

微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定膨化食品中铝

叶发明

(深圳市华测检测技术股份有限公司, 上海 200136)

摘要:建立了微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定膨化食品中铝的方法。采用微波消解法处理膨化食品,利用内标元素补偿基体效应,结合动态反应池技术消除质谱干扰,进行电感耦合等离子体质谱分析。在优化的实验条件下,铝元素在0.1~1.0 mg/L的浓度范围内呈良好线性关系,相关系数 $r=0.9997$,检出限为0.023 mg/L($n=11$),加标回收率为90.8%~103.0%,相对标准偏差为0.4%~3.2%。本方法具有快速、简单、准确、灵敏度高等特点,适合膨化食品中铝的测定。

关键词:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);膨化食品;铝;微波消解

中图分类号:TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)03-0073-03

Detection of aluminium in puffed food by microwave digestion with inductively coupled plasma – mass spectrometry

YE Fa – ming

(Centre Testing International Corporation, Shanghai 200136)

Abstract: The determination of aluminum in puffed food by microwave digestion – inductively coupled plasma – mass spectrometry was established. The puffed food was treated by microwave digestion, with internal standard elements to compensate matrix effect, combined with the dynamic reaction cell technology to eliminate the interference of mass spectrometry, analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry. Under the optimal experimental conditions, aluminum showed a good linear relationship in the concentration range of 0.1 ~ 1.0 mg/L, the linear correlation coefficient $r=0.9997$, the detection limit 0.023 mg/L ($n=11$), the recovery of standard addition 90.8% ~ 103.0%, relative standard deviation 0.4% ~ 3.2%. This method is rapid, simple, accurate and high sensitivity, etc., which was suitable for the determination of puffed food.

Key words: inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS); puffed food; aluminum; microwave digestion

膨化食品一直以来深受人们尤其是儿童的喜爱。研究表明长期食用膨化食品易致铝摄入过量,由于铝不是人体必需的元素,如果过量摄入体内,便会导致铝中毒,给身体带来损害。专家指出含铝膨松剂是造成膨化食品铝超标的主要根源,在膨化食品生产过程,部分企业为了追求口感,超标添加含铝膨松剂(如明矾)^[1]。2013年3月15日,卫生部在官网上发布了《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》(征求意见稿),其中拟撤销膨化食品中12种

含铝食品添加剂的使用规定。

目前国内外测食品中的铝的常用方法有铬天青S分光光度法、石墨炉原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[2-4]。铬天青S分光光度法测定成本虽然较低,但是操作较为繁琐,消耗时间较长,实验过程中对pH值要求高,样品制备液中残留高氯酸会对吸光度产生明显影响,显色容易受到干扰,导致实验结果的稳定性和准确度差。石墨炉原子吸收光谱法测食品中的铝对石墨管原子化温度的要求较高,普通石墨管在较高温度容易受损,造成

收稿日期:2015-01-25

作者简介:叶发明,1983年出生,男,本科毕业生。

石墨管寿命缩短,而且样品成分复杂时,基体干扰严重,分析精密度不好。电感耦合等离子体光谱法可以同时多元素测定、分析速度快、检出限低,线性范围可达 5~6 个数量级,具有明显的优点。但是钙、铝之间存在相互抑制效应,当溶液中钙的含量较高时,钙产生的杂散光效应会造成光谱干扰,对痕量的铝测定结果有明显的影响^[5]。

本实验利用电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)具有高灵敏度、线性范围宽、精密度好、干扰少等优点,建立了微波消解分析方法,为测定不同膨化食品中的铝含量提供更有效的手段。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7700XICP-MS:美国安捷伦科技有限公司;MARS5 高压密闭微波消解仪:美国 CEM 公司;Milli-Q 纯水机:法国默克密理博公司;分析天平:德国赛多利斯集团;加热板:北京莱伯泰科有限公司。

硝酸(UP 级):苏州晶锐化工试剂有限公司;盐酸(优级纯):江苏强盛功能化学股份有限公司;30% 双氧水(优级纯):国药集团化学试剂有限公司;铝单元素溶液标准物质(100 mg/L):中国计量科学研究院;超纯水:Milli-Q 纯水机制备。

