

# 安捷伦 (Agilent) 环境科学专栏

## 电感耦合等离子体质谱法直接测定酱油中的铅

林 立<sup>1</sup> 陈玉红<sup>2</sup> 田艳玲<sup>1</sup> 张曼玲<sup>1</sup>

(1 国家食品质量监督检验中心, 北京, 100083; 2 安捷伦科技有限公司 (中国), 北京, 100022)

**摘 要** 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法直接测定酱油样品中的痕量铅, 样品无需前处理与稀释, 直接进行测定。外标法绘制工作曲线、在线内标法校准基体效应, 方法简便、快速。根据所建立的方法, 对实验室间比对实验的酱油考察样品进行了分析, 测定值与参考值吻合, 相对标准偏差为 2.5%。用加标回收实验评价了该方法的准确性, 回收率为 94.2%—102%, 结果令人满意。

**关键词** ICP-MS 酱油, 铅。

铅为有毒有害重金属元素之一, 一旦通过食物链进入人体, 会对人体造成较大危害。由于环境与食品的污染, 不可避免地通过原料、加工及储运过程引入铅污染。目前, 各国法规均对食品中的铅做了严格的限量规定。在各类食品中, 酱油属于高盐样品, 通常含有 15%—20% 左右的食盐, 基体复杂, 而其中铅的含量一般较低, 我国食品卫生标准规定: 酱油中铅的含量应  $\leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在高基体的强背景信号下测定低浓度的铅元素是很困难的。酱油中铅的分析通常采用火焰原子吸收法、二硫腈比色法、示波极谱法、石墨炉原子吸收法<sup>[2-4]</sup>等, 但前三种方法或灵敏度较差, 或受基体影响, 样品往往需要复杂的分离富集处理才可满足分析要求; 而石墨炉原子吸收法虽然灵敏度较高, 但由于受基体中大量盐类的干扰, 背景较高, 需要加入基体改进剂并仔细优化升温程序才可实现分析, 颇为耗时。此外, 上述分析方法均要对酱油样品进行消解及多倍稀释, 易造成较大的误差, 在一定程度上影响了方法的检出能力。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具有极高的灵敏度与较宽的线性范围。

本实验采用 ICP-MS 法直接上机测定酱油中的铅, 方法简便、快速, 样品无需消解与稀释, 有效避免了前处理过程中铅的污染或损失, 并且大大降低了检出限, 可以很好地解决酱油中痕量铅的测定。根据所建立的方法, 对实验室间比对实验中的酱油考察样品进行了分析, 测定值与参考值吻合, 结果令人满意。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪。雾化器: Babington 高盐雾化器; 雾化室: 低记忆效应的石英双通道型, Piltier 半导体控温于  $2 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , 消除样品引入时产生的大量蒸汽, 提高 ICP 温度以保证样品解离完全; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 样品锥: Ni 材质, 采样锥孔径 1.0 mm, 截取锥孔径 0.4 mm。

硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ), 优级纯 (Merck); 标准储备液:  $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  铅标准溶液。标准溶液系列由标准储备液逐级稀释配得, 介质为 5% 硝酸; 内标溶液:  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  锂、钪、锆、钇、铋、铟混合标准溶液 (Agilent Par# 5183-4680), 稀释为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 介质为 5% 硝酸; 调谐溶液:  $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  锂、钴、钇、铋、铟混合标准溶液 (2% 硝酸介质) (Agilent Par# 5184-3566); 超纯水 ( $18.2 \text{ M}\Omega$ ), 由 Milli-Q 超纯水系统制得, 用于配置所有标准溶液与样品溶液。

#### 1.2 实验方法

##### 1.2.1 标准曲线配制

分别用 5% 的硝酸将铅储备液逐级稀释为 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  的铅标准溶液系列, 以 5% 硝酸作为空白。在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线。

##### 1.2.2 ICP-MS 工作条件

ICP-MS 仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出, 满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。具体参数如下。

功率:  $1350 \text{ W}$ ; 冷却气流速:  $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 辅助气流速:  $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 载气流速:  $1.10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 样品提升速率:  $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 采样深度: 7.5 mm; 分析模式: 全定量; 氧化物:  $\text{CeO}^+ / \text{Ce}^+ < 0.5\%$ ; 双电荷:  $\text{Ce}^{2+} / \text{Ce}^+ < 2\%$ ; 内标加入方式: 在线内标加入, 以  $^{209}\text{Bi}$  做 Pb 的内标元素; Pb 的质量数选择 208

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的处理与仪器条件优化

对于食品中铅的测定,常需对样品进行前处理,但该过程易造成铅的污染或损失,且较为繁琐.由于酱油本身为液体样品,可以不经消解直接测定.但因其基体复杂,含盐量高,易产生基体效应,故通常需稀释数倍甚至数十倍方可上机测定.

