

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法 同时测定凉粉罐头中8种元素含量

邓全道^{1*}, 黎志诚²

(1. 桂林出入境检验检疫局, 广西桂林 541004;
2. 广西产品质量监督检验研究院, 广西南宁 530000)

摘要: **目的** 建立用微波消解-等离子体发射光谱法同时测定凉粉罐头中的砷、汞、铅、镉、锡、铁、铜、锌的方法。**方法** 采用微波方法消解凉粉罐头样品, 将凉粉罐头样品均质均匀后, 置于密闭容器内, 加入一定量的硝酸、过氧化氢、放在微波消解系统内进行消解。**结果** 该法测定精度高, 各元素的相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 均 < 2.5%, 加标回收率为 92.9%~108.8%。**结论** 该方法具有消解用试剂量少、操作简单、检测速度快、多元素同时测定、减少环境污染等优点。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 凉粉罐头; 元素测定

Microwave digestion-inductively coupled plasma-atomic emissions spectrometric determination of eight elements in canned food

DENG Quan-Dao^{1*}, LI Zhi-Cheng²

(1. Guilin Import and Export Inspection and Quarantine Bureau, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute of Supervision & Testing on Product Quality, Nanning 530007, China)

ABSTRACT: Objective To develop the simultaneous determination method of arsenic, mercury, lead, cadmium, stannum, copper, iron, and zinc in canned food with microwave digestion-ICP-OES (inductive coupling plasma atomic emission spectrographic method). **Methods** Samples were digested by microwave heating in HNO₃ and H₂O₂ in sealed container. **Results** By use of the synchronized background correction, spectral interference and matrix effect were eliminated, with spiked recoveries 92.9%~108.8%, and relative standard deviation (RSD, $n=11$) < 2.5%. **Conclusion** The proposed method was more reliable and efficient than the commonly used single-element analytical techniques by the advantages of less digestion reagent usage, simpler operation and faster detection.

KEY WORDS: microwave digestion; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; canned food; element determination

随着居民生活水平的提高, 出行、旅游不断增加, 罐头食品以其方便、卫生、易储存的特点, 适应了人们的日常需要, 正日益受到人们的欢迎。罐头食品也是中国众多食品最先打入国际市场、产品质量较早与国际接轨的一种商品, 罐头行业也一直保持着较快

的发展速度。凉粉罐头是罐头食品中最常见的一种, 具有清暑热(抗缺氧)、解脏腑热毒(抗氧化)、治酒风(保肝)的功效, 一直受到广大人民的喜爱, 也风靡东南亚各国。近年来, 国际和国内对食品安全特别重视, 罐头中重金属含量^[1]的检测也成为卫生质量的重要

*通讯作者: 邓全道, 男, 广西宾阳人, 大学本科, 高级工程师, 主要从事进出口食品、矿产品检测。Email: dengquandao@126.com。

指标。若采用现行通用的分析方法测定凉粉罐头中的砷、汞、铅、镉、锡、铁、铜、锌^[2-9], 操作复杂、试剂消耗大、准确性差, 而且只能进行单元素的测定, 分析周期长。电感耦合等离子体发射光谱法^[8-10]具有灵敏度高、多元素同时快速检测的能力, 极大地缩短了检测时间。传统的样品前处理^[10-12]采用湿法或干法处理样品, 过程复杂、时间久、试剂用量大, 对检测干扰严重。本文用微波消解样品后, 直接用电感耦合等离子体发射光谱法测定凉粉罐头中的砷、汞、铅、镉、锡、铁、铜、锌。方法简单、快速、准确度高。

1 实验部分

1.1 仪器

全谱直读等离子发射光谱仪(美国热电, ICAP 6300); 微波消解仪(美国 CEM, Mars5)。

1.2 试剂

去离子水(电阻率: 18.2M \cdot cm, 20 $^{\circ}$ C); HNO₃(GR); H₂O₂(GR); 砷, 汞, 铅, 镉, 锡, 铁, 铜, 锌的单元素国家标准溶液: 1000 mg/L。

