

ICP-MS 法测定罐装鱼中 5 种元素含量的国际比对及其结果分析

王欣美, 李丽敏, 王 柯, 季 申

(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

摘要: 在英国食品分析水平评估计划(FAPAS)组织的罐装鱼残留无机元素的能力测试项目中, 采用微波消解前处理方法, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定, 标准加入法定量分析罐装鱼中砷、镉、汞、铜、铅的含量, 方法可靠, 结果令人满意。通过对 FAPAS 能力验证结果统计报告的研究, 从测定结果、样品前处理、检测方法等方面对统计结果进行了综合分析。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 标准加入法; 食品分析水平评估计划(FAPAS); 无机元素; 罐装鱼

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)04-0208-05

Determination of 5 kinds of Inorganic Elements in Canned Fish by ICP-MS in International Proficiency Test and the Analysis of Result

WANG Xin-mei, LI Li-min, WANG Ke, JI Shen

(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

Abstract: Totally of 5 elements in canned fish of arsenic, mercury, cadmium, copper and lead were analyzed in FAPAS international proficiency test. The method was based on microwave sample digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Standard addition method was applied for calibration. The method is reliable, and the result matches the assigned value well. A comparative study on respects of results, sample preparation, method of determination is given according to FAPAS proficiency test statistic report.

Key words: ICP-MS; standard addition method; FAPAS; inorganic elements; canned fish

英国全球实验室食品分析水平评估计划 (Food Analysis Performance Assessment Scheme, FAPAS) 是专门从事全球食品、水质、化工等检测方面能力验证的组织, 通过实验室间测试结果的比对来判定实验室能力。该组织的能力验证计划是全球食品领域最大、最全面的分

析化学水平测试计划, 也是国际上食品分析领域最具权威性的评价体系。它通过发送统一制作的测试样品给各个实验室进行实际测试, 再将实验室的测试结果进行统计分析, 通过各个实验室结果的一致性来判定实验室对于特定项目的检测能力。能力验证并不限定前处理及检测技术,

实验室可选择最可靠的检测方法进行分析。通过国际参加能力验证,可发现实验室存在的问题和监控实验室的运行状态,提高实验室检测能力和检测水平,确保检测的质量。

本工作报告了在 FAPAS 能力验证 0774 罐装鱼中无机元素的测定(本实验室编号为 114),采用微波消解法进行样品前处理,电感耦合等离子体质谱法进行检测,经比较研究后,采用更为精确的标准加入法进行定量分析;并研究 FAPAS 能力验证结果统计报告,通过对测定结果、样品前处理、检测方法等方面的分析,提出有关元素测定的技术要点。

1 试验部分

1.1 试剂与样品

硝酸(优级纯);德国 Merck 公司产品;超纯水;Millipore 公司 Milli-Q 纯水器制得,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅、砷、汞、镉、铜标准溶液;购自上海市计量测试技术研究院; $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内标溶液(^6Li 、 Sc 、 Ge 、 Y 、 In 、 Tb 、 Bi);美国 Agilent 公司产品。参考标准物质为罐装鱼(FAPAS T0733),能力验证用测试样品为罐装鱼(FAPAS 0774);均购自 FAPAS。

1.2 仪器与工作条件

Mars-xp 微波消解系统;美国 CEM 公司产品;7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS);美国 Agilent 公司产品;Sartorius BT224S 型电子天平;德国 Sartorius 公司产品。ICP-MS 仪器操作条件和采集参数列于表 1。

表 1 Agilent 7500ce ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of Agilent 7500ce ICP-MS

参数	设定值
射频功率	1 400 W
采样深度	8.0 mm
等离子气流量	$15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
载气流量	$1.15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
样品提升速率	$1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
分析模式	定量分析
数据采集模式	跳峰采集模式
单位质量数采集点数	3
数据采集重复次数	3
积分时间	0.5 s

