

微波消解- ICP- MS法测定米粉中铝含量的 优化改进

陈素彬

(南充职业技术学院,四川 南充 637131)

摘要:采用国家标准 GB/T 23374-2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》测定 3 种米粉样品中的铝含量,根据结果分析该方法在实际应用中的改进策略,从干扰消除、样品消解、标准溶液配制和仪器测定条件等方面提出优化改进措施,并对其有效性进行了测试验证。试验结果表明,改进方法的精密度、重复性和准确度均有较为明显的提高。

关键词:微波消解 电感耦合等离子体-质谱 米粉 铝含量 改进

Improvement of Microwave Digestion-ICP-MS Method for Determination of Aluminum Content in Rice Flour

CHEN Su-bin

(Nanchong Professional Technic College, Nanchong 637131, Sichuan, China)

Abstract: The content of aluminum in 3 kinds of rice flour samples was determined by the national standard GB/T 23374-2009. According to the results, the improvement strategy of the method was analyzed. The optimization and improvement measures were put forward from the aspects of interference elimination, sample digestion, standard solution preparation and instrument measurement. And carried out test and verification on its validity, the experimental results show that the precision, repeatability and accuracy of the improved method were obviously improved.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; rice flour; aluminum content; improvement

铝不是人体的必需元素,长期过量摄入将在人体内缓慢蓄积,逐渐与细胞内的多种酶、蛋白质和三磷酸腺苷等重要物质结合,影响细胞的正常代谢活动,导致人体的神经、骨骼、生殖、免疫、造血系统及肝、心、肺、肾等器官组织发生功能障碍。因此,联合国粮农组织和世界卫生组织已于 1989 年正式将铝确定为一种食品污染物加以管理,中华人民共和国国家标准 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》则规定:食品中铝的残留量 $\leq 100 \text{ mg/kg}$ 。^[1]

米粉是深受我国各地民众喜爱的传统食物,但其原料粉条在生产过程中通常会添加明矾(硫酸铝钾或硫酸铝铵)作为膨松剂,以改善其形态和口感。根据国家标准 GB 2713-2015《食品安全国家标准 淀粉制品》^[2],米粉中食品添加剂的使用应遵守 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》之规定。但市场销售和餐馆采购的原料米粉大多产自小微企业和手

工作坊,生产过程和质量管理很不规范,过量使用明矾(硫酸铝钾或硫酸铝铵)等添加剂的现象并不鲜见,故而建立一种准确可靠的米粉中铝含量测定方法是颇具实际意义的。

米粉中铝含量的检测方法包括分光光度法、石墨炉原子吸收法(Graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)、电感耦合等离子体法和动力学光度法等,其中电感耦合等离子体法具有干扰因素少、灵敏度高、检出限低、线性范围宽、分析速度快、支持多元素同时测定等优点,适用于大批量样品的快速检测^[3];样品前处理方法分为敞口式消化和密闭式消化两类,前者包括干灰化法和电热板消解,后者包括压力罐消解和微波消解。相比之下,密闭式消解可避免环境的影响,待测物质损失小、试剂消耗少、消解速度快。因此,国家标准 GB/T 23374-2009《食品中铝的测定》^[4]中将压力罐/微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为唯一检测方法。

但是已有研究表明,由于铝为高温元素,在生物

作者简介 陈素彬(1967—),女(汉),讲师,本科,研究方向:分析化学教学与分析检测技术。

体内的结合方式各异,包括不稳定的自由铝、单核羟基铝、铝硅配合物、铝氟配合物、铝有机配合物等,在微波消解条件下很难消化彻底,以米粉国家标准物质进行校准,回收率在 50 % 以下^[5]。而在用 ICP-MS 方法测定铝含量时,通过采取较高灵敏度的质谱工作模式、增加测定次数、合理配制校准曲线的系列浓度、选用相对误差较小的量器等改进措施,可有效降低测定结果的不确定度^[6]。考虑到安全性和试剂用量^[7]等因素,本文研究微波消解-ICP-MS 法测定干米粉、鲜米粉和熟米粉中的铝含量,并根据检测结果提出相应的优化改进措施,以完善国标方法在实际米粉检测中的应用技术。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7700x 型电感耦合等离子体质谱仪:美国 Agilent 公司;MARS 6 微波消解仪:美国 CEM 公司;AB-204s 电子分析天平(感量 0.1 mg):瑞士 Mettler-Toledo 集团;DB-207 电热恒温鼓风干燥箱:成都天宇实验设备有限公司;Milli-QA10 型超纯水系统:美国 Millipore 公司;恒温电热板、聚四氟乙烯消解罐、容量瓶、移液管等均用 20 % 硝酸浸泡过夜,用超纯水洗净备用。

