

ICP - MS 法在茶叶非金属元素分析中的应用

在中国,茶叶是历代居民最重要及喜爱的传统饮品之一,与咖啡和可可共享世界三大饮料的美誉,富含氨基酸、茶多酚、维生素及儿茶素等对人体有益的营养成分,饮用茶汤具有提神醒脑、降压降脂、去腻开胃、利尿解乏等保健功能,因而备受推崇。然而近年来随着居民生活水平的提高和各类食品安全事件的持续曝光,茶饮者也开始将焦点转移到了茶叶的品质上。茶叶中农药残留量和重金属含量高低是大家比较关注的热点问题,目前食品安全国家标准 GB 2762《食品污染物限量》中只对铅含量做了规定($\leq 5.0 \text{ mg/kg}$ [1]),但是对人体来说,各种元素均存在安全摄入量限值,过量摄入亦会对人体造成危害,因此对茶叶中各相关元素的含量进行检测具有重要现实意义。

磷是人体生命活动必需的营养元素,是骨骼和牙齿发育的重要物质以及遗传核酸、三磷酸腺苷和酶的重要组成部分,参与人体生命和生长发育的各个环节。硼是人体必需的 18 种微量元素之一,人体的生命活动同样需要其参与,但是人体摄入量如果超过自身忍耐值便会诱发各种疾病,甚至死亡。硒也是人体必需的 18 种微量元素之一,国内外大量的临床试验证明,人体缺硒可引起某些重要脏器功能失调,导致许多严重疾病发生,其中以肿瘤、肝病、心血管疾病等发病率很高,低硒或缺硒人群通过适量补硒可以预防肿瘤、肝病等的发生,提高机体免疫能力。

目前,磷测定方法的报道主要见于分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法;硼的测定方法有分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法。硒的测定通常采用氢化物原子荧光法、电感耦合等离子体质谱法。

电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma - mass Spectrometry, ICP - MS)的发展起源于 20 世纪 80 年代,因其具有高选择性、高灵敏度、低检出限、可进行多元素同时在线快速分析等优点,是目前最具发展前景的元素检测技术,现已广泛应用于不同领域

各类样品的金属元素检测中。但在非金属元素分析方面，除砷等少数元素外，其它非金属元素尚未得到广泛关注。主要是因为非金属元素普遍都具有较高的电离能(如 As 9.81 eV、Se 9.75 eV、P 10.48 eV、B 8.30 eV)，这些非金属元素在氩气形成的等离子体中只有少部分电离(如 P 的电离效率只有 6%)，电离程度相对金属元素较低，其次在 ICP - MS 分析中存在一些严重的多原子离子干扰，导致 ICP - MS 检测非金属元素的能力大为逊色，所以使用电感耦合等离子体质谱仪分析非金属元素具有一定难度。实验通过优化仪器参数，加入去干扰技术，实现了非金属元素磷、硼和硒的准确测定。

仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 (上海美析仪器有限公司)；

万分之一电子天平；

恒温干燥箱；

密闭高压消解罐；

Millipore 超纯水机；硝酸(GR 级)；

H₂O₂(GR 级)；水为超纯水。

硒单元素标准溶液、磷单元素标准溶液、硼单元素标准溶液、钪和锆元素混合标准溶液均购

自国家有色金属及电子材料分析测试中心；

国家有证标准物质绿茶(GBW 10052，中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所)。

样品

市售绿茶样品。

标准溶液及内标溶液的配制

准确移取适量的硒、磷、硼单元素标准溶液，用稀硝酸溶液(5+95)制成质量浓度为 0，0.1，0.5，1.0，5.0，10.0，50.0，100.0 µg/L 硒标准系列；0，1.0，5.0，10.0，50.0，100.0

μg/L 磷标准系列; 0 , 1.0 , 5.0 , 10.0 , 50.0 , 100.0 mg/L 硼标准系列;同法移取适量的锆和钪元素混合内标溶液另行配制成 1.0mg/L 的混合内标使用液。