1.3 仪器工作条件

表 1 发射光谱仪仪器工作参数

Table 1 Optimal operating conditions for ICP-AES

功率	辅助气流速	高度	泵速	曝光时间
1150 W	0.5 L/min	15 mm	50 r/min	长波 15 s 短波 5 s

表 2 微波消解仪工作参数

Table 2 Optimal operating conditions for microwave digestion

程序	升温功率/W	升温时间/min	运行温度/ $^{\circ}$ C	运行时间/min
1	1200	25	190	15

1.4 样品处理

称取 2.00 g 试样于消解罐中, 精确到 0.2 mg, 加

入 HNO₃ 4 mL、H₂O₂ 3 mL、去离子水 1 mL, 轻轻摇匀, 盖紧消解罐的上盖, 按照微波消解仪工作参数进行溶解。冷却后, 用少量水冲洗罐盖和罐壁, 继续在赶酸器上低温驱赶剩余酸, 直至剩下约 1 mL, 将消解液移入 10 mL 容量瓶中, 用 1%硝酸溶液少量多次洗涤罐, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 并随同试样做空白试验。

1.5 混合标准系列的配制

使用各元素的标准储备液配制成相应浓度的混合标准系列溶液, 用 1%的硝酸溶液作定容介质。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

共存元素激发产生谱线有可能引起光谱干扰, 因此在选择分析谱线时, 通常选择背景低、信背比高、灵敏度高、基体对待测元素谱线不干扰或干扰很小、无自吸现象的谱线。本研究中, 每个待测元素选择 5 条分析谱线, 根据仪器信号值、谱图、灵敏度、相关系数、线性、重复性, 确定各待测元素的分析谱线, 见表 3。

2.2 酸度的影响

测定 0.50 mg/L 的混合标准溶液, 在不同硝酸酸度下, 分析被测元素在测定中产生的影响。测定结果见表 4。结果表明, 硝酸浓度为 1%~5%时, 对测定结果影响不大。因此, 本研究选用 1%硝酸浓度。

2.3 微波消解

采用程序升温的方式, 逐步对样品进行消解, 在确保安全性的同时, 使样品溶解得更完全。

2.4 标准工作曲线和检出限

采用空白溶液和混合标准溶液的 5 个浓度点绘制标准工作曲线, 连续测定空白溶液 11 次, 以其 3 倍标准偏差计算方法的检出限, 结果见表 5。结果表明, 该方法的线性较好, 各元素相关系数均大于

表 3 检测元素分析谱线

Table 3 Spectrum line for measured elements

As	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	Sn
189.042{478}	184.950{482}	220.353{453}	228.802{447}	259.940{130}	324.754{104}	213.856{457}	283.999{119}

表4 不同硝酸酸度对测定影响
Table 4 The results in different pH environment

硝酸浓度 (%)	测定结果 (mg/L)							
	As	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	Sn
1	0.4968	0.4978	0.4979	0.4981	0.4996	0.4989	0.4997	0.4989
2	0.4975	0.4997	0.4984	0.4998	0.4989	0.5001	0.4976	0.5011
3	0.4982	0.4986	0.4972	0.5001	0.4986	0.5003	0.4973	0.5009
4	0.4979	0.4983	0.4993	0.4987	0.4994	0.4988	0.4996	0.4996
5	0.4998	0.4988	0.5009	0.5006	0.5007	0.5007	0.4981	0.4981

0.999936, 对砷、汞、铅、镉、锡、铁、铜、锌的检出限分别为 0.0126 mg/L、0.0036 mg/L、0.0157 mg/L、0.0326 mg/L、0.0092 mg/L、0.0154 mg/L、0.0167 mg/L、0.0271 mg/L。

表5 元素的线性范围和检出限

Table 5 Linear range and detection limit of the method

元素	浓度范围(mg/L)	相关系数	检出限(mg/L)
As	0.05~1.00	0.999947	0.0126
Hg	0.05~1.00	0.999979	0.0036
Pb	0.05~1.00	0.999972	0.0157
Sn	1.00~50.0	0.999962	0.0326
Cd	0.05~0.50	0.999983	0.0092
Fe	0.05~3.00	0.999969	0.0154
Cu	0.05~1.00	0.999936	0.0167
Zn	0.05~3.00	0.999951	0.0271

2.5 方法精密度

按照上述样品前处理方法和仪器工作条件, 对样品连续测定 11 次, 结果见表 6。各元素的 RSD 均小于 2.5%, 结果满意。

表6 方法精密度

Table 6 Precision test of the method (n=11)