1.2 仪器工作条件

为了获得尽可能高的灵敏度,开机点火预热 30 min 后,用 1 μg/L 调谐溶液对仪器进行性能调谐以确保仪器工作条件最佳化。仪器工作参数详见表 1。

表 1 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1 500 W	雾化器	同心雾化器
反射功率	<2 W	雾室	玻璃旋流雾化室
载气	1.05 L/min	重复次数	3
辅助气流速	0.90 L/min	测点数	3
冷却气流速	15.0 L/min	采样深度	8 mm
调谐模式	He	雾化室温度	2℃
采样模式	全定量	氧化物(156/140)	<1.5%
积分时间	0.1 s	双电荷(70/140)	<1.0%

1.3 标准工作曲线的绘制

吸取 100 mg/L 铝溶液标准物质 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,加 5% 盐酸(v/v)定容至刻度。再吸取铝标准稀释液 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL 分别于不同的 10 mL 容量瓶中,用 5% 盐酸(v/v)定容至刻度。该标准系列浓度为 0、0.100、0.200、0.400、0.600、0.800、1.00 mg/L。在线加入

1 mg/L Sc 内标液,绘制标准工作曲线见图 1。

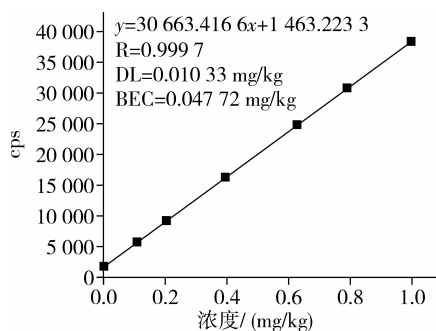


图 1 标准工作曲线

1.4 试样制备

称取膨化食品样品 0.2~0.5 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸,再加入 1 mL 过氧化氢,盖好内盖,旋紧外盖,置于微波消解仪中,按预先设定好的程序进行微波消解(见表 2)。消解完成后,冷却至室温,打开消解罐,将样品转移至聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,放置于电热板上(120~160℃)赶酸至剩余 1 mL 左右,用超纯水洗涤 3~4 次,转移合并于 25 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀待测。同时做试样空白。

表 2 微波消解程序

步骤	时间/min	功率/W	温度/℃
1	15	1 600	120
2	15	1 600	150
3	40	1 600	190
4	20	1 600	120

2 结果与分析

2.1 质谱干扰及校正

质谱干扰主要有双电荷干扰、多原子干扰及氧化物干扰、质量歧视效应、基体抑制干扰和物理效应干扰。双电荷干扰一般可以通过仪器调谐减少,多原子干扰及氧化物干扰是影响测量结果准确度和精密度的重要因素,ICP-MS 通常利用碰撞/反应池消除这些因素的影响。内标校正法作为一种常用的补偿方式,能监测和校正信号的短期和长期漂移,同时校正一般的基体影响,已经成功用于多种分析方法中^[6]。本实验以 He 作为反应气,选用 1 mg/L Sc 作内标,基本可以持续补偿基体效应和仪器漂移导致的信号抑制。内标溶液 Sc 由蠕动泵在线加入从而避免物理效应对信号产生的影响。

2.2 样品处理方法的选择

目前样品前处理的方法主要有湿消化法、干

灰化法和微波消解法。湿消化法需要消耗大量的酸,而且赶酸时间较长,污染环境。干灰化法虽然耗酸少,空白值较低,但使用的瓷坩埚的成分主要是铝硅酸盐,可能会引入污染,因此不宜采用干灰化法^[7]。相比前面的两种方法,微波消解技术简单,快速,同时可以减少样品间或者来自外界的污染,目前已成为食品分析常用的方法。由于膨化食品成分复杂造成背景较高,因此采用内标物消除基体效应引起的干扰,同时为了避免酸度过高造成的影响,样品溶液需要在电热板上赶酸后再定容。

2.3 方法的检出限及精密度

连续测试剂空白 11 次,根据公式 $DL = 3\sigma/S$ 计算出该方法的检出限为 0.023 mg/kg,定量限为 0.077 mg/kg。分别称取 6 份不同基体的样品各 0.5 g,选择定量限的 1 倍、5 倍和 20 倍 3 个浓度水平添加铝溶液标准物质,进行精密度实验,每个水平重复 7 次,求得分别在不同浓度水平下的平均浓度及相对标准偏差(RSD),RSD 均不高于 5%。结果见表 3。

