

应用电感耦合等离子质谱测定饲料中的微量元素的研究

王培龙¹, 苏晓鸥^{1*}, 高生¹, 王彤¹, 朱若华²

1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081
2. 首都师范大学化学系, 北京 100037

摘要 应用电感耦合等离子质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定饲料中铜、锌、铁、锰、铬、镉、铅、砷和硒等微量元素的方法。考察了谱干扰、基体效应和记忆效应等因素对测量的影响。在优化的条件下,方法检出限达到 10^{-9} 级,线性范围达到3个数量级,线性相关系数高于0.999。将该方法用于实际样品的测定,小麦粉标准品中各元素的测定值与标示量能很好的吻合,配合饲料中微量元素的回收率在86%~115%,相对标准偏差(RSD) $\leq 8.2\%$ ($n=6$)。预混合饲料中微量元素的含量与国家标准方法测得值能够较好的吻合。该方法与传统方法相比,具有简单快速,灵敏度高,能够同时测定多种元素的优点。

关键词 ICP-MS; 饲料; 微量元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)09-1841-04

引言

电感耦合等离子质谱(ICP-MS)是20世纪80年代发展起来的新的无机元素分析测试技术,几乎可以同时分析所有的元素,并且具有较高的灵敏度,良好的精密度和宽的动态线性范围。目前,ICP-MS已广泛应用于生物样品^[1-3]、环境样品^[4-7]、药物样品^[8,9]、食品样品^[10,11]和稀土元素^[12,13]等方面的分析研究。但ICP-MS在饲料分析中的应用还未见有报道。

饲料质量是食品安全的第一步,而无机元素的分析是饲料质量安全极为重要的检测项目之一,尤其是其中毒性较大的金属元素和一些有益的微量元素的分析成为国际通用法规重要规定,饲料中无机元素的分析方法主要有紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法,原子荧光光谱法和电感耦合等离子发射光谱法等。

本文研究应用ICP-MS法同时测定饲料中铜、锌、铁、锰、铬、镉、铅、砷和硒等微量元素,取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

美国Agilent公司7500a型ICP-MS;超纯水由去离子水

经Milli-Q纯水机处理而得;硝酸为优级纯,购自Merck公司;盐酸为优级纯,购自北京化学试剂公司。

标准储备液:铜、锌、铁、锰、铬、镉、铅、砷和硒标准溶液浓度为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (国家标物中心),临用时用1%硝酸配制混合标准溶液;小麦粉标准品,国家标物中心。

1.2 样品前处理

1.2.1 配合饲料的前处理方法

称取1.5g配合饲料样品,精确到0.0001g,置于坩埚中。在电炉上灼烧至浓烟消失,然后置于马弗炉中,在550℃干灰化4h,至样品为灰白色。取出冷却,加入浓硝酸和少量水在电炉上煮沸,冷却,转移,定容。

1.2.2 预混合饲料的前处理方法

称取0.5g预混合饲料样品,精确到0.0001g,置于凯氏瓶中。加入6mL浓硝酸和2mL浓盐酸,在可控温的电热板上加热至煮沸,30min后,待褐色浓烟消失,加入适量30% H_2O_2 ,彻底除去样品中的油脂类物质。待消化液呈无色或淡黄色时,表明消解完全。冷却,转移,定容。

1.3 仪器条件的优化

Agilent7500a ICP-MS配有Babington型雾化器。使用Agilent公司提供的调谐液(Li, Y, Co, Ce和Tl含量为 $10\ \text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)对仪器进行调谐,优化的工作条件如1表所示。在此工作条件下, Li, Y和Tl的强度分别不低于6400, 12000和9600。氧化物含量(CeO^+/Ce^+ , 156/140) $<1\%$,

收稿日期: 2006-06-16, 修订日期: 2006-09-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划("973"计划)课题项目(2004CB117503)资助

作者简介: 王培龙, 1980年生, 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所研究实习员 e-mail: wplcon99@163.com * 通讯联系人

双电荷干扰(Ce^{2+}/Ce^{+}) $<3\%$ 。

Table 1 Operation parameters of Agilent 7 500a

仪器参数	优化值	仪器参数	优化值
等离子体		分析室真空/Pa	3.65×10^{-5}
RF 功率/W	1 260	采样深度/mm	7.70
反射功率	0	样品提升速率/rps	0.10
氦气流速:		采样参数:	
冷却气/(L·min ⁻¹)	15.0	模式	Fullquant
辅助气	0	积分时间/s	0.3(Se, Cd 2, As 1)
载气/(L·min ⁻¹)	1.21	重复测量次数	3
雾化室温度/°C	2	质量分辨率	0.65~0.8