本实验分别将酱油样品不稀释、稀释 4 倍和稀释 8 倍,比较在不同稀释倍数下铅的测定结果.由于样品基质中盐类浓度较高,可能会对测元素产生一定的信号抑制,且在不同浓度的基体中信号抑制的程度不同.而实验中采用外标法绘制工作曲线,标准溶液各点均仅含 5% 硝酸介质,与酱油基体有一定的差异,故在实验中采用  $^{209}\text{Bi}$  作为在线内标元素,以校正不同稀释倍数时基体浓度对信号的影响.此外,在分析上述高基体样品时,因样品溶液中的 TDS(固体总溶解量)很高,可能会使仪器信号不稳定而造成测试误差,故采用较小的进样流量 ( $< 0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ),并将雾化室控温于  $2^\circ\text{C}$ ,以除去大量水气、提高 ICP 能量,从而提高样品的解离效率.

由表 1 可知,采用不稀释、稀释 4 倍和稀释 8 倍的方法分别处理样品,测定结果基本一致.

表 1 酱油样品中 Pb 的分析结果

不同稀释倍数	$f^{\#}$ 样品测定值 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
稀释 8 倍时	0.063
稀释 4 倍时	0.071
未稀释时	0.075

### 2.2 加标回收率

分别将酱油样品不稀释、稀释 4 倍和稀释 8 倍,以稀释后的样品打底,进行铅的加标回收实验.其中,对于不稀释的酱油样品加标实验步骤如下:分别取两份同一酱油样品,各  $5.00 \text{ mL}$  一份打底,另一份加入体积远低于样品的高浓度铅标准溶液,由于所加入的标准溶液体积远低于样品本身,因此其对样品溶液总体积的影响可忽略不计,根据加入的标准溶液的量与样品的体积计算出铅的加标浓度.

回收率结果参见表 2.由表可知,若采用本方法,无论将酱油样品不稀释、稀释 4 倍或稀释 8 倍,不同加标量下的回收率在  $94.2\% - 102\%$ ,结果令人满意.

表 2 未稀释、稀释 4 倍与稀释 8 倍的酱油样品 Pb 的加标回收率

样品 $f^{\#}$	加标量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	测定值 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率 / %
稀释 8 倍时	0.100	0.0942	94.2
稀释 8 倍时	0.200	0.202	101
稀释 8 倍时	0.300	0.305	102
稀释 4 倍时	0.0200	0.0190	95.0
未稀释时	0.0200	0.0205	102

### 2.3 比对实验结果

为了验证方法的准确度和可靠性,根据所建立的方法,测定了实验室间比对酱油样品.该样品未经稀释,直接上机测定.测定结果如表 3.

表 3 ICP-MS 直接测定酱油比对样品中的铅

	Pb 参考值 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb 测定值 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	RSD / %
比对样品	0.012	0.0117	2.5

## 3 结论

本文采用 ICP-MS 法直接上机测定酱油中的铅,对仪器条件进行了优化,样品无需稀释,外标法绘制标准曲线,内标法校正基体效应与仪器信号漂移.方法准确、快速,检出限低、灵敏度高,受基体影响小,采用实验室间比对样品以及加标回收实验进行了方法验证,结果令人满意.

### 参 考 文 献

[1] GB 2717-2003 酱油卫生标准

[2] 孙大海,王小如,黄本立,原子光谱分析中的样品处理.分析仪器,1999,(2):54.

- [ 3 ] 中华人民共和国国家标准, 食品卫生检验方法 [理化部分] . 第 1版 . 北京: 中国标准出版社, 1986, 45  
[ 4 ] 韩尚桂等, 原子吸收法测定铅的方法改进研究 . 中国卫生检验杂志, 1994, (增刊): 203

## DIRECT DETERMINATION OF LEAD IN SOYBEAN SAUCE BY USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY ( ICP-MS)

LI Li<sup>1</sup> CHEN Yu-hong<sup>2</sup> TIAN Yan-ling<sup>1</sup> ZHANG Man-ling<sup>1</sup>

(1 China Food Quality Safety Supervision and Inspection Center Beijing 100083 China

2 Agilent Technologies Co., Ltd, Beijing 100022, China)

### ABSTRACT

A method was developed for the determination of lead in soybean sauce by using ICP-MS. The sample was directly introduced into ICP-MS without digestion or dilution. External calibration was applied for making calibration curve and on-line internal calibration for eliminating matrix effect respectively. The approach was validated using soybean sauce reference material during an inter-comparison test. The analytical value matches very well with the certified value. The relative standard deviations (% RSD) was 2.5% and the recovery percentages were between 94.2% — 102%.

**Keywords** ICP-MS, soybean sauce, lead