1.3 样品前处理方法

精密称取 0.5 g 样品,置于消解罐中,加入 5 mL 高纯硝酸,密封,放入微波消解炉中。按表 2 所示的消解程序设定步骤进行升温消解,消解结束,待消解罐冷却后,打开消解罐,用超纯水转移至 50 mL 容量瓶中,并定容至刻度,摇匀,备用。同时做试剂空白试验。

表 2 微波消解程序

Table 2 The program of microwave digest

步骤	升温时间 /min	保持时间 /min	温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	5	5	120
2	5	5	160
3	4	10	180

1.4 测定方法

同时采用外部校准法和标准加入法进行分析。外部校准标准曲线法是 ICP-MS 最常用的定量方法,适合于多批样品的分析。标准加入法是 ICP-MS 分析中的另一种定量方法,其优点是基体匹配,结果精确。

1.4.1 外部校准法试验方法

以 5% 硝酸溶液为空白,配制 As、Cu 浓度分别为 1 、 5 、 10 、 $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd 浓度分别为 0.0 、 0.08 、 0.15 、 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg 浓度分别为 0.1 、 0.2 、 0.5 、 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb 浓度分别为 0.05 、 0.1 、 0.5 、 1 、 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液,进样分析,做校准工作曲线,5 种元素的线性回归方程及其相关系数列于表 3。

表 3 5 种元素的线性回归方程及相关系数

Table 3 The linear equation and correlation coefficient of 5 kinds of elements

元素	线性方程	相关系数
As	$Y=0.0104X+0.001219$	0.9999
Cd	$Y=0.002289X+0.00001482$	0.9999
Hg	$Y=0.0023X+0.000111$	0.9995
Cu	$Y=0.1303X+0.04523$	1.0000
Pb	$Y=0.02854X+0.00186$	0.9999

按 1.3 方法制备供试品溶液,按仪器工作条件分别测定供试品溶液的响应值,从校准工作曲线计算出供试品溶液中各元素的含量。

1.4.2 标准加入法试验方法

精密称取 0.5 g 样品,一式 5 份,置于消解罐中,分别加入一定量的标准溶液(见表 4),按 1.3 方法进行样品消解并定容至 50 mL,备用。

表 4 样品添加标样浓度系列

Table 4 The amount of added standards in samples

	As/ng	Hg/ng	Cd/ng	Cu/ng	Pb/ng
样 1	0	0	0	0	0
样 2	62.5	5	0.5	125	5
样 3	125	10	1.25	120	10
样 4	200	20	3	400	20
样 5	500	30	5	500	30

表 5 两种方法的罐装鱼标准物质各元素测定结果

Table 5 The analysis results of 4 elements in reference material with different methods

元素	测定结果(外部校准法) /($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定结果(标准加入法) /($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	参考值 /($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	范围 /($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
As	1240	964	864	582~1 147
Cd	22	23	25	14~36
Hg	13	13	16	9~23
Cu	11.9	12	11.5	8.9~14.0
Pb	40.5	42	62.5	35~90

表 6 罐装鱼比对反馈统计表

Table 6 The feedback statistic table of FAPAS 0774

	As	Cd	Hg	Cu
中位值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	344	2.59	19.9	726
满意数	81	57	111	115
参加总数	133	114	145	141
满意率/%	61	50	77	82
114# 实验室提交的结果/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	340.4	2.4	21.0	685
114# 实验室 Z 值	-0.1	-0.3	0.2	-0.3

按仪器工作条件分别测定标准系列溶液的响应值,以标准溶液的浓度为横坐标,响应值为纵坐标,根据所绘制的直线外延与横轴的交点求出元素的浓度,计算样品中各元素的含量^[1]。