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰

ICP-MS 测定中的质谱干扰包括多原子(分子)干扰、氧化物、氢化物、双电荷干扰、同质异序干扰以及有 Ar 气和 C, H, O, N 等结合的多种复合离子形成的背景干扰^[14]。为避免干扰,应对分析元素的同位素进行选择,结果见表 2。

同时结合 EPA_2008 方法,采用下列干扰方程以消除分析过程中的质谱干扰。

$$As(75): [75] \times 1 - [77] \times 3.127 + [82] \times$$

$$2.736 - [83] \times 2.76$$

$$Se(82): [82] \times 1 - [83] \times 1.009$$

$$Cd(111): [111] \times 1 - [108] \times 1.073 + [106] \times 0.764$$

$$Pb(208): [208] \times 1 + [206] \times 1 + [207] \times 1$$

Table 2 Isotope of detection

元素	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
同位素	53	55	57	63	66	75	82	111	208

2.2 基体效应

饲料样品组成极为复杂,各元素含量差异较大。本方法通过在线引入 Sc(45), Y(89), Ge(72), In(115) 和 Bi(209) 等元素作为内标物减少样品基体对目标分析元素的干扰。

何蔓^[15]等采用逐级稀释法研究了 ICP-MS 中的基体效应。本方法采用基体逐级稀释,通过测定目标元素的回收率,研究了样品基体对含量较低的 As, Se, Cd 和 Cr 四种元素的影响,结果见图 1。实验结果表明基体含量在 $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,除对 Se 元素的回收率有影响外,对其他元素的回收率没有明显的影响。因此,在实际样品的测定过程中,样品消解液的内容低于 $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

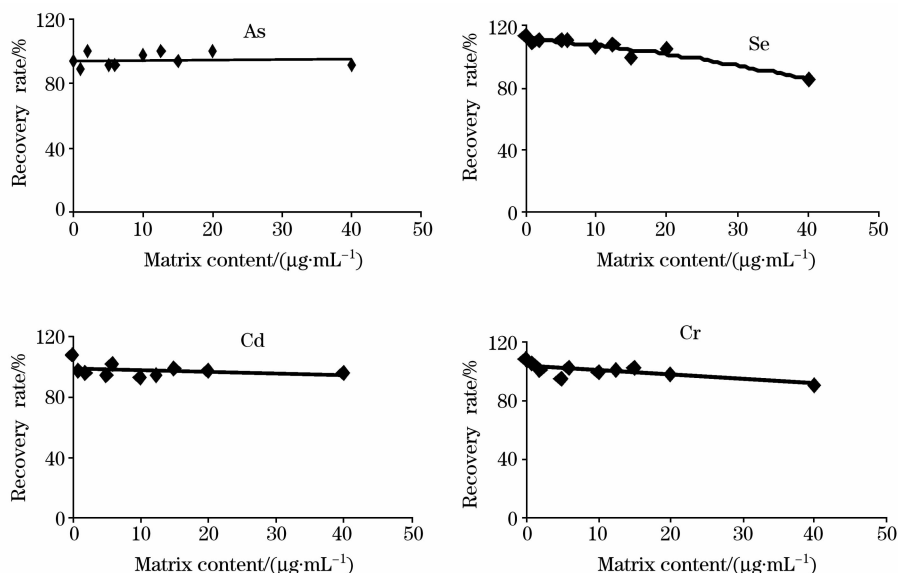


Fig. 1 Experimental results of matrix content affecting the recovery of analysis

2.3 记忆效应

相对于其他元素,As, Se 和 Cd 具有较高的电离能,容易沉积在取样锥和截取锥上,难以洗脱,在分析过程中造成记忆效应,引起分析误差。为了避免这些元素的记忆效应,可以通过延长洗脱时间予以消除。As, Se 和 Cd 三种元素的洗脱时间和信号强度的关系如图 2 所示。在洗脱时间为 40 s 时,As, Se 和 Cd 三种元素的信号强度趋于稳定。因此,在实际样品测定过程中,不同样品进样前,仪器需要 40 s 的洗脱时间。

