

# 使用 NexION 300 ICP – MS 按照加利福尼亚州 65 号法案测定钙制酸剂和膳食补充剂中的铅

## Determination of Lead in Calcium-based Antacid and Dietary Supplements Using the NexION 300 ICP-MS System to Comply with the State of California's Proposition 65 Legislation

Lorraine Foglio, Lee Davidowski

(美国 PerkinElmer 公司, 康涅狄格州 谢尔顿 06484)

按照美国加利福尼亚州 65 号法案中对钙制酸剂和膳食补充剂中 Pb 的控制要求, 分析方法对这类固体物质中铅的检出限要求低于 0.05 g/g。电感耦合等离子体质谱仪 (ICP – MS) 的分析能力使其成为常规检测中低含量 Pb 测定的最佳仪器。但是, 如果不采用特定的预防措施消除潜在的问题, 将是这些类型样品的分析挑战。本文应用新型 NexION 300 ICP – MS 测定各种钙制酸剂和膳食补充剂中的 Pb。研究特别对 Pb 的检出限进行了评价, 同时进行了加标回收试验。此外, 本应用报告还提供了代表仪器长期稳定性的数据, 证明 NexION 300 ICP – MS 对含钙基质样品中痕量 Pb 测定的优越性。

加利福尼亚州安全饮用水与无毒强制法案 (1985 年), 即通常所说的“65 号法案”, 是一部由选民驱动实施的, 旨在关注可能致癌或影响生殖的化学物质的威胁。根据这项法律, 企业不得将某些化学物质排放到饮用水源中, 并不得在未发出警告前就向人群排放致癌化学物质。

Pb 被加利福尼亚州认定为既具有致癌性又具有生殖毒性的元素。根据 65 号法案, 环境健康危害评估办公室确立的 Pb 的“无显著风险剂量” (NSRL) 值为 0.5 g/d。由于人们每天都要摄入大量的制酸剂和膳食补充剂, 因此现在许多生产商都要对这些产品进行 Pb 含量检测。

由于 Pb 的无显著风险剂量规定每日 Pb 总摄入量不得超过 0.5 g, 有必要考虑监控所需要达到的检测水平。例如, 美国规定成人膳食钙的每日推荐量 (RDA) 为 1000 mg。如果某一含钙补充剂单独提供了每日推荐值全部的剂量, 则这种补充剂中的 Pb 含量必须要小于 0.5 g/g。为了满足检出小于 0.5 g/g 含量水平的要求, Pb 的检出限至少要比 0.5 g/g 低 10 倍。因此, 就需要一种能够检出固体样品中 0.5 g/g 浓度 Pb 的可靠的方法, 这种方法的检出限要达到 0.05 g/g 或更低。

ICP – MS 检测微量元素的一个主要优势在于其具有极低的检出限。一项研究表明, ICP – MS 对 Pb 的检出限要比石墨炉原子吸收光谱法低 50 ~ 100 倍; 但是 ICP – MS 的弱点也很明显, 即由于样品基质产生的信号抑制和长期稳定性较差。这个问题可以采用内标法部分解决, 但在检测钙基质样品时就显得尤为严重, 因为 Ca 会在锥表面和离子透镜沉积。这就会影响到仪器检出限、加标回收率, 以及在分析高浓度样品时可能出现长期漂移。因此, 仪器长期稳定性、检出限和加标回收率是评价一台仪器是否适合对钙基质这类样品进行常规分析的重要指标。

本研究使用 NexION 300 ICP – MS 对多种含钙基质的样品中的 Pb 进行了测定, 主要包括钙制酸剂和钙镁制酸剂、膳食补充剂、钙盐, 以及由国家科学技术研究所生产的复合维生素片, 校准标准使用水溶液。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

NexION 300Q ICP – MS (美国 PerkinElmer 公司): 配有低流量微量玻璃雾化器和带挡板玻璃雾室 (Meinhard Glass Products, Golden, Co)。仪器工作条件见表 1。

表 1 ICP – MS 仪器工作条件

组件/参数	模式	组件/参数	模式
被测元素同位素	<sup>206</sup> Pb、 <sup>207</sup> Pb 和 <sup>208</sup> Pb 总和	雾化气流量	0.92 L/min
内标	10 g/L <sup>175</sup> Lu	样品提升速率	300 mL/min
雾化器	低流量微量玻璃雾化器	射频功率	1600 W
雾室	带挡板玻璃雾室	驻留时间/扫描次数	50 ms/20 次
三锥接口	Ni	总积分时间	每个质子 1 s
冷却气流量	16.0 L/min	样品重复次数	3 次
辅助气流量	1.0 L/min	通用池技术	标准模式

## 1.2 样品及制备

本实验共选用了6种含钙物质进行评价,这6种物质代表典型的制酸剂、非处方矿物补充剂、复合维生素和生产过程中使用的钙盐。样品的详细信息见表2。

称量大约0.2 g粉碎样品,置于自动进样器的50 mL进样管内,然后加入2 mL Veritas公司生产的经过二次蒸馏的高纯浓 $\text{HNO}_3$ (GFS化学品)。反应开始后,继续加入2 mL去离子水,同时加10 g/L的 $\text{Lu}^{175}$ (Lu,内标),然后用去离子水稀释至50 mL。

