

ICP - Mass Spectrometry

作者:

于学雷, 侯新伟, 朱敏

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司

ICP-MS测定食品级
氯化钙中砷和铅

引言

氯化钙作为一种食品添加剂, 可用作稳定剂和凝固剂、增稠剂、营养强化剂及其它等。使用范围包括豆制品、稀奶油、软饮料、

甜汁甜酱、果酱、调制水及食品工业用加工助剂^[1]。实际使用中, 氯化钙又以无水氯化钙、二水合氯化钙和氯化钙溶液三种形式进行食品添加^[2]。不管氯化钙以何种形式添加, 依据《GB 22214食品添加剂 氯化钙》卫生要求, 其重金属必须符合要求, 具体为铅小于5 mg/kg, 砷小于3 mg/kg。铅和砷的测定方法参照GB/T 5009.12和GB/T 5009.76进行分析。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽和多元素同时测定等特点。ICP-MS技术被广泛应用于环境、食品和临床等领域。使用ICP-MS测定食品级氯化钙中铅和砷, 其中砷只有一个同位素—— ^{75}As , 其受到 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 多原子离子干扰, 该干扰严重影响ICP-MS测定砷的准确性。碰撞反应池技术是目前ICP-MS仪器消除多原子离子干扰的可靠技术。目前, 该技术依据动能甄别 (KED) 碰撞和质量甄别 (DRC) 反应两种不同的消除原理在ICP-MS仪器上得以实现。PerkinElmer公司的NexION® 350 ICP-MS具有通用池技术 (UCT®), 是目前唯一的在一台ICP-MS上可实现KED碰撞和DRC反应技术的仪器。本文介绍了采用ICP-MS测定食品级氯化钙中铅和砷的方法, 利用DRC技术进行质量转移, 消除砷潜在的多原子离子干扰。

实验部分

实验原理

样品经直接稀释后, 所得溶液在ICP-MS上利用标准曲线法结合内标元素校正进行检测, 使用内标元素的目的在于校准可能存在的基体干扰。检测时利用标准模式 (STD, 不使用碰撞反应池技术) 测定铅, 利用质量转移氧气反应模式 (DRC, 氧气作为反应气) 将 ^{75}As 转化为 ^{91}AsO 避开 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 多原子离子对 ^{75}As 的干扰, 实现高干扰下低含量砷的准确测定。

试剂和标准品

1000 $\mu\text{g/mL}$ 的砷元素单标 (PerkinElmer); 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的铅元素单标 (PerkinElmer); 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的钙元素单标 (PerkinElmer); 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的镉元素单标 (PerkinElmer); 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的铋元素单标 (PerkinElmer); 电子级硝酸和盐酸 (日本多摩化学); 超纯水 (电阻率大于18.2M Ω , Millipore); 带刻度的50mL离心管。

仪器

采用PerkinElmer NexION® 350X型ICP-MS 进行测定。所用进样系统包括同心雾化器、2.0mm中心管、进样三通、炬管及大口径三锥系统 (采样锥1.1mm、截取锥0.9mm、超级截取锥1.0mm)。该仪器具有通用池技术 (UCT®), 在通用池内可使用包括高纯氦气、高纯甲烷气、高纯氧气、高纯混合气如 NH_3/He 、 H_2/He 等作为碰撞反应气进行检测。

根据食品级氯化钙样品特点, 铅 (^{208}Pb), 一般没有多原子离子干扰, 故采用标准模式 (STD, 不使用碰撞反应池技术) 测定; 砷 (^{75}As), 则受到氯化钙中 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$

等多原子离子干扰。本实验采用高纯氧气作为反应气通入到通用池中, 将 ^{75}As 质量转移至 ^{91}AsO 进行测定, 从而避开 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 对 ^{75}As 的干扰。

仪器参数如下表1所示:

表1. ICP-MS仪器工作参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
RF功率 (w)	1600	反应气 (mL/min)	O ₂ 0.6
等离子体气 (L/min)	18	Rpq	0.6
辅助气 (L/min)	1.2	离子透镜	AutoLens
雾化气 (L/min)	1.02	分析质量数	^{91}AsO , ^{208}Pb
检测器模式	双模	内标元素	^{115}In , ^{209}Bi

样品前处理

称取约50mg样品, 用1% HON_3 稀释至50mL。随法同做试剂空白。

校准曲线

以 AsO/In , Pb/Bi 为Y轴, 以标准溶液浓度为X轴, 作标准曲线见图1。由图中可知, ^{91}AsO 和 ^{208}Pb 在0.05 $\mu\text{g/L}$ -0.2 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数优于0.9999, 满足检测精度的需要。

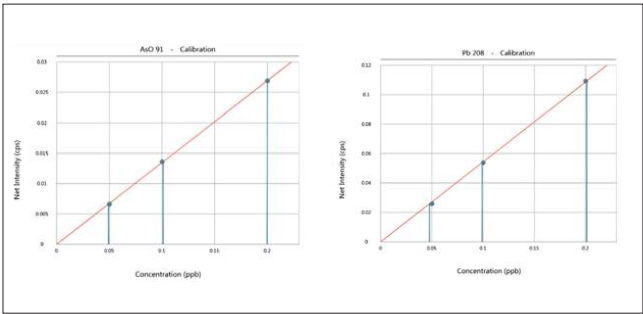


图1. 砷 (^{91}AsO) 反应模式及铅 (^{208}Pb) 标准模式标准曲线

^{75}As 受到氯化钙中 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 等多原子离子干扰, 可以通过动能甄别 (KED) 碰撞模式消除多原子离子干扰, 也可以通过高纯氧气作为反应气进行质量转移的动态反应模式 (DRC) 消除相应的多原子离子干扰。两者的区别在于KED碰撞消除干扰的同时分析元素的灵敏度有很大损失, 因而干扰消除能力受到限制, 而DRC反应模式消除干扰的同时分析元素的灵敏度几乎不损失, 大大提高多原子离子干扰消除能力, 获得更低的检出能力。

检出能力

在最优化的实验条件下, 重复测定7次0.1% CaCl_2 溶液, 以响应值的3倍标准偏差 (3SD)所对应的待测元素浓度作为检测限。 ^{91}AsO 的检出限为0.726 ng/L, 铅的检出限为0.286 ng/L, 远低于限量值等同浓度 $3\mu\text{g/L}$ 和 $5\mu\text{g/L}$ (以称样量50mg, 定容体积50mL计), 很好地满足了食品级氯化钙重金属含量测定的要求。

检测结果

对客户送检的食品级氯化钙进行测定, 其检测及加标回收结果如下表2所示。结果显示, 送检的食品级氯化钙中砷、铅含量均符合《GB 22214食品添加剂 氯化钙》限量要求, 加标回收良好, 表示该测试方法可靠。

结论

本实验利用UCT®通用池ICP-MS对氯化钙中铅、砷进行检测, 利用PerkinElmer NexION® ICP-MS的通用池DRC技术, 采用高纯氧气作为反应气通入到UCT®中, 将 ^{75}As 质量转移至 ^{91}AsO 进行测定, 从而避开 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 对 ^{75}As 的干扰, 实现高基质中低含量砷的测定。本法前处理简单, 标准线性和加标回收率均较为理想, 符合日常样品测定要求, 适合在其他食品添加剂的测定中推广。

参考文献

- [1] 天津轻工业学院食品工业教学研究室, 食品添加剂[M], 北京: 中国轻工业出版社, 1985.7
- [2] GB 22214-2008, 食品添加剂 氯化钙[S]

表2. 检测结果

	1#样品 mg/kg	2#样品 mg/kg	加标量 mg/kg	1#加标 mg/kg	2#加标 mg/kg	1#回收率	2#回收率
砷	0.0916	0.0952	0.0900	0.1739	0.1803	91.44%	94.56%
铅	0.0693	0.0721	0.0700	0.1380	0.1394	98.14%	96.14%

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。