样品前处理器皿的选择

磷和硼在大自然中含量较为丰富，属于易污染元素，而实验器皿作为样品前处理的重要环节，器皿本底的洁净度直接关系到前处理的质量，样品前处理不当很容易造成结果偏差。为了保证实验结果准确、可靠，真实反映样品中各元素的实际含量，实验选用聚四氟乙烯材料内罐消解样品(聚四氟乙烯内罐前处理方法:先放在稀硝酸溶液(1+9)中浸泡 24 h 以上，捞出后用超纯水洗净，往里加入 4 mL 左右的浓硝酸加盖 110 °C 左右高温蒸煮 4 h 以上，倒出罐内硝酸，并趁热用超纯水洗净备用)。储存标准系列和待测样品的器皿采用聚丙烯塑料制品。

茶叶样品前处理

新鲜采摘的茶叶用超纯水洗净后，放入恒温干燥箱中烘干(105 °C)，用破壁机研磨成粉末(聚四氟乙烯罐体)。准确称取一定量的样品(约 0.4g 左右)到 100mL 聚四氟乙烯内罐中，依次加入 10.0mL HNO₃ 和 2.0mL H₂O₂，盖上内盖，拧好不锈钢罐放入恒温干燥箱中加热(参考表 1)。消解结束待其自然放冷后，取出内罐放在电热板上 140 °C左右赶酸，赶至溶液剩约 1.0mL 时，将溶液全量转移至 50 mL 塑料容量瓶中，并用去离子水清洗内罐 3~4 次，定容摇匀上机测定，同法制备质控样及空白对照溶液。

表 1 消解程序		
步骤	温度 / °C	保持时间 / min
1	90	120
2	120	120
3	140	120
4	170	240

非质谱和质谱干扰的消除

非质谱干扰主要来源于样品本身的基体效应，消除非质谱干扰最有效的做法通常是对样

品进行稀释或者采用内标元素进行校正。实验选用内标法消除非质谱干扰(在线加入 ^{74}Ge 和 ^{45}Sc 内标溶液),确保了测定结果的准确性。质谱干扰通常是指双电荷离子、同量异位素、多原子等对测定结果带来的影响。使用电感耦合等离子体质谱仪测定 P 时, SiH 、 NOH 和 NO 可对测定结果造成干扰;测定 B 时, BH 可对测定结果造成干扰;测定 Se 时,则易受到 Kr 、 BrH 、 Ar_2H 、 Ho^{++} 、 Dy^{++} 和 Er^{++} 的干扰;在这些质谱干扰中,部分多原子分子较易形成,结合非常牢固,较难清除,所以使用 ICP - MS 测定硒和磷十分困难。为得到准确的数据,试验以国家一级有证标准物质作为考察指标,优化仪器的各项指标。最终确定使用电感耦合等离子体质谱仪测定硼和磷时,采用动能歧视技术可得到准确的测定结果(向四级杆前端反应池中通入氦气(He), He 撞击各类干扰使其质荷比发生变化,动能改变,从而消除其干扰);测定硒时采用质量甄别技术(NH_3 和干扰物质发生反应,使其质量变化改变飞行轨迹)可得到准确的实验结果。

分析方法

仪器工作参数:射频功率:1200W;等离子体气流量:15.0L/min;雾化器流量:0.74L/min;雾化室温度: $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$;采样深度:2.5mm;氧化物产率 $< 2.0\%$, 双电荷比 $< 0.2\%$ 。将待测元素标准溶液分别稀释为一系列浓度梯度的标准溶液,根据质量数相近原则,为待测元素选择 Sc 、 Ge 作为内标元素(在线加入),从低到高依次测定各个浓度的标准溶液,以每个浓度点测得值的 3 次读数与内标读数比值的平均值为纵坐标,相应浓度点为横坐标,仪器自动拟合标准曲线。经标准曲线换算得到的样品浓度扣除样品空白浓度的结果,即各元素的含量。

结果分析

实验结果表明,该茶园的绿茶中富含对人体有益的硒和磷元素,硒含量范围在 $0.059 \sim 0.190\text{mg/kg}$,平均值为 0.112mg/kg ,磷含量范围在 $1700 \sim 2660\text{mg/kg}$,平均值为 2090mg/kg 。硼元素含量范围在 $10.2 \sim 16.2\text{mg/kg}$,平均值为 13.4mg/kg 。

