

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品 添加剂硫酸锌中铁、锰、铅、镉

吕小园*, 陈 练, 贺 鹏, 颜鸿飞, 张志荣

(湖南出入境检验检疫局, 国家食品安全检测重点实验室, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘要: **目的** 建立一种用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定食品添加剂硫酸锌中铁、锰、铅、镉的方法。**方法** 试样用水溶解后, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定试液中铁、锰、铅、镉的含量, 标准曲线法定量。**结果** 试样中铁、锰、铅、镉的检测限分别为 0.5 mg/kg、0.1 mg/kg、0.1 mg/kg、0.1 mg/kg。重复性和精密度好, RSD<5%, 回收率在 90%~120%, 符合国标要求。样品检测结果与国家标准方法的结果基本一致。**结论** 本方法操作简便, 结果准确可靠。适用于食品添加剂硫酸锌中多种杂质元素的高通量、快速检测。**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 食品添加剂; 硫酸锌; 铁; 锰; 铅; 镉

Determination of Fe, Mn, Pb and Cd in food additive zinc sulphate by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

LV Xiao-Yuan*, CHEN Lian, HE Peng, YAN Hong-Fei, ZHANG Zhi-Rong

(Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, State Key Laboratory of Food Safety Testing, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of Fe, Mn, Pb and Cd in food additive zinc sulphate by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Methods** Samples were dissolved by water, and then the content of Fe, Mn, Pb and Cd was determined by ICP-OES using standard curve method. **Results** The detection limit of Fe, Mn, Pb and Cd in the sample was 0.5 mg/kg, 0.1 mg/kg, 0.1 mg/kg and 0.1 mg/kg, respectively. The results showed that this method had good precision (RSD<5%, recovery rate 90%~120%) in line with the national standard. The results of the sample test were consistent with the national standard method. **Conclusion** The method is rapid, simple, accurate and credible. It is suitable for the high-throughput and quick determination of impurities in zinc sulphate.

KEY WORDS: inductively coupled plasma optical emission spectrometry; food additive; zinc sulphate; iron; manganese; lead; cadmium

1 引言

我国是食品添加剂生产、使用及出口大国。作为一种重要的食品添加剂, 硫酸锌在食品和药品中的

应用非常广泛^[1,2], 它较早出现在补锌制剂中, 后在谷类制品、饮料、乳品等中添加以强化营养。硫酸锌中的锌是人体必需的微量元素之一, 锌参与多种酶的合成与激活, 对多种生理功能有重要的作用^[3]。因

*通讯作者: 吕小园, 高级工程师, 主要研究方向为光谱分析检测。E-mail: lvxiaoyuan@126.com

*Corresponding author: LV Xiao-Yuan, Senior Engineer, Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410004, China. E-mail: lvxiaoyuan@126.com

此其安全卫生质量对人类健康和国际贸易有着极其重要的影响, 各国均加以严格控制。国家标准 GB 25579-2010^[4]中只有铅和镉的测定方法, 使用的是石墨炉原子吸收分光光度法, 背景干扰比较严重, 并且缺少铁和锰的测定方法。

文献中报道的检测方法如目视比色法^[5]、极谱法^[6]、火焰原子吸收法^[7]、阳极溶出伏安法^[8]等, 操作复杂, 结果重现性和灵敏度不好。铁和锰是硫酸锌中含量较高的两种杂质, 影响硫酸锌的质量和品质, 因此建立检测方法很有必要。由于现有的检测方法都不能同时实现多元素的检测, 效率较低, 无法满足日常检测的需求, 所以本文旨在建立一种高通量测定食品添加剂硫酸锌中多种杂质元素的方法。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES法)能实现一次进样多元素同时测定, 线性范围宽, 基体效应小, 灵敏度高^[9,10], 被广泛应用到化工、金属、医药、食品等领域^[11-15]。本文将 ICP-OES 分析方法引用到了食品添加剂硫酸锌杂质元素铁、锰、铅、镉含量的测定中, 操作简单, 结果准确可靠, 精密度高。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂

铁、锰、铅、镉标准储备液均购置于国家钢铁材料测试中心, 浓度均为 1000 $\mu\text{g/mL}$; 盐酸(12 mol/L, 优级纯, 国药集团)。实验用水为去离子水。

2.1.2 仪器

ICP-OES 720 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦公司)。

2.2 方法

2.2.1 样品前处理

称取 10.0 g 试样, 置于 100 mL 烧杯中, 加 30 mL 水, 5.0 mL 12 mol/L 的盐酸, 溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 以水定容。随同试样做空白实验。将标准溶液、样品空白溶液、试样溶液分别导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定, 标准曲线法定量。

