

论著

电感耦合等离子体原子发射光谱技术中乙酸溶剂效应的消除及其在食具材料检测中的应用

焯斌宗¹ 杨元² 田华³

(1. 成都市食品药品检测中心, 四川 成都 610045; 2. 成都市疾病预防控制中心, 四川 成都 610021; 3. 四川大学华西公共卫生学院, 四川 成都 610041)

摘要:目的 探讨电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法中乙酸溶剂效应的消除方法。方法 通过优化等离子体工作参数、采用基体匹配法制作工作曲线,消除 ICP-AES 中的乙酸溶剂效应的干扰。结果 建立了 ICP-AES 法测定食具等材料中乙酸浸泡液中 7 种痕量金属元素的方法。在优化的等离子体工作参数条件下,方法的检出限(mg/L):砷 0.018;镉 0.003;铬 0.003;铜 0.006;镍 0.003;铅 0.010;锌 0.002。样品加标回收率为 83.0% ~ 115.2%,精密度(RSD)为 0.2% ~ 8.1%。结论 方法的检出限、准确度、精密度均符合痕量元素的分析要求,已用于实际样品中的 7 种重金属元素的分析,结果满意。

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱法;乙酸;溶剂效应;金属元素

中图分类号:O65 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)04-0321-05

Eliminating the Acetic Acid Solvent Effect in ICP-AES and Their Application in the Examination for Food Containers

QIAO Bin-zong, YANG Yuan, TIAN Hua

(Chengdu Municipal Testing Center for Food and Drug, Sichuan Chengdu 610045, China)

Abstract: Objective To eliminate the acetic acid solvent effect in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). **Method** Optimizing the operating parameters on plasma and preparing working curves with matrix matching method to eliminate the interference caused by acetic acid solvent effects. **Results** An ICP-AES method was established on determining seven metal elements in acetic acid solution in which food related materials have been soaked. Under the optimal conditions, the limit of detection of this method was 0.018, 0.003, 0.003, 0.006, 0.003, 0.010 and 0.002 mg/L for As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn respectively with a RSD of 0.2% - 8.1% and the spiked recovery of 83.0% - 115.2%. **Conclusion** The accuracy, precision and the limit of detection of this method were suitable for the analysis of trace elements, the analysis of seven metals in the soaking solution of food related rubber products and food containers are satisfactory.

Key words: ICP-AES; Acetic Acid; Solvent Effects; Metal Elements

食具等材料中金属元素的含量是判断食具材料合格与否的重要卫生指标。国家标准^[1,2]通过检测食具材料的乙酸浸泡液中金属元素的含量,然后对食具材料中金属元素指标进行卫生学评价。所采用的检测方法基本是原子吸收法^[2],该法分析速度慢,影响分析的时效性。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术,以线性范围宽、具有多元素同时或顺序测定的能力、分析速度快、化学干扰少的优点,相对于原子吸收光谱具有明显的技术优势,并广泛应用于水质、地质、冶金等领域。GB/T 5750—

2006《生活饮用水标准检验方法》已把 ICP-AES 法作为生活饮用水中金属元素测定的推荐分析方法,国家职业卫生标准 GBZ/T 160 已把 ICP-AES 法作为职业卫生领域的国家标准分析方法,食品分析中也把 ICP-AES 法作为蜂蜜中金属元素测定的国家标准分析方法。目前该法已经超越原子吸收法,成为痕量元素的主要分析方法之一。

由于 ICP-AES 法存在无机酸、易电离元素、有机溶剂 3 种效应,导致分析信号的提高或抑制,影响测定结果的准确度和精密度^[3],因此 ICP-AES 中基体效应的研究一直是广大光谱工作者非常关注的课题,并不断地寻找消除这些干扰的方法。

乙酸是一种广泛使用的具有无机酸性质的有机溶剂,ICP-AES 法直接测定乙酸介质中金属元素由

收稿日期:2009-09-30

作者简介:焯斌宗 男 硕士 副主任技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail: lhjy20042008@sina.com

于存在乙酸溶剂效应,导致等离子体不稳定、测定精密度差、准确度不够高,并且需要将乙酸除去并消解样品而测定,费时、手续繁杂而应用受限。

本试验提出了消除乙酸溶剂效应的方法,建立了 ICP-AES 直接测定食品用橡胶制品、食品容器浸泡液中 7 种痕量金属元素的方法。在该方法的操作条件下,ICP-AES 法测定乙酸浸泡液中痕量金属的灵敏度和检出限、回收率和相对标准偏差(RSD)都符合痕量分析的要求。用于实际样品的测定也令人满意。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器