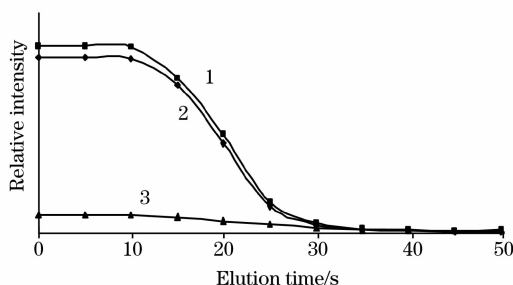


Fig. 2 The effect of elution time on signal intensity

1: Cd $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 2: As $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 3: Se $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4 分析性能

在优化条件下, 锰、铁、铜、锌、镉和铅在 0~2 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈线性关系, 铬、砷和硒在 0~200 $\mu\text{g} \cdot$

L^{-1} 浓度范围内具有较好的线性关系。九种元素的线性回归方程、线性相关系数及检出限见表 3。

Table 3 Analytical performance of the method

项目	质量数	线性回归方程	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Cr	53	$Y=1.01 \times 10^{-2} X+3.47 \times 10^{-3}$	0~200	1.000 0	6.59×10^{-2}
Mn	55	$Y=1.03 \times 10^{-1} X+3.85 \times 10^{-1}$	0~2 000	0.999 9	1.07×10^{-1}
Fe	57	$Y=2.20 \times 10^{-3} X+1.06 \times 10^{-1}$	0~2 000	0.999 8	3.17
Cu	63	$Y=4.82 \times 10^{-2} X+2.33 \times 10^{-1}$	0~200 0	1.000 0	4.51×10^{-2}
Zn	66	$Y=9.90 \times 10^{-3} X+1.05$	0~2 000	0.999 9	3.65
As	75	$Y=7.87 \times 10^{-4} X+6.26 \times 10^{-4}$	0~200	0.999 9	7.96×10^{-1}
Se	82	$Y=3.84 \times 10^{-4} X+5.97 \times 10^{-4}$	0~200	0.999 9	1.38×10^{-1}
Cd	111	$Y=1.63 \times 10^{-3} X+1.51 \times 10^{-2}$	0~2 000	0.999 7	2.03×10^{-3}
Pb	208	$Y=1.26 \times 10^{-2} X+1.06 \times 10^{-1}$	0~2 000	0.999 9	1.30×10^{-1}

Table 4 Determination of elements in standard wheat powder($n=4$)

项目	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	平均值	标示量	RSD/%
Mn	23.7	23.5	24.4	23.8	23.8	22.0 ± 2.0	1.6
Fe	34.0	35.3	34.1	35.0	34.6	37.7 ± 9.4	1.9
Cu	3.99	4.30	4.08	4.36	4.18	3.98 ± 0.43	4.2
Zn	17.8	19.4	19.4	18.8	18.9	20.6 ± 1.7	1.5
As	0.26	0.31	0.28	0.29	0.28	0.32 ± 0.07	3.7
Se	0.062	0.006 7	0.092	0.096	0.079	0.049 ± 0.014	21.8
Cd	0.14	0.14	0.14	0.16	0.14	0.15 ± 0.04	7.1
Pb	0.33	0.32	0.34	0.36	0.34	0.34 ± 0.13	5.0

注: 浓度单位为 $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

Table 5 Recovery of elements in formular animal feed($n=6$)

项目	质量数	加入量	测得量	回收率	RSD
		/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	/%	/%
Cr	53	10.0	9.66	96.6	7.4
Mn	55	500	504	101	1.1
Fe	57	500	576	115	2.7
Cu	63	500	430	86.0	3.8
Zn	66	500	498	99.6	5.9
As	75	1.00	1.06	106	6.7
Se	82	0.30	0.28	93.3	8.2
Cd	111	10.0	9.18	91.8	7.1
Pb	208	1.00	1.02	102	6.0

2.5 样品的测定

将该方法用于标准小麦粉, 配合饲料和预混合饲料中微

量元素的测定。标准小麦粉的测定值与标示量能够较好的吻合, 见表 4。除元素硒外, 其他元素测定结果的 $\text{RSD} \leq 7.1\%$ 。对配合饲料进行了加标回收实验, 实验结果见表 5, 各元素回收率在 $86.0\% \sim 115\%$, 测定结果的 $\text{RSD} \leq 8.2\%$ 。将预混合饲料的测定结果与国家标准的测定结果进行比较, 结果见表 6, 实验结果表明各元素的测定值能够与国家标准方法较好吻合, 测定结果的 $\text{RSD} \leq 6.7\%$ 。

