

微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 测定小麦制品中的铝含量

郭雨时 娄丽 徐小迪 郝陶光

(丹东出入境检验检疫局 技术中心, 辽宁 丹东 118000)

摘 要 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定小麦制品中铝元素的方法是在微波消解条件的优化基础之上进行的。用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定市场上多种小麦制品中 Al 元素的含量,方法快速简便,结果准确、精密度高,标准曲线相关系数在 0.995 0~0.999 9,是一种准确测定、分析小麦制品中铝含量的方法,同时其检测数据为小麦制品的食用安全性提供保障。

关键词 微波消解;电感耦合等离子体质谱法;铝;小麦

中图分类号:O657.63;TH843 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2015)01-0011-04

Determination of Aluminum in Wheat Products by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

GUO Yushi, LOU Li, XU Xiaodi, HAO Taoguang

(Technology center, Dandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dandong, Liaoning 118000, China)

Abstract Based on the optimized conditions by microwave digestion, the determination of the concentrations of Al in wheat products using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed. The method provides fast analytical speed, good accuracy and high precision for wheat products analysis. The correlation coefficients were in the range of 0.995 0~0.999 9. This approach provides an accurate determination for the analysis of Al in wheat products, and guarantee for the edible security of wheat products.

Keywords microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; aluminum; wheat

0 前言

铝已成为近 50 年世界上应用最为广泛的金属之一,在地壳中的含量仅次于氧和硅。根据研究发现,铝元素能损害人的脑细胞,且其毒素在人体内是慢慢积累的,不易被人们察觉,然而,一旦人体内铝的含量到达了一定程度,其后果将非常严重,我们必须提高警惕。在日常生活中,我们要尽量减少使用铝制品,避免对铝的吸收。世界卫生组织对于铝的

安全性也进行了多次的评价,根据世界卫生组织的评估,规定铝的每日摄入量为 0~0.6 mg/kg,这里的 kg 是指人的体重,即一个 60 kg 的人允许摄入量为 36 mg^[1]。我国《食品添加剂使用标准 GB2760—2011》中规定,铝的残留量要小于等于 100 mg/kg。以此计算,一个体重 60 kg 的人每天吃油条不多于 360 g 就不必担心。只要人们在生活中加以注意,扬长避短,铝及其化合物依然能在人类社会发挥重要作用^[2]。

收稿日期:2014-09-24 修回日期:2014-11-12

作者简介:郭雨时,女,助理工程师,主要从事光谱分析及其它仪器分析的研究和应用。E-mail:yushi_1110@163.com

目前,微波消解技术是一种很新的样品消解技术,该技术是在微波和混合酸共同作用下,达到快速、高效、无污染地消解样品。在高温高压的条件下,样品在密闭的消解罐中能得到充分消解,降低外界干扰引入的误差。此方法便于控制,重复性好,同时还可以避免酸的挥发给工作环境带来的污染^[3]。同样,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是现今最先进的样品分析技术之一,它是将电感耦合与质谱连接起来,根据电荷比检测产生离子的质量。该分析技术具有很多优点,可用于物质试样中一种或多种元素的定性、半定量和定量分析,周期表中 90% 的元素都可以检测到,其中大多数检出限在 0.1~10 $\mu\text{g/mL}$,且有效测量范围达 6 个数量级,标准偏差为 2%~4%。每种元素测定时间 10 s。非常适合多元素的同时测定分析,在元素痕量检测和分析中应用广泛^[4]。因此,将这两种技术相结合可以大大加快检测食物中无机元素的效率,而且准确度很高,是一种无机元素检测中比较理想和有效的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

Agilent7500CX 型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);微波消解仪 MARS-Xpress 型(美国 CEM 公司);超纯水制备系统:Milli-Q Gradient 型(美国 Millipore 公司);电子天平(梅特勒 托利多公司)。

1.2 主要试剂、试液

硝酸(优级纯)、过氧化氢(30% 优级纯),超纯水(电导率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