美国 TJA 公司的端视 TraceScan 电感耦合等离子体发射光谱仪,27.12 MHz 的射频发生器,1 200 线/毫米和 2 400 线/毫米的组合光栅,光电倍增管作为检测器,玻璃同心雾化器,旋流雾化室。

1.2 样品

随机购买不同品牌的婴儿橡胶奶嘴、高压锅垫圈、陶瓷碗、聚乙烯调味料盒共 9 个产品。

1.3 仪器工作条件

功率 1 150 W,冷却气流量:高,辅助气流量 0.5 L/min,雾化压力 25 psi,样品提升量 2.22 ml/min,积分时间 2 s。

1.4 元素的分析谱线

砷 I 193.759 nm,镉 I 228.802 nm,铬 II 267.716 nm,铜 I 324.754 nm,镍 II 221.647 nm,铅 II 220.353 nm,锌 II 206.200 nm。

1.5 镁强度比的测定

分别以 0、3%、5%、7%、10% 的乙酸为介质,配制 0.5 mg/L 的镁标准溶液,测定镁 II 280.270 nm 与镁 I 285.213 nm 的强度比。

1.6 标准溶液和试剂

金属元素的标准溶液均为市售国家标准溶液 1 000 mg/L(国家钢铁材料测试中心);盐酸(分析纯,成都红鹤化工厂);冰乙酸(分析纯,成都金山化工试剂厂)。

使用时配制浓度为 10.0 mg/L 的 7 种元素(砷,镉,铬,铜,镍,铅,锌)的混合标准溶液,其介质为 10% 的盐酸。保存期为 2 周。临用前逐级稀释配制工作标准液。

工作曲线的制备:分别取混合标液(含砷,砷,镉,铬,铜,镍,铅各 10 mg/L)0、1.25、2.50、5.00 ml 至 50 ml 容量瓶,以 4% 乙酸定容至刻度。

1.7 样品前处理

按照国家标准对样品进行处理^[2,4-6],处理后的

溶液直接上机测定。同时做样品加标实验,标准加入的浓度分别为 0.1 和 0.2 mg/L。

2 结果与分析

2.1 等离子炬状态的测试

在 ICP-AES 中可以通过采用一定的条件(高功率 >1 200 W、低雾化气流量、分析物在中心通道的更长滞留时间),使等离子炬达到稳健状态(robust condition),在一定程度上消除有机溶剂干扰。

Mg II 280.270 nm /Mg I 285.213 nm 的比值已成为等离子炬状态的判断依据,比值大于 8 为稳健状态;比值小于 4 为非稳健状态。

本试验采用 Mg II 280.270 nm /Mg I 285.213 nm 作为谱线对,考察不同乙酸浓度下等离子炬状态的变化,结果见图 1。

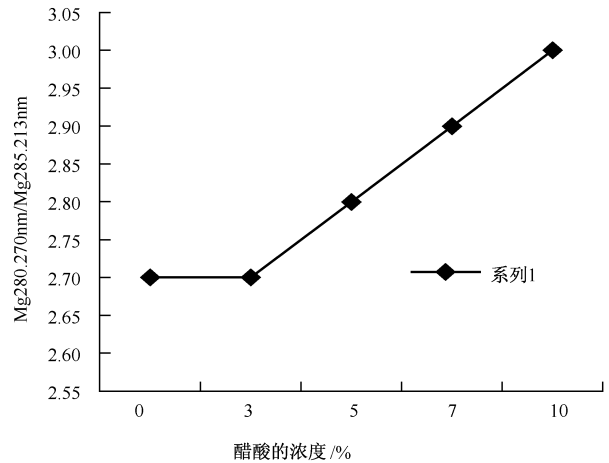


图 1 不同浓度乙酸对镁强度比的影响

图 1 表明,在所试验的乙酸浓度内,Mg II 280.270 nm/Mg I 285.213 nm 最大比值在 3 左右,等离子炬为非稳健状态。受仪器的限制,难于获得等离子体的稳健条件。

2.2 乙酸溶剂效应消除的方法

有机溶剂效应影响检测结果很大程度取决于有机溶剂的性质和所用等离子体仪器。文献[7]综述了 ICP-AES 中有机溶剂效应及消除方法。

2.2.1 基体匹配法

标准加入法应用于 ICP-AES 溶剂干扰的消除,可获得良好的结果,但是这种方法耗时、样品用量大,实际应用受限;在内标法中,选用合适的内标元素对于消除溶剂干扰具有非常重要的作用,由于 ICP-AES 的多元素测定的特点,使得内标元素的选择非常困难;基体匹配法是光谱分析中最常用的方法,该方法要求知道基体的组成和浓度。基于本工作的实际情况,选择基体匹配法,即用 4% 的乙酸溶液配制工作曲线。