表2 本研究中使用的钙基质钙基样品

样品	特征
钙制酸剂	非处方制酸剂,活性成分只有钙
钙镁制酸剂	非处方制酸剂,活性成分包括钙和镁
复合维生素膳食补充剂	非处方膳食补充剂
碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )	Fisher化学ACS级,CAS 471-34-1
磷酸氢钙( $\text{CaHPO}_4$ )	Fisher化学优级纯试剂,CAS 7789-77-7
NIST 3280 SRM	复合维生素片(Pb未认证)

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

用 $\varphi = 2\%$ (体积分数,下同)的 $\text{HNO}_3$ 分别配制0.1、0.2、0.4、0.6 g/L的Pb标准溶液,每个标准溶液均加入10 g/L的Lu作内标,标准空白使用2%的 $\text{HNO}_3$ 。标准曲线具有很好的线性。

### 2.2 检出限

实验同时对仪器检出限和方法检出限进行了测定。仪器检出限是指多次测定校准空白,以测定结果的3倍标准偏差作为仪器检出限。此外,将低浓度校准溶液(MDL)和某一典型带基质样品得到的检出限实验所数据进行比较。

本实验通过3种方法确定检出限(见表3)。首先,通过测定7个试剂空白后得到Pb的仪器检出限(IDL)。Pb的方法检出限(MDL)则由试剂空白加入0.010 g/L的Pb标准溶液后测定7次计算得到。表3列出了液体样品和固体样品(称取0.2 g样品消解后定容至50 mL)中Pb的检出限。最后,通过测定7份不同消解液中Pb的浓度得到实际钙镁制酸剂的Pb检出限。

表3 液体样品和固体样品中Pb的检出限

基质	仪器检出限	方法检出限	样品检出限
溶液(ng/L)	1.4	2.5	6.0
固体(mg/g)	-	0.6	1.5

表3数据表明,溶液中Pb的检出限为1~6 ng/L,这也是ICP-MS测定溶液中的Pb的仪器检出限的典型值。但是,固体样品中Pb的检出限为1.5 mg/g,表明本方法即

使在定量分析钙基质中Pb含量时也完全能够满足65号法案规定的0.05 g/g的限值要求。同时本实验的检出限实验测定每个质子时间为1 s,如此短积分时间的方法适用于高通量样品的情况。如果还需要获得更低的检出限,该方法也能通过增加积分时间而轻松做到。

### 2.3 加标回收率

在分析样品后,在每个样品中加入已知浓度的Pb溶液,并计算出样品的实际加入量。比较加标样品和未加标样品中Pb的浓度后可计算得到加标回收率。

由于 $\text{CaHPO}_4$ 中的Pb含量要高于其他5种样品,因此 $\text{CaHPO}_4$ 的Pb加标浓度为2.0 g/L,而其他5个样品的Pb加标浓度为0.2 g/L。加标在消解完成后进行。所有的加标回收率均在真值的 $\pm 15\%$ 内(见表4),这也符合食品和环境监控普遍接受的15%指导范围值。还应当强调的是,Pb并没有被NIST 3280认证。

表4 所有钙基质样品中的Pb定量结果和加标回收率

样品类型	$\rho_{\text{Pb}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		相对标准偏差 RSD/%	回收率 R/%
	固体中Pb浓度	加标浓度		
NIST 3280	0.029	0.002	0.2	86.4
$\text{CaCO}_3$	0.093	0.001	0.2	97.8
$\text{CaHPO}_4$	0.342	0.003	2.0	94.3
钙制酸剂	0.063	0.001	0.2	84.5
钙镁制酸剂	0.025	0.001	0.2	85.5
复合维生素补充剂	0.039	0.001	0.2	101.1

### 2.4 长期稳定性

真正能考察一种分析技术是否具备进行高强度常规分析能力的方法是长时间进行实际样品分析,而不需要重新校准。因此,本实验在不进行重新校准的情况下对其中一种制酸剂进行分析,并在5 h以上连续监测Pb的信号值变化,以评价仪器的长期稳定性。

本实验中,钙镁制酸剂的Pb加标浓度为0.5 g/L,并且每30 min记录一次Pb的信号值,连续观察超过5 h,每个样品测量之前均清洗进样管路。值得强调的是,在进行稳定性实验时不进行重新校正。在测定钙镁基质样品时,即使在运行5 h后,0.5 g/L的Pb信号响应值漂移 $< 3\%$ 。

## 3 结语

本研究表明,NexION 300 ICP-MS测定钙基质样品中的Pb具有较大的优势,在常规分析条件下,其Pb检出限要比加利福尼亚州65号法案规定的限值低30倍。而当综合考虑其检出限、出色的长期稳定性和符合美国联邦政府监管机构规定的加标回收率时,NexION 300 ICP-MS无疑是分析高通量钙基质制酸剂和膳食补充剂中Pb的理想仪器。

(PerkinElmer公司供稿)