铝标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家标准物质中心提供)。

ICP-MS 质谱调谐液: ^{115}In , ^9Be , ^{238}U , ^{59}Co 浓度为 1 $\mu\text{g/L}$;Sc 内标元素标准溶液:浓度为 100 mg/L ,购于国家标准物质中心。使用前分别用硝酸(1%)稀释。

1.3 样品来源

选择各大超市市售的各种小麦制品为实验原料。

1.4 样品前处理

选择不同品牌的挂面,称取 0.1~0.3 g(精确至 0.001 g)样品,并将样品放在聚四氟乙烯微波消解罐中,同时做两份平行样,各加入 6.0 mL 硝酸,盖上消解罐盖过夜。次日加入 2.0 mL 过氧化氢,然

后将聚四氟乙烯微波消解罐装罐,放入微波消解仪中对样品进行消解,待微波消解结束后,取出放在通风橱中进行冷却,用去离子水将消解液定容至 50 mL,通过溶液的混浊程度和消解液颜色可以大致判断消解是否彻底,最后用 ICP-MS 仪对试样中铝含量进行定量测定。

1.5 ICP-MS 仪工作条件

ICP 工作条件主要包括 ICP 功率,载气、辅助气和冷却气流量等。ICP 功率一般为 1 kW 左右,冷却气流量为 15 L/min,辅助气流量和载气流量约为 1 L/min,调节载气流量会影响测量灵敏度。当仪器点火稳定后,需要对仪器进行调谐,调谐过程中,需要观测仪器对应的各种分析指标是否稳定,在 ICP-MS 仪器的工作参数中射频功率和载气流量是最重要的。而且在每次分析之前都需要用多元素标准溶液对仪器整体性能进行测试,如果仪器灵敏度能达到预期水平,则仪器不再需要调整,如果灵敏度偏低,则需要调节载气流量,锥孔位置和透镜电压等参数。表 1 是优化后的仪器参数。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件
Table 1 ICP-MS operating conditions

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率/W	1 200	检测器模拟级电压/V	1 950
等离子体氩气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	14.0	检测器脉冲级电压/V	2 950
辅助气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.0	扫描次数	100
雾化器氩气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.0	采样模式	全定量
采样锥(Ni)孔径/mm	1.0	测量次数	3
截取锥(Ni)孔径/mm	0.7	蠕动泵转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	30

1.6 微波消解的条件

微波消解是前处理过程中一项重要技术,但由于样品种类繁多、分析的目标物各异,消解中各种溶剂的使用也不相同,因此在分析不同的样品和目标物时就得使用不同的微波消解模式。微波消解仪的参数有微波消解的功率、消解温度、时间等,见表 2。微波消解常用的最普遍的酸是 HNO_3 , HCl 。另外,还可以使用 HF , H_3PO_4 和王水。除此以外,过氧化氢具有增强酸的氧化性质的功能。在实验过程中一般不单独使用某一种酸,因为单独使用会使样品消解的不彻底,通常使用混合酸溶液进行消解,实验采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 为消解酸溶液^[5]。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	目标温度/℃	爬坡时间/min	保持时间/min
1	1 600	120	6	2
2	1 600	150	5	5
3	1 600	180	4	15

2 结果与讨论

2.1 仪器干扰的影响

在用 ICP-MS 仪进行实验过程中也不可避免地存在干扰问题,其中主要包括光谱干扰和基体效应两类。当等离子体中离子种类与分析物离子具有相同的质荷比时,就产生了光谱干扰,主要有四种情况——同质量类型离子、多原子或加和离子、氧化物与氢氧化物离子还有仪器和试样制备所引起的干扰。基体效应一般当溶液中共存物质质量浓度高于 500~1

000 μg/mL 时,ICP-MS 法分析的基体效应才会显现出来。光谱干扰和基体效应通常可以用相应的手段加以抑制和降低,但难以完全消除。因而在实际工作中要针对性地采取各种方法提高分析的准确度^[6]。