2.2.2 标准溶液配制

铁标准使用溶液(100 $\mu\text{g/mL}$): 吸取 10.00 mL 铁标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液(10%)定容至刻度, 混匀。

锰标准使用溶液(100 $\mu\text{g/mL}$): 吸取 10.00 mL 锰

标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液(10%)定容至刻度, 混匀。

铅标准使用溶液(100 $\mu\text{g/mL}$): 吸取 10.00 mL 铅标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液(10%)定容至刻度, 混匀。

镉标准使用溶液(10 $\mu\text{g/mL}$): 吸取 1.00 mL 镉标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液(10%)定容至刻度, 混匀。

用移液器分别吸取 0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00 mL 铁标准使用溶液(100 $\mu\text{g/mL}$), 0.00、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00 mL 锰标准使用溶液(100 $\mu\text{g/mL}$), 0.00、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 mL 铅标准使用溶液(100 $\mu\text{g/mL}$), 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 镉标准使用溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)于一组 100 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液(5%)定容至刻度。混合标准溶液中各元素的浓度见表 1。

表 1 混合标准溶液中各元素的浓度($\mu\text{g/mL}$)
Table 1 Concentration of mixed standard solution ($\mu\text{g/mL}$)

元素	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
铁	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00
锰	0.05	0.10	0.50	1.00	5.00
铅	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00
镉	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50

注: 可根据样品中被测元素的实际含量确定标准溶液系列中元素的具体浓度。

3 结果与讨论

3.1 ICP-OES 最佳工作条件的确定

根据每台 ICP-OES 仪器的型号及使用年限的不同, 最佳测定条件也不尽相同, 但所使用的仪器性能必须符合 JJG015 规定。本文所用 ICP-OES 仪器为美国安捷伦公司 720-ES 型, 2014 年开始安装使用, 目前该仪器各项指标均正常, 并且由于它的矩管是水平型的, 灵敏度比垂直型高, 可以检测低浓度的样品。经正交实验得出本方法的仪器最佳条件为: 功率 1200 W, 冷却气 15 L/min, 辅助气 0.5 L/min, 载气 200 kPa, 蠕动泵转速 15 r/min, 积分时间 10 s, 测定次数 3 次。

3.2 干扰实验

ICP-OES 的干扰主要分为谱线干扰和基体干扰。硫酸锌的主要基体为锌和硫酸根, 这两种基体不是

多谱线元素, 因此对杂质元素的干扰也较少。在选定的其他条件下, 本方法模拟用含 35% 的锌与 53% 的硫酸根作基体匹配制作的工作曲线与不含基体制作的工作曲线测量同一份样品溶液, 测定结果无明显差异, 因此本方法中的工作曲线不必用基体匹配。

3.3 分析谱线的选择

根据干扰实验, 同时还考虑到待测元素含量的高低来选择灵敏线或次灵敏线。本方法选择的各元素分析线为: Fe 238.204 nm, Mn 257.610 nm, Pb 220.353 nm, Cd 226.502 nm。

3.4 检测限

按测试方法平行进行 11 次空白实验, 以 10 倍的标准偏差除以工作曲线的斜率, 求得溶液中铁的检测限为 0.050 $\mu\text{g/mL}$ 、锰的检测限为 0.010 $\mu\text{g/mL}$ 、铅的检测限为 0.010 $\mu\text{g/mL}$ 、镉的检测限为 0.010 $\mu\text{g/mL}$ 。按照称样 10 g 定容到 100 mL, 本方法试样

中铁、锰、铅、镉的检测限分别为 0.5 mg/kg、0.1 mg/kg、0.1 mg/kg、0.1 mg/kg。

3.5 样品分析

根据 SN/T 0001-1995^[16]中关于检测限、回收率、精密度的规定要求, 选择方法检测限、限量值及三个浓度水平进行添加。回收率与精密度实验的结果见表 2~表 5。从实验数据看, 本方法的回收率范围为 90%~120%, 符合国标要求; 精密度高(RSD<5%), 因此结果准确可靠。

3.6 方法比对

将本方法与国家标准 GB 25579-2010 中推荐的铅和镉的检测方法(GB 25579-2010 只有铅和镉的检测方法)进行比对, 实验结果见表 6。从数据分析, 本方法的结果与国家标准方法的结果基本一致, 可见本方法准确可靠。由于国标没有铁和锰的检测方法和限量要求, 因此没有做比较和评价。

表 2 硫酸锌中铁添加回收率及精密度实验结果($n=5$)
Table 2 Recovery and precision experiments of Fe ($n=5$)