2.2.2 优化等离子体的工作参数

优化分析参数,可以降低溶剂效应^[8],并且还可提高等离子体的稳定性和某些元素的灵敏度^[9]。因此本试验对 ICP-AES 的分析参数进行了优化。

2.2.2.1 等离子体功率的优化

在有机溶剂的等离子体光谱分析中,射频功率不仅对分析谱线强度和光谱背景强度有影响,而且对等离子体的形成与稳定有重要影响。由于有机溶剂在等离子体中要分解产生 C、C₂、CN、H、OH 等产物,同时分解有机物消耗热量,只有增加功率才能保持等离子体的稳定,因此更高的功率有助于等离子体的稳定。在本试验中,可选用的功率有 750、950、1 150 W,极限功率为 1 350 W,考虑到仪器的安全运行,本试验选用功率

为 1 150 W。

2.2.2.2 雾化压力的优化

在 ICP-AES 分析中,无论是水还是有机物作溶剂,雾化压力对谱线强度有明显的影响。本试验考察了雾化压力对 7 种元素发射强度的影响,结果见图 2。图 2 表明,7 种元素的发射强度先随雾化压力的增加而增大,当压力达 25 psi 时,达到极大值,然后随压力的持续增加而降低,压力为 45 psi 时发射强度达到最低值。本试验选用 25 psi 作为多元素同时测定的条件。

2.2.2.3 样品提升量的优化

与雾化压力对发射强度影响相比较,样品提升量对谱线发射强度有影响但影响较小。结果见图 3。

7 种元素的发射强度在 0.74 ml/min 时最低,

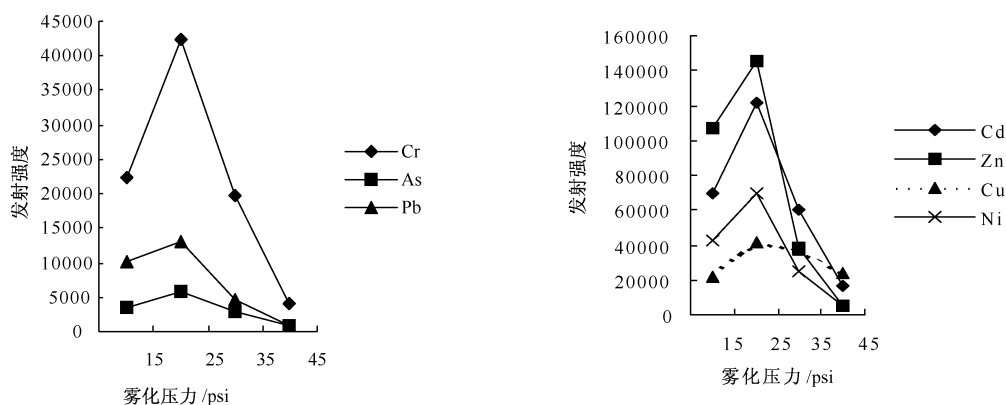


图 2 雾化压力对发射强度的影响

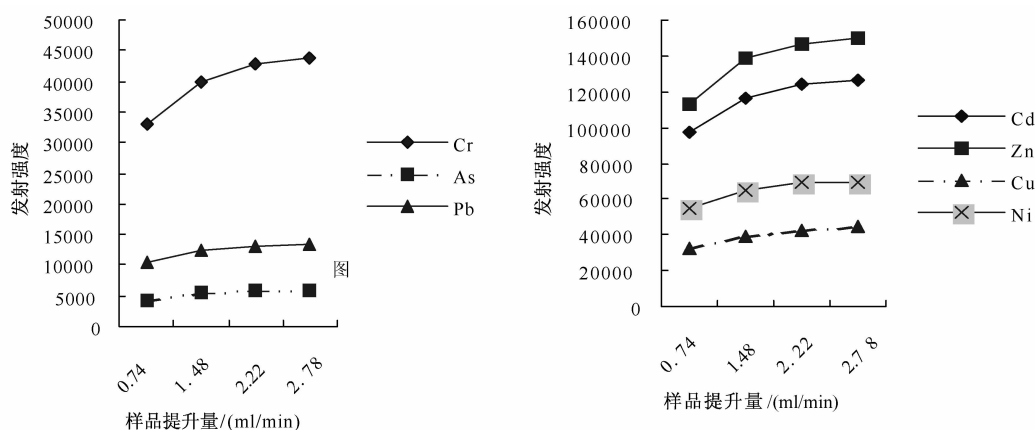


图 3 样品提升量对发射强度的影响

随着提升量的提高,发射强度均增大,无论是原子线还是离子线都增加 20% 以上。从 2.22 ml/min 到 2.78 ml/min 则增加比较缓慢。考虑样品的提升量越大消耗样品越多,本试验选用 2.22 ml/min。