表 3 方法的精密度 (n=7)

样品 基质	添加水平 /(mg/kg)	测得值 /(mg/kg)	RSD/ %	样品 基质	添加水平 /(mg/kg)	测得值 /(mg/kg)	RSD /%
	0.077	0.075	1.2		0.077	0.075	0.6
杏仁饼	0.385	0.391	2.3	雪饼	0.385	0.388	2.5
	1.54	1.52	0.6		1.54	1.49	1.1
	0.077	0.071	3.2		0.077	0.080	2.4
小小酥	0.385	0.393	1.7	威化饼干	0.385	0.387	1.3
	1.54	1.50	0.9		1.54	1.58	3.6
	0.077	0.073	2.6		0.077	0.070	2.9
薯片	0.385	0.389	1.8	沙琪玛	0.385	0.382	1.6
	1.54	1.56	1.0		1.54	1.51	1.7

2.4 基体效应的影响

基体效应可能会对信号产生增强或抑制作用。ICP-MS 可以通过内标法校正响应值,补偿由基体效应造成的信号漂移。由蠕动泵在线引入内标元素 Sc,内标元素响应值变化趋势平稳,回收率在 80%~120% 之间,说明样品中 Al 受基体的影响程度较弱,进一步证明了本方法的准确性。内标元素 Sc 回收率和稳定性趋势图见图 2。

2.5 实际样品测定

从超市随机购买 6 种不同的膨化食品,利用微波消解—电感耦合等离子体质谱法对铝元素含量进

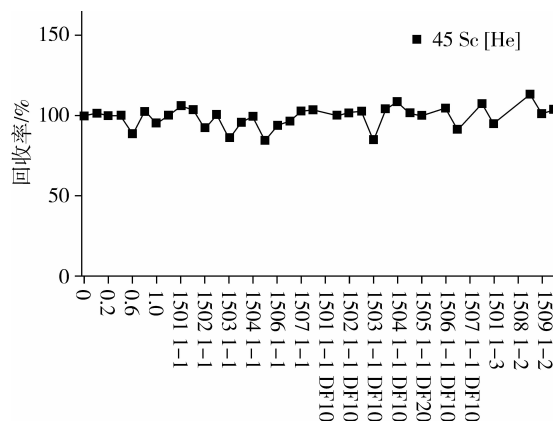


图 2 内标元素稳定趋势

行测定并进行加标回收实验,加标平均回收率为 90.8%~103.0%,相对标准偏差(RSD)在 0.4%~3.2% 之间。结果见表 4。

表 4 样品的添加回收率试验结果

食品	测定值/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	加标后测 定值/(mg/g)	回收率/ %	RSD/ %
杏仁饼	2.30	2.00	4.15	92.5	0.4
小小酥	5.18	5.00	9.72	90.8	1.2
薯片	1.21	1.00	2.15	94.0	3.2
雪饼	6.01	5.00	10.69	93.6	0.8
威化饼干	15.90	10.00	25.78	98.8	1.7
沙琪玛	1.49	1.00	2.52	103.0	0.5

3 结论

采用微波消解—电感耦合等离子体质谱法,使用 Sc 元素作为在线内标,能有效地监控和校正分析信号的漂移,并对基体效应具有明显的补偿,标准物质加标回收实验验证了该方法的可靠性,该方法不仅操作方便,而且准确度高,检出限低,回收率高,适用于膨化食品中铝的测定。

参考文献:

- [1] 方萍. 膨化食品中铝超标的分析及对儿童造成的危害[J]. 江苏食品与发酵,2007,(1):24-25.
- [2] 李世荣,向晓霞,刘仙. 铭天青 S 分光光度法测膨化食品中铝[J]. 中国卫生检验,2008,(8):1533-1534.
- [3] 王全林,袁伟,沈波,等. 干灰化法制样—ICP-AES 测食品中铝含量[J]. 分析测试,2008,(3):71-74.
- [4] 肖乐勤. 石墨炉原子吸收法测水中的铝[J]. 光谱实验室,2006,23(1):66-68.
- [5] 张静. ICP-AES 测水中铝时钙的光谱干扰[J]. 分析试验室,1986,(4):26-29.
- [6] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005:263-266.
- [7] 王竹天. 食品卫生检验方法(理化部分)[M]. 北京:中国标准出版社,2005:310-314.