2.2 线性关系

选择²⁷Al 同位素,以 Sc 为内标,根据样品中铝含量及仪器灵敏度,以 0,0.5,1.0,10.0,50.0 ng/mL 质量浓度系列配成标准曲线。方法检出限为 0.33 μg/L。线性范围:0~50 μg/L($R^2 = 0.9991$),线性回归方程: $y = 0.01407x + 0.04832$ 。满足方法对检出限和线性的要求。

2.3 方法的准确度和精密度实验

通过对国家标准物质中心 GBW10011 小麦标准物质中铝含量的 6 次平行测定来验证该方法的准确性和精密度,结果见表 3。

表 3 小麦标准物质的测定结果

Table 3 Analytical results of the wheat standard sample (n=6) / (mg·kg⁻¹)

标准物质	标准值	测定值						均值	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
GBW10011 小麦	104±10	95.23	99.11	101.0	98.25	110.4	96.81	100.1	5.4

表 3 结果显示,本方法所测定标准物质结果基本符合要求,RSD 为 5.4%,小于 10%,结果满意。

2.4 硝酸体积分数对铝测定的影响

从表 4 显示的结果,可以得出结论:硝酸体积分数在 1%~10%之间,铝的检测结果变化幅度不大,没有对铝的结果造成影响;硝酸体积分数在 15%~20%之间对铝的检测结果有一定的影响。从 RSD 也可以得到相同的结论。因此,在对样品进行处理的过程中,尽量将硝酸的体积分数控制在 1%~10%,避免硝酸基体对实验的影响^[7]。

表 4 硝酸体积分数对铝测定的影响

Table 4 Effect of HNO₃ volume fraction on aluminum concentration / (μg·L⁻¹)

硝酸体积分数/%	铝标准液质量浓度	实测质量浓度				平均值	RSD/%
1	200	203	198	199	200	200	1.3
5	200	201	194	198	198	198	1.8
10	200	195	190	199	195	195	2.3
15	200	186	192	179	186	186	3.5
20	200	188	178	167	178	178	5.9

2.5 样品分析结果

通过微波消解 ICP-MS 法对选定的小麦制品进行检测,检测的结果见表 5。结果显示,小麦制品含

铝量为 2.3~8.2 mg/kg。GB 2762—2005《食品中污染物限量》中规定,小麦制品中铝的残留量≤10 mg/kg,说明抽检的市售小麦制品中含铝量均未超标。但是,抽检的饼干中铝含量达到 8.2 mg/kg,如果不加以控制,很容易超过标准 10 mg/kg 的限量。对于含铝的食品,如何保证铝含量不超标,保障食品的安全性一直是需要解决的重要课题^[8]。

表 5 小麦制品中所含 Al 元素测定结果

Table 5 Results of determination of Al in wheat products / (mg·kg⁻¹)

样品名称	1	2	3	4	5	6	平均值
挂面	4.9	5.1	4.8	5.0	4.8	4.9	4.9
方便面	4.3	4.4	4.6	4.2	4.3	4.5	4.4
饼干	8.1	8.3	8.0	7.9	8.2	8.4	8.2
面粉	2.2	1.8	2.4	2.6	2.3	2.4	2.3

3 结语

采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了小麦制品中 Al 元素的含量。标准曲线相关系数在 0.995 0~0.999 9,RSD 为 5.4%,硝酸体积分数在 1%~10%时不会影响铝的检测。小麦制品中铝的残留量小于等于 10 mg/kg,检测的结果为挂面 4.9 mg/kg、方便面 4.4 mg/kg、饼干 8.2 mg/kg、

面粉 2.3 mg/kg,说明抽检的市售小麦制品中含铝量均未超标。但是,抽检的饼干中 Al 含量达到 8.2 mg/kg,如果不加以控制,很容易超过标准 10 mg/kg 的限量。微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是一种准确测定小麦制品中铝含量的方法,此方法简单快速、便于控制,准确度、精密度均较高,有很好的重复性,同时其检测数据可以反映小麦制品的食用安全性,对小麦制品的加工生产也有一定的借鉴作用。