硝酸、过氧化氢、氢氟酸、硫酸:优级纯,国药集团生产;铝标准储备液、钪标准储备液均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,购于国家钢铁材料测试中心;试验用水皆为超纯水(18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$),由 Milli-QA10 型超纯水系统制备。

铝标准使用液(10 $\mu\text{g/mL}$)取 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的铝标准储备液 1.0 mL,以超纯水定容至 100 mL;钪内标溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)取 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的钪标准储备液 1.0 mL,以超纯水定容至 100 mL。

1.2 样品制备与消解

采自四川省南充市城区农贸市场的干米粉、鲜米粉和早餐馆的熟米粉(未添加调料),分别依次用自来水、超纯水清洗干净,置干燥箱中 85 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 4 h,粉碎、过 200 目筛,混匀备用。

精确称取 0.5g 样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5.0 mL 硝酸、2.0 mL 过氧化氢,旋紧外盖置于微波消解仪中,按照预定程序完成消解。然后于电热板上 150 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至 1 mL 左右,用水洗涤消解罐 3 次~4 次,洗液合并于 50 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 钪内标溶液,用水定容后摇匀。同时做全程试剂空白。

1.3 标准溶液配制

吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 铝标准使用液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、

5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 钪内标溶液,用 2 % 硝酸(体积分数)定容,得到 0、200、400、600、800、1 000 ng/mL 的标准溶液系列。

1.4 测定和计算

用 1 $\mu\text{g/L}$ 锂、钇、铈、铈、钪混合调谐液对仪器进行优化,使其灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率等各项指标达到测定要求。主要工作参数为:RF 发射功率 1 300 W,等离子体气流量 15.0 L/min,载气流量 1.17 L/min,雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$,采样深度 8.0 mm,测点数 3,分析时间 0.1 s,重复次数 3。

选择铝元素的同位素质量 27、内标元素 ^{45}Sc ,在氦气碰撞/反应池模式下依次测定试剂空白、标准系列和样品溶液的质谱信号比,重复 3 次取平均值。按如下公式计算样品中铝的含量:

$$X = \frac{(c_{\text{Al}} - c_0) \times v}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: X 为试样中铝的含量, mg/kg ; c_{Al} 为从工作曲线上查得的试样溶液中铝的浓度, ng/mL ; c_0 为试剂空白溶液中铝的浓度, ng/mL ; v 为样品溶液体积, mL ; m 为试样质量, g 。

2 测定结果分析

2.1 标准曲线、相关系数和检出限

在国标方法条件下测定标准溶液系列的 Al/Sc 信号比,重复 3 次取平均值。在 0~1 000 ng/mL 范围内线性关系良好,拟合方程为 $y=0.0026x+0.0158$,相关系数 $R=0.9994$ 。对试剂空白溶液平行测定 11 次,计算标准偏差 σ ,由 3σ 所对应的浓度求得检出限为 0.75 mg/kg 。

2.2 测定的精密度、重复性和准确度

在重复性条件下对样品进行 6 次独立检测,检测时称取 6 份平行试样,每份样液重复测定 3 次取平均值,计算 6 份平行试样的铝含量及其相对标准偏差(RSD)、样品的铝含量及其 RSD,结果如表 1 所示。

表 1 精密度和重复性试验结果 ($n=6$)

Table 1 Results of fine density and repeatability ($n=6$)

试验号	干米粉		鲜米粉		熟米粉	
	测定值/ (mg/kg)	RSD/%	测定值/ (mg/kg)	RSD/%	测定值/ (mg/kg)	RSD/%
1	41.31	1.11	60.79	4.64	56.26	4.14
2	44.41	3.87	55.16	2.33	61.87	3.11
3	41.25	3.67	55.17	3.81	61.80	4.69
4	44.22	3.70	59.35	2.37	56.76	4.64
5	43.65	1.93	57.54	4.63	58.83	3.58
6	42.16	3.93	60.80	2.74	55.31	4.35
结果值	42.83	3.36	58.14	4.46	58.47	4.87

