	10.82	3.2	10.01	2.1
	Hg	7.11	1.7	6.88	1.2
	Se	15.78	0.9	14.92	1.6
	Sb	1.17	2.6	1.08	2.3

4 结论

电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光度法测定食品中的砷、汞、硒、锑,两种方法的方法检出限都很低,精密度好,操作简单,结果准确度高,均可运用于食品的日常检测。两种方法具有很强的可比性,相比较而言,单元素分析时使用原子荧光光度法可以节省成本,充分发挥仪器的价格优势。电感耦合等离子体质谱法可用于多元素同时分析,分析速度更快,但该仪器购买费用较高,运行和维护成本也较高,更适合多元素同时测定。

参考文献:

- [1] 赵玉林, 王晓, 武倩倩. 我国土壤重金属污染现状与治理方法[J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(3): 55-57.
- [2] 邓秋静, 吴丰昌, 谢锋. 工业污染对农业土壤重金属富集的初步研究[J]. 分析实验室, 2009, 37(9): 240-243.
- [3] 冯波, 田娟, 焦义丛, 等. 微波消解-氢化物发生原子吸收法测定食品和调味品中微量砷[J]. 食品科学, 2003, 34(10): 286-289.
- [4] 汤小波. 原子吸收氢化物法测食品中汞[J]. 福建分析测试报, 2003, 12(4): 1850-1853.
- [5] 戴亚明. 氢化物发生-原子吸收光谱法分析钢中砷锑[J]. 冶金分析, 2001, 12(6): 16-19.
- [6] 李海涛, 李中玺, 杨晓明, 等. 化学蒸气发生-四通原子荧光光谱法同时测定水样中的痕量砷、锑、硒和汞[J]. 分析实验室, 2009, 4(4): 9-12.
- [7] 张秀武, 李永华, 杨林生, 等. 温控湿法消解 ICP-MS 测定全铅中铅镉硒汞 5 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 7(30): 1972-1974.
- [8] 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: 263-266.
- [9] 张锦茂. 原子荧光光谱分析技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 64-67.