1.4.3 标准参考物质的测定

为验证方法的准确度,用上述两种方法对标准参考物质罐装鱼进行分析,结果列于表 5。

结果表明,采用标准加入法和外部校准法测定供试品溶液中砷、镉、汞、铜、铅的含量,其镉、汞、铜、铅元素的测定结果基本一致,均与参考值吻合;但采用这两种方法测得的砷元素含量存在较大差异,说明存在基体干扰影响砷的测定,外部校准法的测定结果与参考值差异较大,且超出了允许的误差范围,标准加入法的测定结果在允许误差范围内,与参考值吻合。因此宜采用标准加入法以消除基体的干扰,使结果更为准确。

FAPAS 反馈的统计结果列于表 6。

2 讨论

2.1 FAPAS 能力验证 0774 的总体情况

本次能力验证 FAPAS 0774 罐装鱼中 5 种无机元素砷、镉、汞、铜、铅的测定项目,共有 191 家实验室参加,其中全部指标均为“满意”的实验室只有 39 个。由于各实验室提交的铅元素结果离散严重,导致对铅元素无法评价,只对其余 4 个元素进行了评价。

本试验采用微波消解法进行样品前处理,电感耦合等离子体质谱法进行检测,经比较研究后,采用更为精确的标准加入法进行定量分析;FAPAS 能力验证结果统计报告显示,本实验室提交的结果均为“满意”^[2]。

2.2 元素检测方法

目前,元素检测方法主要有火焰原子吸收光谱法(FAAS),石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS),原子荧光光谱法(AFS),电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。各方法主要特点列于表 7,由表 7 可知,电感耦合等离子体质谱法与其他方法相比,在检出限、线性范围、工作效率、干扰程度等方面有着显著的优势。

表 8 统计分析了采用各检测方法的实验室总数及其测定 4 种元素的满意率^[2]。从所采用检测方法实验室的数量上看,大多数实验室采用的是石墨炉原子吸收法(FAAS),其次是电感耦合等离子质谱法,而采用原子荧光光谱法(AFS)、火焰原子吸收光谱法(GFAAS)、电感耦合等离子原子发射光谱法(ICP-OES)的实验室相对较少。

从满意率上看,除汞元素外,采用 ICP-MS 法测定各元素的满意率均明显高于总体满意率;

采用 GFAAS 法、AFS 法或 ICP-OES 法测定各元素满意率与总体满意率相比有高低;而采用 FAAS 法测定各元素满意率均低于总体满意率。由此可见,电感耦合等离子体质谱在痕量分析的准确度上有着明显的优势,是目前元素分析的最佳技术。

2.3 样品前处理方法

目前元素分析的前处理方法主要有干法灰化,湿法消化和微波消解。干法或湿法消化,挥发性元素易损失,造成污染的机会较大;而微波消解法,其消解液可用于多元素同时测定,分析快速准确、回收率高、试剂消耗少。

从表 9 的统计分析看,参加能力验证的实验室大多数采用微波消解法,所有元素的满意率均高于总体满意率;而采用干法灰化或湿法消化的实验室相对较少,某些满意率低于总体满意率^[2]。另外,实验中应尽量采用高纯度试剂,在操作全过程中注意避免污染,以提高分析质量。

表 7 各种元素检测方法的特点^[3]

Table 7 Overview of elemental analysis techniques

	火焰原子吸收 分光光度法 FAAS	石墨炉原子 吸收分光光度法 GFAAS	原子荧光光谱法 AFS	电感耦合等离子 体原子发射光谱法 ICP-OES	电感耦合等 离子质谱法 ICP-MS
检出限	ppb 部分元素好	ppt 部分元素非 常好	ppt~ppb 部分元 素好	ppb 多数元素好	ppq~ppt 多数元 素非常好
线性范围	$10^2 \sim 10^3$	$10^2 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^4$	$10^4 \sim 10^6$	$10^7 \sim 10^9$
元素覆盖范围	>68	>50	<15	>73	>75
干扰	中等	中等	中等	较多	少
多元素同时分析	不可行	不可行	不可行	可行	可行
进样量	非常高	非常低	低	高	低
应用推荐	常量元素测定	微量或痕量元素 测定	部分微量和痕量 元素测定	微量或常量元素 测定	微量或痕量元素 测定