在样品中分别加入 20、40、60mg/kg 的铝标准溶液,用国标方法消解、测定,计算其回收率,结果如表 2 所示。

2.3 结果分析

从检测结果看,3 种米粉样品的铝含量均未超标,但都处于较高水平。其中,鲜米粉中铝含量明显高于

表 2 加标回收率试验结果
Table 2 Results of recovery rate test

样品	本底/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)	回收率/%
干米粉	42.83	20	61.23	62.64	60.53	60.37	59.81	62.24	61.14	91.6
		40	80.58	76.51	76.33	79.92	80.04	77.44	78.47	89.1
		60	99.23	96.50	95.06	96.64	96.26	98.54	97.04	90.4
鲜米粉	58.14	20	75.67	72.81	75.58	77.18	71.83	77.82	75.15	85.1
		40	93.68	92.77	92.24	95.77	90.92	95.55	93.49	88.4
		60	108.78	107.68	112.43	110.92	109.37	112.42	110.27	86.9
熟米粉	58.47	20	72.84	76.66	71.89	76.39	75.04	77.01	74.97	82.5
		40	90.10	91.84	88.95	93.85	91.62	88.03	90.73	80.7
		60	108.43	107.79	103.93	105.13	108.94	109.60	107.30	81.4

风干米粉,而熟米粉中铝含量比鲜米粉略高。究其原因,鲜米粉是供餐馆和家庭即时食用的,其外观性状和口感会立即体现出来,因而明矾等添加剂的用量较大,南充的早餐馆一般以鲜米粉为原料,在骨头汤中烫熟,所用容器、餐具和汤汁中都可能含有微量铝,致使熟米粉比原料米粉中的铝含量略有增加。

由表 1 可知,3 种米粉样品同时进行 6 次平行测定所得 RSD 分别为 1.11 %~3.93 %、2.33 %~4.64 %和 3.11 %~4.69 %,表明其精密度较高;3 种米粉样品分别独立测试 6 次所得 RSD 依次为 3.36 %、4.46 %和 4.87 %,反映其重复性较好。表 2 的数据则表明,3 种米粉样品分别添加 3 个不同浓度水平的标准物质后,测得其回收率约在 80 %~90 %之间,略低于国家标准 GB/T 23374-2009 《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》给出的回收率区间范围。

综合上述情况可知,用国标方法进行本地 3 种米粉样品的铝含量测定是基本可行的,所得结果能够达到食品样本的测定要求。但其精密度和重复性试验所得 RSD 偏大、准确度试验所得回收率偏低,说明该方法在应用于实际样品检测时,尚可进行适当的优化改进。

3 检测方法的优化改进

为了提高检测的准确度,进一步改善其重复性和精密度,并在不增加操作复杂性的前提下有利于降低结果的不确定度,可从以下几方面对米粉中铝含量的测定方法进行改进和优化。

3.1 干扰消除方法的改进

ICP-MS 测定中会发生质谱干扰和非质谱干扰,

前者主要包括同质异位素重叠干扰、多原子或加合物离子重叠干扰和双电荷离子干扰等,后者主要源于样品的基体效应和仪器的信号漂移。铝是一种轻金属元素,只有一种稳定的同位素 ²⁷Al,其质谱干扰相对较少,且一直比较恒定,可通过调节仪器参数和扣除空白予以消除或降至极低水平;基体效应是样品基体(或共存元素)对待测物分析信号产生的综合效应,高浓度的各种基体元素都会对痕量待测物的信号产生抑制或增强作用。在检测样品中的铝含量时,使用的试剂较多,基体效应和记忆效应明显,可用内标法(或标准加入法)、降低样品浓度等方法降低其不利影响^[8]。此外,在 ICP-MS 测定过程中,分析信号会随时间变化发生漂移。基于这些因素,采用如下改进策略:

1) 稀释样品溶液浓度。将样品消解液的定容体积由 50 mL 增加到 100 mL,使其中铝的浓度更接近标准溶液系列的平均浓度,既可减弱基体效应,又能降低测定的不确定度。