仪器参数

ICP-MS6880 电感耦合等离子体质谱仪



产品介绍

电感耦合等离子体质谱仪（简称 ICP-MS），是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新的微量、痕量和超痕量元素分析技术。ICP-MS 可测定元素周期表中大部分元素，且具有极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、精密度高、分析速度快等性能优势，上海美析仪器是国内较早开发 ICP-MS 的厂家，拥有国内最资深的 ICP-MS 研发团队，努力打造优质的 ICP-MS 产品。

ICP-MS6880 是自主研发产品，仪器各项性能均优于国家规范，完全满足不同行业用户应用需求，性价比高；而且具有卓越的仪器性能，高效的分析效果。仪器日常运行消耗器材成本低。

性能特点

- ◇集成气路模块，减少气路接头，轻量化、模块化，保障仪器便于移动工作
- ◇自主研发的固态电源可以保证仪器在多种模式（如常规模式、冷等离子体模式）下运行，并且在同一方法中允许运行多种模式，节约大量分析时间及方便研究。

- ◇采用主流化市场设计，为用户特别是第三方检测用户大大节省了仪器占用空间，也为未来实现车载应用，增加了可能性。
- ◇自动匹配功能卓越的固态光源，有效的限制了离子化过程中离子的扩散，保证了离子的聚焦性和极高的通过率。带偏转的离子光学系统保证了最佳的离子聚焦效果，有效的降低了背景噪声，提高了信噪比。
- ◇采用热电原装的一体式石英同心炬管，避免拆卸式炬管的繁琐操作以及可能由此导致的损坏；
- ◇仪器配置了灵敏度极高的光纤传感器，可在仪器工作状态下，实时监测火焰的工作情况，如遇异常熄火情况，可自动关闭仪器。
- ◇雾室与旋流雾室的分体式设计，较少了燃烧室内温度变化带来的雾化效率的影响，更加直观的观测实时的进样状态。配合专利技术的加长型雾室，有效进行气液分离，较少水蒸气的干扰。
- ◇仪器工作中的等离子气、辅助气、载气全部采用高精度的进口质量流量控制器（MFC）来控制，具有流量连续可调、输出气流的精度高，保证了测试数据的准确性。
- ◇蠕动泵为十二转子四通道全自动设计，蠕动泵转速可根据需求流量设置调节；可满足客户在线样品稀释和在线添加内标的特殊使用要求。
- ◇接口室由采样锥、截取锥两部分组成。标准配置包含采样锥（锥孔 1.1mm），和具有优秀耐盐性能的截取锥（锥孔 0.75mm）；另可根据用户实际需求选配高灵敏度截取锥；
- ◇中英文快速切换软件界面，“一键式”参数设置直观快捷，提高了用户的工作效率，也提供自动控制仪器及其附件的能力，完美适应 Windows 专业操作系统
- ◇美析仪器遍布全国的服务网络，我们 10 分钟响应、48 小时内上门服务、客服中心随时跟踪服务、保证服务质量

技术指标

质量数量范围：2~260 amu

测量范围： $\geq 10^9$

灵敏度：Li ≥ 50 ；In ≥ 180 ；U ≥ 200 (Mcps/ppm)

检出限：Li ≤ 2 ；In ≤ 0.1 ；U ≤ 0.1 (ppt)

分辨率：0.2~2.0amu

信噪比： $\geq 50 \times 10^6$

背景噪音： ≤ 2 cps (全质量范围)

质量轴稳定性： ≤ 0.05 amu/24 h

稳定性 RSD：短期 $\leq 2\%$ ；长期 $\leq 3\%$

氧化物离子：CeO⁺/Ce⁺ $\leq 2.5\%$

双价离子： $^{69}\text{Ba}^{2+}/^{138}\text{Ba}^{+} \leq 3\%$

同位素比： $(^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}) \leq 0.2\%$

丰度灵敏度： $\leq 1 \times 10^{-6}$ 低质量端； $\leq 5 \times 10^{-7}$ 高质量端

应用领域

高校、质检中心、环境监测站、企业、农业系统、地质地矿、环境保护、地质冶金、电子

电器、食品安全、化工制药等。