表 8 检测方法分析表^[2]

Table 8 The comparison on method of determination

	As		Cd		Hg		Cu	
	总数	满意率/%	总数	满意率/%	总数	满意率/%	总数	满意率/%
总体	133	6	114	50	145	77	141	82
电感耦合等离子体质谱法	37	89	32	88	21	81	29	93
石墨炉原子吸收光谱法	47	60	77	39	102	82	34	94
火焰原子吸收光谱法	—	—	21	38	—	—	39	69
原子荧光光谱法	8	38	—	—	12	92	—	—
电感耦合等离子体原子发射光谱法	8	63	7	57	3	67	13	77

表 9 样品前处理方法分析表^[2]

Table 9 The comparison on method of sample preparation

	As		Cd		Hg		Cu	
	总数	满意率/%	总数	满意率/%	总数	满意率/%	总数	满意率/%
总体	133	61	114	50	145	77	141	82
干法灰化法	21	86	33	61	11	91	29	72
湿法消解	28	64	30	57	40	70	24	92
微波消解法	61	69	77	70	63	86	63	84

2.4 分析方法的验证

为确保检测的准确性,应通过采取有效的质量控制手段,选择确认可靠的检测方法,严格控制检测过程中可能存在的不确定因素。质控样品分析是验证方法准确性的有效手段之一。本次实验通过对罐装鱼标准参考物质的分析,得出标准加入法能够消除基体干扰,使结果更准确,保证比对结果的准确性。

2.5 能力验证结果评价

目前,国内外能力验证和比对测试活动中,普遍采用 Z 值来评定参加者检测能力, $Z = (x - \bar{Y})/\sigma$ 用以确定某数据 x 与参加比对的全部数据样本均值的偏离程度(σ 为样本的总体标准偏差)。 Z 值在 2 以内,为满意数据;2~3 之间为可疑数据;大于 3 的为离群数据。

由于元素检测技术的多样性,不同检测手段的灵敏度差异很大,在能力测试中,实验室采用不同的检测技术进行分析。多种检测技术与相对单一检测技术相比,前者测定结果的中位值(assigned value)与“真值”之间的差距相对较大,因此 Z 值在 2 以内为满意数据,即可反映检测结果的准确性,不宜一味追求 Z 值与零的接近程度,并以此来评判比对测试结果的优劣。

对不同的检测技术进行分析,在某些情况下可能造成某些元素提交结果间的差异很大,导致数据离散严重而无法统计的情况。例如本次能

力验证罐装鱼中的砷、镉、汞、铜、铅 5 种元素的测定项目,由于铅含量极低,一部分实验室提交数据为小于检测限,另一部分虽提交了具体数值,但差异很大,从 1~1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不等,因此对于铅元素无法用 Z 值来进行评价。

3 结 论

本试验采用微波消解法处理样品,以电感耦合等离子体质谱法同时测定样品中的多种元素,经比较研究后,采用更为精确的标准加入法进行 5 种元素的定量分析,并参加了 FAPAS 的能力验证,FAPAS 反馈的能力验证统计报告显示所有指标的 Z 值在 -0.3~-0.2 之间,结果令人满意。

通过对统计报告的分析,认为以微波消解法作为样品前处理方法,电感耦合等离子体质谱法作为检测方法是值得推荐的元素分析方法。

参考文献:

- [1] 王 虎,游俊富,黄德琪,等. 用标准加入电感耦合等离子(ICP-MS)法测定白酒中的锰、铅、铜[J]. 光谱实验室,2000,17(5):548-550.
- [2] FAPAS Proficiency Test 0774 Metallic Contaminants in Canned Fish Report.
- [3] The new standard for inorganic analysis, American Laboratory News, Nov, 1998.