2) 采用基体匹配的标准溶液。使标准溶液与样品溶液的基体达到最大相似度,可将进样差异(进样速度、雾化效率、电离效率等)降至最低,大大弱化基体效应。

3) 在线加入内标溶液。在仪器测定时采用双蠕动泵模式进样,分别引进待测试液(包含空白溶液、标准溶液和样品溶液)和 ⁴⁵Sc 内标溶液,不仅能有效消除基体效应的影响,还可很好地校正仪器在长时间测定过程中的信号漂移。

3.2 样品消解过程的调整

用国标方法检测米粉样品中的铝含量时,加标回收率偏低、重复性稍差,主要原因应是样品中存在难

以分解的物质导致其消解不够彻底。因此对微波消解过程进行如下调整优化：

1) 调整消解体系。用 7 mL 硝酸+1 mL 氢氟酸+1 mL 硫酸的消解体系,取代 5 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢的国标方法消解体系,可显著提高反应体系的温度,有助于破坏硅铝化合物和长链脂肪酸等难溶物质,使样品消解更彻底。虽然新的消解体系会增加试剂污染的风险,但可通过制作全程试剂空白、并在标准溶液系列中加入相同基质等手段降低其不利影响。

2) 优化消解程序。将直接升温到 180 ℃的国标方法消解程序,改进为先冷消解、再梯度升温到 190 ℃。先在低温下消解易于氧化的物质,然后逐步提升压力,以免消解反应过于剧烈;升至最高温度后保持一定时间,使难以分解的有机物得以进行充分的消化。优化前、后的米粉样品消解程序如表 3 所示。

表 3 米粉样品的消解程序
Table 3 Digestion procedure of rice flour sample

消解阶段	步骤	升温时间/min		升至温度/℃		保持时间/min	
		国标法	改进后	国标法	改进后	国标法	改进后
冷消解	1	-	-	-	25	-	60
微波消解	2	10	10	180	120	10	10
	3	-	10	-	160	-	10
	4	-	20	-	190	-	20

注：- 表示未设置。

优化后的米粉样品消解过程为：精确称取 0.5 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 7.0 mL 硝酸、1.0 mL 氢氟酸,在 25 ℃静置 1 h,然后置于微波消解仪中按预定程序消解。冷却之后加入 1.0 mL 硫酸,于电热板上 180 ℃赶酸至剩余 2 mL 左右,用水转移、定容到 100 mL 容量瓶中待测。同时做全程试剂空白。

3.3 标准溶液配制的改进

国标方法的标准系列浓度为 0~1 000 ng/mL,但 3 种米粉样品的铝含量约为 40 mg/kg~60 mg/kg,即样品溶液的铝浓度为 200 ng/mL~300 ng/mL,加标试验时的最大加标量为 60 mg/kg,因此待测液的最高浓度约为 600 ng/mL,可见标准系列的浓度存在较大调整空间。此外,用国标方法配制标准溶液时,直接吸取不同体积的 10 μg/mL 铝标准使用液定容为相同体积,该过程可能产生较大的操作误差。据此采用如下改进措施：

1) 将标准系列浓度调整为 0、100、200、300、400、600 ng/mL。样品溶液及其加标后的浓度都在此范围内,且标准系列浓度的平均值为 267 ng/mL,与样品溶液浓度接近,能因此降低测定结果的不确定度。

2) 采用逐级稀释法配制标准溶液系列。吸取

10 μg/mL 铝标准使用液 3.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 2 %硝酸+1 %硫酸(体积分数)定容,得到标准系列的最大浓度点 600 ng/mL,然后逐级稀释、定容为较低浓度。

3) 在线内标溶液的配制。吸取 10 μg/mL 钪内标溶液 2.5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 2 %硝酸+1 %硫酸定容,其浓度为 500 ng/mL。

3.4 仪器测定条件的优化

在用 ICP-MS 法检测复杂基体样品时,通常采用氦气碰撞/反应池模式,但铝元素的质谱干扰因素少,因此可尝试灵敏度更高的测定模式。此外,还可对仪器的各项工作参数进行适当优化,以进一步提高测定的准确度和精密度。具体措施如下：

1) 设置 ICP-MS 测定模式为 NoGas (无气体)。No-Gas 模式的灵敏度较高,可使拟合工作曲线 $y = a + bx$ 的 b 值较大,有助于降低测定结果的不确定度。