样品分析结果表明, 该方法快速简便, 测定结果准确可靠, 具有较高的灵敏度和较宽的动态线性范围, 能够满足各类饲料常规检测的需要, 同时也能满足动物营养学研究的需要。

Table 6 Determination of elements in the pre-mixed animal feed($n=6$)

项目	国家标准方法测定值		ICP-MS 测定值	
	测定值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD /%	测定值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD /%
Cr	7.48	7.4	4.85	6.7
Mn	4.0×10^4	2.6	4.1×10^4	4.6
Fe	6.2×10^4	1.0	6.8×10^4	4.6
Cu	1.01×10^4	3.1	9.7×10^3	3.3
Zn	5.1×10^4	0.1	5.3×10^4	5.1
As	3.12	4.6	2.0	2 5.8
Se	—	—	221.6	2.3
Cd	4.27	2.0	2.20	5.3
Pb	22.2	7.9	17.1	2.2

参 考 文 献

[1] Pu Xuli, Jiang Zucheng, Hu Bin. J. Anal. At. Spectrom., 2004, 19: 984.
 [2] LÜ Lin-lin, XU Ye, YI Ping, et al(吕琳琳, 徐 焯, 伊 萍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 548.
 [3] LIANG Pei, HU Bin, CHEN Hao, et al(梁 沛, 胡 斌, 陈 浩, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2001, 18(4): 509.
 [4] TIE Mei, ZANG Shu-liang, ZHANG Wei, et al(铁 梅, 臧树良, 张 巍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),

- 2006, 26(3): 551.
- [5] He Man, Hu Bin, Zeng Yan, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 390: 168.
- [6] YIN Ming, LI Bing, FU Ting-fa(尹明, 李冰, 符廷发). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 1995, 11(1): 13.
- [7] HE Man, HU Bin, JIANG Zu-cheng(何蔓, 胡斌, 江祖成). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(12): 2232.
- [8] SHI Yu-feng, XIE Ming-yong, NIE Shao-ping, et al(施玉峰, 谢明勇, 聂少平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 378.
- [9] TIAN Dong-mei, DENG Gui-chun, ZANG Shu-liang, et al(田冬梅, 邓桂春, 臧树良, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2330.
- [10] HU Sheng-hong, WANG Xiu-ji, GE Wen, et al(胡圣虹, 王秀季, 葛文, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(9): 1139.
- [11] HU Sheng-hong, YANG Wei, SHUAI Qin, et al(胡圣虹, 杨薇, 帅琴, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(1): 55.
- [12] XIONG Yi-jie, OUYANG Li, LIU Ya-qiong, et al(熊依杰, 欧阳荔, 刘雅琼, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2120.
- [13] WANG Xiao-yi, HU W, Witkamp G T, et al(王小逸, HU W, Witkamp G T, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1167.
- [14] LU Wen-wei, HU Ke. Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2003, (1): 32.
- [15] LIU Xiao-li, ZHANG Hui-min, LIU Qi-fang, et al(刘小立, 张慧敏, 柳其芳, 等). Journal of Hygiene Research(卫生研究), 2005, 34(2): 181.

Study on the Method of Using ICP-MS to Determine Microelements in the Animal Feed

WANG Pei-long¹, SU Xiao-ou^{1*}, GAO Sheng¹, WANG Tong¹, ZHU Ruo-hua²

1. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agricultural Products, China Agricultural Academy of Science, Beijing 100081, China
2. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China

Abstract The method for the determination of microelements such as Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Cd, Pb, As and Se in the animal feed by inductively coupled plasma-mass spectrometry was developed. The operation parameters, spectrum interference, matrix effect and memorial effect were studied in detail. Under optimal condition, the detection limits of these nine elements were from 2.03×10^{-3} to $3.17 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the linear range was over three orders with a correlation coefficient above 0.999. This method was applied directly to determine microelements in real samples involving the standard wheat powder, formular feed and pre-mix feed. The determination results of microelements in the standard wheat powder accorded with reference results. The recovery of microelements in the formular feed was from 86% to 115%, and the relative standard deviations $\leq 8.2\%$ ($n=6$). The results of elements content in the pre-mix feed were identical with those determined by national standard method. This method is simple, sensitive, accurate and can perform simultaneous multi-elements determination compared with conventional method of animal feed determination. The results were satisfactory.

Keywords ICP-MS; Animal feed; Microelements

(Received Jun. 16, 2006; accepted Sep. 26, 2006)

* Corresponding author