参考文献

- [1] 付钰洁,郝雪菲,张晓凤,等. 对食品中铝含量国标测定方法的改进[J]. 食品科学,2007,28(8):392-394.
[2] 方圆,李佳莉,赵玉叶,等. 近几年食品中铝含量测定的

- 研究进展[J]. 广西轻工业,2010,138(5):9-10,27.
[3] 梁书怀,蒙华毅,吴祖军,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时检测大米中的 6 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学,2014,4(3):10-14.
[4] 侯冬岩,回瑞华,李铁纯,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定正山小种红茶中 18 种微量元素[J]. 中国无机分析化学,2012,2(2):52-56.
[5] 蔡继哈,李凯,郑向勇,等. 水产养殖重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. 水产科学,2010,29(12):749-752.
[6] 王硕,张佳,马晓星,等. ICP-MS 法测定海产品中 12 种金属元素的含量[J]. 中国食品学报,2010,10(6):204-207.
[7] 于振花,荆森,陈登云,等. 微波消解 ICP-MS 同时测定海产品中的 15 种元素含量[J]. 海洋科学,2009,33(1):8-11.
[8] 尹素娟,潘艺,杨文杰. 分光光度法和 ICP-AES 法对面制食品中铝含量的测定效果比较[J]. 广东农业科学,2008(12):137-139.

第二届全国有色金属分析检测与标准化技术交流研讨会 ——分析检测在有色金属贸易中的关键作用专场(第一轮通知)

各有关单位:

为聚焦分析检测在有色金属贸易中的作用,加强检测机构、贸易方、生产厂家等之间的交流与合作,创建中国有色金属矿产交易的公平秩序,引领行业分析检测技术进步,届时权威专家会就出现的难题一一破解。由中国分析测试协会、中国有色金属学会、中国矿业联合会选矿委员会、北京材料分析测试服务联盟联合主办,北京矿冶研究总院、国家重有色金属质量监督检验中心承办的“第二届全国有色金属分析检测与标准化技术交流研讨会——分析检测在有色金属贸易的关键作用专场”拟于 9 月在北京举办,论坛主题为“贸易与检测”,现将有关事项通知如下:

一、会议议题

1. 有色金属原料及有色金属进出口贸易的相关规则及品质交换中遇到的关键问题;
2. 应对贸易中品质争端措施研讨;
3. 如何打造和助推具有国际仲裁资质的检验机构研讨;
4. 有色金属矿产品分析循环比对机制探讨;
5. 常见铜铅锌矿产品主量元素与贵金属等计价元素分析允差研讨;
6. 有色金属贸易中检测技术及标准化现状和发展趋势;
7. 检测技术及仪器研发成果及经验交流;
8. 复杂矿产品样品分析的技术难题研讨;
9. 取制样技术研讨;
10. 标准物质及检测质量控制技术研讨;
11. 检测与贸易相关的其他问题。

二、参会对象

国内外有色金属地质勘查、采矿、选矿、冶炼、加工材料生产企业与贸易商、研究单位及有关大专院校。

三、会议时间、地点

会议时间:2015 年 9 月(暂定)

地点:北京(暂定)

四、论文征集

本次会议将面向全国征集与会议主题相关的论文,同时欢迎国外机构与专家投稿,入编会议文集,并择优登于《中国无机分析化学》正式发表。请在 2015 年 8 月 1 日前将论文全文发送至 ceshi@bgrimm.com。论文应包括论文题目、作者姓名、职称或职务、工作单位、通信地址、邮政编码、电话/手机、论文摘要、关键词、正文、主要参考文献等。

五、联系方式

地址:北京市大兴区北兴路东段 22 号院 1 号楼 A702 室 邮编 102628

联系人:姜求韬 010-59069658,13681430878 传真:010-59069683

投稿邮箱:ceshi@bgrimm.com

网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>