待测元素	测定值(mg/kg)	RSD(%)
As	0.124 ± 0.002	2.0
Hg	0.0214 ± 0.0005	2.4
Pb	0.213 ± 0.005	2.4
Sn	30.44 ± 0.31	1.1
Cd	0.161 ± 0.004	2.3
Fe	1.958 ± 0.019	1.0
Cu	1.216 ± 0.011	0.94
Zn	0.683 ± 0.005	0.74

2.6 方法回收率

在样品中加入不同浓度的被测元素, 按实验方法进行溶样测定, 得到各个元素的回收率为砷 102.0%~107.0%, 汞 97.5%~105.0%, 铅 101.0%~103.0%, 锡 101.1%~105.8%, 镉 92.9%~97.4%, 铁 95.2%~98.3%, 铜 107.2%~107.4%, 锌 106.5%~108.8%, 结果见表 7。

表7 加标回收试验

Table 7 The addition recovery result

元素	本底值 (mg/L)	加标量 (mg mg/L)	测出总量 (mg mg/L)	回收率 %
As	0.132	0.10	0.239	107.0
		0.20	0.336	102.0
Hg	0.018	0.02	0.039	105.0
		0.04	0.057	97.5
Pb	0.183	0.10	0.284	101.0
		0.20	0.389	103.0
Sn	10.63	5.00	15.92	105.8
		10.00	20.74	101.1
Cd	0.0961	0.10	0.189	92.9
		0.20	0.291	97.4
Fe	1.341	1.00	2.293	95.2
		2.00	3.307	98.3
Cu	0.922	1.00	1.996	107.4
		2.00	3.065	107.2
Zn	0.848	0.50	1.392	108.8
		1.00	1.913	106.5

2.7 方法准确度

用本法测定两个样品, 同时与国标方法的测定值进行比较, 所得结果见表 8。由结果可以看出, 本方法的测定值与国标测定方法检测值相符合, 均在国家标准允许范围内。

表 8 本法测定值与国标方法测定结果对比

Table 8 Comparison of analytical results by the method with GB standards.

样品编号	方法	As	Hg	Pb	Cd	Fe	Cu	Zn	Sn
1	本法测定值(mg/kg)	0.12	0.02	0.21	0.16	1.96	1.22	0.68	30.4
	国标方法测定值(mg/kg)	0.12	0.02	0.22	0.18	1.83	1.18	0.68	31.2
2	本法测定值(mg/kg)	0.15	0.02	0.32	0.13	3.62	1.2	0.74	41.3
	国标方法测定值*(mg/kg)	0.14	0.02	0.31	0.13	3.59	1.2	0.76	43.2

3 结 论

本方法研究了利用微波消解处理凉粉罐头样品, 采用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定凉粉罐头中的砷、汞、铅、镉、锡、铁、铜、锌 8 种元素, 溶样流程简单, 所用试剂少, 线性关系好, 方法精确度高, 与其他方法相比, 试剂用量小, 不污染环境, 同时具备多元素同时检测能力, 提高了检测效率, 缩短了检测时间, 适合日常检验的需要。

参考文献

- [1] GB 11671-2003 果、蔬罐头卫生标准[S]
- [2] GB 5009.12-2010 食品中铅的测定[S]
- [3] GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S]
- [4] GB/T 5009.90-2003 食品中铁、镁、锰的测定[S]
- [5] GB/T 5009.13-2003 食品中铜的测定[S]
- [6] GB/T 5009.14-2003 食品中锌的测定[S]
- [7] GB/T 5009.16-2003 食品中锡的测定[S]
- [8] GB/T 5009.11-2003 食品中总砷及有机砷的测定[S]
- [9] GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S]
- [10] 李丽华, 任苏凤, 刘礼彬. 微波消解-AAS 法测定果蔬罐头中镉铅铜锌[J]. 理化检验-化学分册, 1999, 35: 309-311
- [11] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 3.
- [12] 邓全道, 许光, 林冠春. 微波消解-耐氢氟酸系统进样电感耦合等离子体发射光谱法测定锰矿中铝磷镁铁锌镍[J]. 冶金分析, 2011, 31: 35-39

(责任编辑: 孙媛媛)

作者简介



邓全道, 男, 广西宾阳人, 大学本科, 高级工程师, 主要从事进出口食品、矿产品检测。

E-mail: dengquandao@126.com