2.2.2.4 辅助气流量的优化

与水溶液不同的是,有机溶剂引入等离子体时辅助气流量的变化对谱线发射强度有较大程度的影响。结果见图 4。

试验结果表明,元素的发射强度随辅助气流量

增加而降低,但谱线强度降低的程度与原子线和离子线的类型有关,离子线锌 II、铅 II、镍 II、铬 II 降低非常明显,而原子线铜 I、砷 I、镉 I 降低不明显。Pan Changkang^[10]报道当有机样品引入等离子体时,选用尽可能低的辅助气流量和较高的观测高度,并用较高的功率来提高有机物的分解,获得更好的分析性能。因此,优化辅助气流量对于降低有机溶剂效应具有重要意义。本试验选用辅助气流量 0.5 L/min。

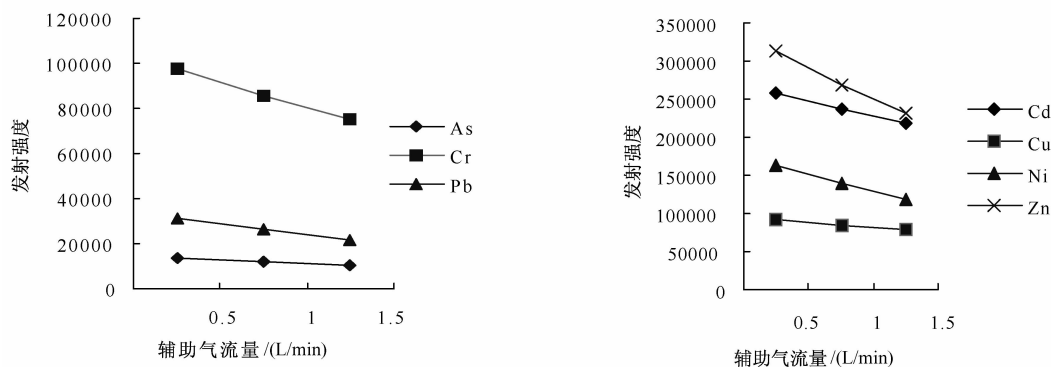


图4 不同辅助气流量对元素发射强度的影响

2.3 样品分析

2.3.1 方法检出限、校正曲线的线性相关性试验

平行测定空白溶液 20 次,按照国际纯化学与应用化学联盟(IUPAC)的规定,各元素检出限分别为(mg/L): 砷 0.018; 镉 0.003; 铬 0.003; 铜 0.006; 镍 0.003; 铅 0.010; 锌 0.002。

采用 4% 的乙酸为基体配制工作曲线的标准系列溶液,所试验的元素的线性相关系数 r 均在 0.999 以上。

2.3.2 样品测定结果及准确度和精密度试验

试验测定了 9 种食具等材料的 4% 乙酸浸泡液中的 7 种重金属元素的含量,并进行样品加标回收试验,回收率在 83.0% ~ 115.2% 之间, $RSD(n=6)$ 在 0.2% ~ 8.1% 之间,结果见表 1。

试验结果表明,所建立的测定食品相关材料 4% 的乙酸浸泡液中金属元素方法,检出限能力强,有较高的准确度和良好的精密度,应用于实际样品的测定,结果满意。

表1 9种食具材料中7种重金属元素含量的测定结果

样品号	元素波长(nm)	测定值(mg/L)	加标量(mg/L)	测得值(mg/L)	回收率(%)	RSD(%)
1	砷 193.759	0.019	0.2	0.202	91.5	2.1
2		<0.018	0.2	0.217	108.4	2.2
3		<0.018	0.2	0.221	110.3	2.7
4		<0.018	0.2	0.223	111.3	2.9
5		<0.018	0.2	0.216	108.0	3.3
6		<0.018	0.1	0.104	104.2	4.3
7		<0.018	0.1	0.103	103.2	3.0
8		<0.018	0.1	0.097	97.4	2.6
9		<0.018	0.1	0.083	83.0	6.1
1	镉 228.802	<0.003	0.2	0.212	105.9	0.2
2		<0.003	0.2	0.215	107.4	0.6
3		<0.003	0.2	0.201	100.4	0.9
4		<0.003	0.2	0.215	107.7	0.5
5		<0.003	0.2	0.210	105.0	0.4
6		<0.003	0.1	0.106	105.8	3.5
7		<0.003	0.1	0.110	110.1	1.1
8		<0.003	0.1	0.108	107.5	0.8
9		<0.003	0.1	0.105	104.9	0.8
1	铬 266.716	<0.003	0.2	0.205	102.3	0.8
2		<0.003	0.2	0.211	105.3	0.8
3		<0.003	0.2	0.206	103.0	1.2
4		<0.003	0.2	0.215	107.3	0.7
5		<0.003	0.2	0.212	105.9	0.8
6		<0.003	0.1	0.102	101.7	5.6
7		<0.003	0.1	0.111	111.4	1.2
8		<0.003	0.1	0.112	111.5	1.0
9		<0.003	0.1	0.112	112.0	1.4