2) 对仪器的主要工作参数进行优化。RF 发射功率：1 500 W 等离子体气流量：15.0 L/min 载气流量 0.91 L/min 稀释气流量 0.35 L/min 辅助气流量 0.9 L/min；雾化室温度 2 ℃；采样深度 7.9 mm；扫描方式 Peak jumping (跳峰) 测量点/峰 3 停留时间/点 0.1 s 重复次数 3 蠕动泵转速 0.1 r/s。

3.5 应用改进方法检测米粉样品中的铝含量

在国标方法的基础上应用前述改进措施和优化条件,对 3 种米粉样品进行微波消解和 ICP-MS 测定,标准溶液系列在 0~600 ng/mL 范围内其线性关系良好,拟合方程为 $y = 0.014 2x + 0.133 0$,相关系数 $R = 0.999 9$,检出限为 0.30 mg/kg,精密度和重复性试验结果如表 4 所示。

表 4 改进后的精密度和重复性试验结果 (n=6)

Table 4 Experimental results of precision and repeatability (n=6)

试验号	干米粉		鲜米粉		熟米粉	
	测定值/(mg/kg)	RSD/%	测定值/(mg/kg)	RSD/%	测定值/(mg/kg)	RSD/%
1	43.14	0.58	59.35	0.64	61.42	1.46
2	44.36	1.26	60.14	1.35	59.66	0.98
3	44.09	0.82	58.92	1.20	58.86	1.83
4	43.38	0.89	60.12	1.34	60.63	0.93
5	43.36	0.66	58.94	1.40	60.89	1.41
6	44.56	1.41	59.73	0.86	60.11	0.78
结果值	43.81	1.36	59.53	0.92	60.26	1.53

在样品中分别加入 20、40、60 mg/kg 的铝标准溶液,以改进方法消解、测定,计算其回收率,结果如表 5 所示。

表 5 改进后的加标回收率试验结果
Table 5 Experimental results of the improved recovery rate

样品	本底/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)						平均值/ (mg/kg)	回收率/%
干米粉	43.81	20	63.45	64.43	63.26	63.04	62.87	64.45	63.58	98.9
		40	82.75	84.57	84.60	83.67	82.41	84.26	83.71	99.7
		60	104.95	105.25	105.87	102.59	102.31	102.73	103.95	100.2
鲜米粉	59.53	20	80.23	78.20	79.74	81.10	80.17	78.69	79.69	100.8
		40	98.27	99.68	100.42	100.28	98.14	98.86	99.27	99.4
		60	118.75	119.48	120.09	121.35	121.54	120.80	120.33	101.3
熟米粉	60.26	20	78.97	80.10	79.29	80.22	79.83	81.08	79.91	98.3
		40	100.59	102.59	101.19	100.38	101.24	99.16	100.86	101.5
		60	118.25	121.37	121.11	121.75	118.63	120.05	120.19	99.9

4 结论

采用国家标准 GB/T 23374-2009 《食品中铝的测定》方法测定南充市售 3 种米粉样品的铝含量,其结果能够基本满足食品样本的测定要求,但也反映出该方法在实际应用中尚有改进空间。通过对干扰消除方法、样品消解过程、标准溶液配制和仪器测定条件等方面的优化、改进之后,测定的精密度、重复性和回收率都得到了较为明显的提高。

参考文献：

[1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].北京:中国标准出版社,2014:58
[2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 2713-2015 食

品安全国家标准 淀粉制品[S].北京:中国标准出版社,2015:2
[3] 孙亚真,尤芳芳,王丽莉,等.面制食品中铝含量两种方法测定结果的比较[J].食品工业,2016,37(2):174-176
[4] 中国国家标准化管理委员会.GB/T 23374-2009 食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国标准出版社, 2009:1-3
[5] 王岩.食品中铝元素测定的国标方法改进研究[D].长春:吉林大学,2014
[6] 高瑞峰,高孟朝,凌睿,等.ICP-MS 测定淀粉铝含量的不确定度评定及改进方法[J].光谱学与光谱分析,2016,36(4):1211-1216
[7] 郭金芝,李青,王蕴馨,等.高压罐消解、微波消解与 ICP-MS 法测定粉条中的铝含量[J].中国卫生检验杂志,2014,24(20):2893-2895
[8] 陆美斌,王步军,李静梅,等.电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J].光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237

收稿日期 2016-12-31

富强、民主、文明、和谐，
自由、平等、公正、法治，
爱国、敬业、诚信、友善。