添加水平	0	0.50 mg/kg		2 mg/kg		5 mg/kg	
编号	本底值 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%
1	1.01	1.48	94.0	1.97	96.0	6.12	102
2	1.00	1.55	108	1.94	93.0	5.99	99.6
3	0.99	1.54	106	2.10	109.0	6.10	102
4	1.03	1.50	98.0	2.06	105.0	6.08	101
5	1.04	1.52	102	2.03	102.0	6.05	101
平均	1.01	1.52	102	2.02	101.0	6.07	101
RSD%	2.08	1.89	/	3.23	/	0.84	/

表 3 硫酸锌中锰添加回收率及精密度实验结果($n=5$)
Table 3 Recovery and precision experiments of Mn ($n=5$)

添加水平	0	0.10 mg/kg		2 mg/kg		5 mg/kg	
编号	本底值 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%
1	0.20	0.32	110	2.30	104	5.41	104
2	0.19	0.31	100	2.25	102	5.50	106
3	0.22	0.30	90	2.18	98.5	5.30	102
4	0.19	0.32	110	2.19	99.0	5.35	103
5	0.23	0.31	100	2.28	102	5.14	98.6
平均	0.21	0.31	102	2.24	101	5.34	103
RSD%	8.81	2.68	/	2.38	/	2.52	/

表 4 硫酸锌中铅添加回收率及精密度实验结果($n=5$)
Table 4 Recovery and precision experiments of Pb ($n=5$)

添加水平	0	0.10 mg/kg		1 mg/kg		4mg/kg	
编号	本底值 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%
1	0	0.11	110	1.08	108	4.12	103
2	0	0.12	120	0.94	94.0	3.85	96.2
3	0	0.10	100	0.98	98.0	3.96	99.0
4	0	0.11	110	1.05	105	4.08	102
5	0	0.12	120	1.03	103	4.05	101
平均	0	0.11	112	1.02	102	4.01	100
RSD%	0	7.47	/	5.5	/	2.69	/

表 5 硫酸锌中镉添加回收率及精密度实验结果($n=5$)
Table 5 Recovery and precision experiments of Cd ($n=5$)

添加水平	0	0.10 mg/kg		1 mg/kg		2 mg/kg	
编号	本底值 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%	测定值 mg/kg	回收率%
1	0	0.12	120	1.12	112	2.15	108
2	0	0.10	100	1.05	105	2.04	102
3	0	0.11	110	0.97	97.0	1.95	97.5
4	0	0.11	110	1.07	107	1.97	98.5
5	0	0.12	120	1.03	103	2.00	100
平均	0	0.11	112	1.05	105	2.02	101
RSD%	0	7.47	/	5.24	/	3.92	/

表 6 与 GB 25579-2010 方法对比实验结果
Table 6 Comparison with GB 25579-2010

样品	方法/元素	实验方法		GB 25579-2010	
		铅 mg/kg	镉 mg/kg	铅 mg/kg	镉 mg/kg
样品 1		未检出	未检出	未检出	未检出
样品 2(添加 0.10 mg/kg)		0.11	0.11	0.12	0.11
样品 3(添加 1.0 mg/kg)		1.02	1.05	1.08	1.02
样品 4(添加 2.0 mg/kg)		1.95	2.02	2.03	2.00

4 结 论

本文采用 ICP-OES 法同时测定了食品添加剂硫酸锌中的铁、锰、铅、镉等杂质元素,操作简单方便,仅需要将样品溶解定容后直接上机;干扰小,不受样品本身的基体干扰;线性范围宽,在本方法中跨越了 2 个数量级,如果有需要可以配制更宽范

围的标准溶液;精密度好, $RSD\% < 5\%$; 结果准确可靠,回收率在 90%~120%,符合国标要求。因此,本文的方法适用于食品添加剂硫酸锌中多种杂质元素的高通量、快速检测。