续表1 9种食具材料中7种重金属元素含量的测定结果

样品号	元素波长 (nm)	测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
1	铜 324.754	<0.006	0.2	0.213	106.6	0.9
2		<0.006	0.2	0.220	110.2	0.9
3		<0.006	0.2	0.226	113.0	0.4
4		<0.006	0.2	0.226	112.9	0.8
5		0.007	0.2	0.216	104.5	0.9
6		<0.006	0.1	0.100	100.2	3.8
7		<0.006	0.1	0.106	106.4	1.2
8		<0.006	0.1	0.109	108.6	0.9
9		<0.006	0.1	0.113	112.9	1.5
1	镍 221.647	<0.003	0.2	0.186	92.9	0.4
2		<0.003	0.2	0.197	98.6	0.6
3		<0.003	0.2	0.175	87.4	1.2
4		<0.003	0.2	0.204	102.2	0.6
5		<0.003	0.2	0.175	87.7	2.7
6		<0.003	0.1	0.099	98.5	8.1
7		<0.003	0.1	0.103	103.2	1.1
8		<0.003	0.1	0.101	100.6	1.0
9		<0.003	0.1	0.107	106.8	2.2
1	铅 220.353	<0.010	0.2	0.212	106.1	1.9
2		<0.010	0.2	0.216	108.2	1.6
3		<0.010	0.2	0.206	103.0	1.7
4		<0.010	0.2	0.220	109.8	0.8
5		<0.010	0.2	0.216	107.8	1.9
6		0.050	0.1	0.137	86.7	3.0
7		<0.010	0.1	0.103	103.1	4.9
8		<0.010	0.1	0.096	96.4	1.6
9		<0.010	0.1	0.106	103.4	5.5
1	锌 206.200	0.006	0.2	0.208	101.0	0.9
2		<0.002	0.2	0.227	113.7	0.2
3		<0.002	0.2	0.230	115.2	0.8
4		0.037	0.2	0.221	92.0	0.6
5		0.037	0.2	0.216	89.5	0.9
6		0.026	0.1	0.120	95.0	0.4
7		0.016	0.1	0.122	106.0	0.8
8		0.035	0.1	0.129	94.0	0.5
9		<0.002	0.1	0.111	110.8	0.6

注:1号样品:圆形小孔径奶嘴;2号样品:硅胶奶嘴;3号样品:硅胶密封圈;4号样品:硅胶密封圈;5号样品:锅圈;6号样品:陶瓷碗;7号样品:陶瓷碗;8号样品:陶瓷碗;9号样品:聚乙烯调味料盒。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB/T 5009.66—2003 橡胶奶嘴卫生标准分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [2] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB/T 5009.62—2003 陶瓷制食具容器卫生标准分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [3] 陶锐,高舸,电感耦合等离子体-原子发射光谱分析中基体效应的研究概述 [J]. 中国卫生检验杂志,2002,12(2):249-251.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB 4806.2—1994 橡胶奶嘴卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [5] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB/T 5009.65—2003 食品用高压锅密封圈卫生标准的分析办法[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [6] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB/T 5009.60—2003 食品包装用聚乙烯聚苯乙烯聚丙烯成型品的卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [7] 谯斌宗,杨元. 电感耦合等离子体原子发射光谱法分析中有有机溶剂效应[J]. 理化检验-化学分册,2008,44(11):1124-1128.
- [8] McCRINDLE R. Excitation temperature and analytical parameters for an ethanol-loaded ICP-AES [J]. J Analyt Atomic Spectrometry,1995(10):399-404.
- [9] 郑建国,张展霞. 有机溶剂对 ICP-AES 分析性能影响的研究[J]. 分析测试学报,1998,17(3):58-61.
- [10] PAN Changkang . Role of auxiliary gas flow in organic sample introduction with ICP-AES [J]. J Analyt Atomic Spectrometry, 1992(7):1231-1237.