参考文献

- [1] 马小艳, 余霞辉, 冷惠. 金双歧联合硫酸锌口服液治疗小儿轮

- 状病毒肠炎疗效分析[J]. 医学信息, 2014, (27): 154-155.
- Ma XY, Yu XH, Leng H. Analysis of the clinical effect of golden bifid combined with zinc sulfate oral solution in the treatment of infantile rotavirus enteritis [J]. *Med Inf*, 2014, (27): 154-155.
- [2] 王志向, 张健全, 陈铁英, 等. 口服硫酸锌作为对III型前列腺炎辅助治疗的疗效分析[J]. 同济大学学报(医学版), 2014, (33): 116-118, 122.
- Wang ZX, Zhang JQ, Chen TY, *et al.* Efficacy of orally administered zinc sulfate as an adjuvant therapy in treatment of category III prostatitis [J]. *J Tongji Univ (Med Sci)*, 2014, (33): 116-118, 122.
- [3] 曹艳玲, 张强. 硫酸锌在食品药品中的应用与研究[J]. 农业与技术, 2011, 31(5): 47-50.
- Cao YL, Zhang Q. Application and research of zinc sulfate in food and medicine [J]. *Agric Technol*, 2011, 31(5): 47-50.
- [4] GB 25579-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 硫酸锌[S]. GB 25579-2010 National food safety standards Food additives Zinc sulphate [S].
- [5] 李闻雪, 李炳臣. 目视比色法测定硫酸锌中的铅[J]. 山东化工, 2011, (40): 82-84.
- Li WX, Li BC. Visual colorimetric method for the determination of lead in zinc sulfate[J]. *Shandong Chem Ind*, 2011, (40): 82-84.
- [6] 黄坚, 龚竹青. 极谱吸附波测定硫酸锌中微量镉[J]. 理化检验-化学分册, 2001, (37): 297-298.
- Huang J, Gong ZQ. Adsorptive wave-polarographic determination of microamounts of cadmium in zinc sulfate [J]. *Phy Test Chem Anal Part B (Cheml Anal)*, 2001, (37): 297-298.
- [7] 邓自西. 火焰原子吸收光谱法测定硫酸锌中的铁[J]. 精细化工中间体, 2004, (34): 67-68.
- Deng ZX. Determination of Iron in Zinc Sulfate by FAAS [J]. *Fine Chem Intermediat*, 2004, (34): 67-68.
- [8] 李新良, 瞿龙, 黄坚. 阳极溶出伏安法测定硫酸锌中的铅和镉[J]. 无机盐工业, 2003, (35): 54-55.
- Li XL, Zhai L, Huang J. Determination of lead and cadmium in zinc sulfate by anodic stripping voltammrtry [J]. *Inorg Chem Ind*, 2003, (35): 54-55.
- [9] 张洋, 郑诗礼, 王晓辉, 等. ICP—AES 法对铬铁矿中的多种元素进行定性定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, (1): 251-254.
- Zhang Y, Zhen SL, Wang XH, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of various elements in chromite ore by ICP—AES [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2010, (1): 251-254.
- [10] 韩超, 刘翠平, 詹秀明. 微波消解-等离子发射光谱法测定羊栖菜中的微量元素[J]. 分析科学学报, 2008, (1): 91-93.
- Han C, Liu CP, Zan XM. Determination of trace elements in sargassum fusiforme by microwave digestion ICP—AES [J]. *J Anal Sci*, 2008, (1): 91-93.
- [11] 李海涛, 殷新, 徐熠. ICP-AES 测定铜镉中多种常微量元素的含量[J]. 光谱实验室, 2012, (1): 271-274.
- LI HT, Yin X, Xu Y. Determination of several major and trace elements in copper lutetium by ICP—AES [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2012, (1): 271-274.
- [12] 余志辉, 齐涛, 曲景奎, 等. ICP—AES 法同时测定铬酸钾中杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, (8): 2250-2253.
- Yu ZH, Qi T, Qu JK, *et al.* Simultaneous Determination of Impurities in K_2CrO_4 by ICP—AES [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2009 (8): 2250-2253.
- [13] 张利民, 杨丽君, 张吉才, 等. ICP—AES 测定饮用天然矿泉水中 10 种微量元素[J]. 光谱实验室, 2005, (1): 142-144.
- Zhang LM, Yang LJ, Zhang JC, *et al.* Determination of 10 Microelements in natural mineral drinking water by ICP—AES [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2005, (1): 142-144.
- [14] 郭中宝, 白永智, 崔金华, 等. ICP-AES 法测定石膏中的多元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, (34): 2250-2253.
- Guo ZB, Bai YZ, Cui JH, *et al.* Determination of multi-element contents in gypsum by ICP-AES [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2014, (34): 2250-2253.
- [15] 张六一, 付川, 杨复沫. 微波消解 ICP-OES 法测定 PM2.5 中金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2014(34):3109-3122.
- Zhang LY, Fu C, Yang FM, *et al.* Determination of metal elements in PM2.5 by ICP - OES with microwave digestion [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2014, (34): 3109-3122.
- [16] SN/T 0001-1995 兽药残留量及生物毒素检验方法标准编写的基本规定[S]. SN/T 0001-1995 General rules for drafting the standard methods for the determination veterinary drug residues and of pesticide, biotoxins in commodities for export [S].

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



吕小园, 高级工程师, 主要研究方向为食品科学。

E-mail: lvxiaoyuan@126.com