

电感耦合等离子体质谱法测定谷物样品中铝的样品处理方法研究

王 冰, 邵爱梅, 夏俊鹏*

(扬州市疾病预防控制中心, 扬州 225001)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定谷物样品中铝的准确分析方法。**方法** 本文研究了4种样品前处理方法: 干灰化法、微波消解(硝酸-双氧水体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系消解, 加高氯酸二次消解法), 消化大米标准物质(GBW 10010), 采用 ICP-MS 法测定铝, 同时添加回收率来验证不同处理方法的准确性与可靠性。**结果** 对测定结果进行比较分析, 前3种消解法的测定值均低于标准值; 最后一种消解法在标准值允许范围内; 4种前处理方法的检出限在 0.42~0.52 mg/kg 之间, 相对标准偏差 3.61%~4.77%($n=6$), 加标回收率在 92.2%~97.8%之间。**结论** 谷物样品中可能存在酸不溶铝, 采取硝酸-氢氟酸-双氧水体系微波消解, 加高氯酸二次消解法的方式能将其消解完全, 该法可用于谷物样品中铝的测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 铝; 谷物; 前处理

Pre-treatment of the determination of aluminum in the grain samples by inductively coupled plasma mass spectrometry

WANG Bing, SHAO Ai-Mei, XIA Jun-Peng*

(Yangzhou Center for Disease Control and Prevention, Yangzhou 225001, China)

ABSTRACT: Objective To establish an accurate method for the determination of the aluminum in the grain samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Four kinds of different pre-treatment methods were studied, including dry ashing, microwave digestion ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestive system), microwave digestion ($\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ digestive system) and microwave digestion ($\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ digestive system, then melted by adding perchloric acid). National standard substance rice power (GBW 10010) was digested and its aluminum content was determined by ICP-MS. Accuracy and reliability of these methods were verified by recovery test. **Results** The analysis of the determination showed that the results of these previous 3 kinds of pre-treatment methods were lower than the standard value and the last one was within the standard value. The detection limits of these four kinds of pre-treatment methods varied from 0.42 to 0.52 mg/kg, relative standard deviations (RSDs) varied from 3.61% to 4.77% ($n=6$) and recoveries were between 92.2% and 97.8%. **Conclusion** Acid insoluble aluminum exists in the grain samples. Microwave digestion($\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ digestive system, then melted by adding perchloric acid) can be used in the detection of grain samples as the acid insoluble aluminum can be released through this pre-treatment method.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); aluminum; grain; pre-treatment methods

*通讯作者: 夏俊鹏, 副主任技师, 主要研究方向为环境与食品中有毒有害物质的检测。E-mail: 1138520219@qq.com.

*Corresponding author: XIA Jun-Peng, Associate Senior Technician, Yangzhou Center for Disease Control and Prevention, No. 36, Yanfu West Road, Guangling District, Yangzhou 225001, China. E-mail: 1138520219@qq.com

1 引 言

随着食品添加剂的添加及非法添加物的滥用, 食品安全问题引起社会各界的广泛关注, 原国家卫生部就食品中滥用添加剂和添加非食用物质的黑名单进行了规定, 铝添加剂就在其中^[1]。铝(Al)被认为是一种有害的元素, 它能在人体内蓄积并产生慢性毒性, 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)在 2004 年推荐的铝元素的每日最大摄入量为 5 mg^[2]。过量摄入的铝会和体内蛋白质结合, 从而影响人体对铁、钙等其他元素的吸收, 导致骨质疏松、贫血, 也会影响神经细胞的发育^[3-5]。但是一些植物性食品中如稻米、小麦等谷物中均含有一定本底的铝, 准确测定谷物铝的含量水平对食品安全风险评估、食品安全标准修订提供科学依据。

目前, 铝的测定方法比较常用的有分光光度法^[6,7]、电化学检测法^[8]、石墨炉原子吸收光谱法^[9]、电感耦合等离子发射光谱法^[10-12]和电感耦合等离子体质谱法^[13,14]等。分光光度法是原国家卫生部颁发的标准方法, 该法具有较高的灵敏度, 但酸度对结果的影响非常大, 对消化提出了很高的要求; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是近年来新发展的检测技术, 可同时测定环境、食品和生物样品中的多种元素, 该法简单快速、灵敏度高、检出限低、抗干扰能力强、线性范围宽^[15-17]。

谷物中元素测定前处理方法一般均采用湿法消解法、干灰化法和微波消解法, 但在铝的测定中经常会遇到消解不彻底的现象, 导致铝的测定结果低于理论值。本文研究 4 种样品前处理方法: 干灰化法、微波消解(硝酸-双氧水体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系消解, 加高氯酸二次消解法), 消化大米标准物质(GBW10010), 采用 ICP-MS 法进行铝测定, 对测定结果进行比较分析, 同时添加回收率来验证不同处理方法的准确性与可靠性。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7700e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); EH20Aplus 电热板(北京 LabTech 公司); EThosA 型密闭微波消解仪(意大利 Milestone 公司); F4800 型马弗炉(美国 Thermo 公司); 9000602 型超纯水系统(美国 Labconco 公司); DHG-9101.1A 型电热恒温鼓风干燥箱(常州普天仪器制造有限公司)。

铝(Al)单元素标准溶液(100 mg/L): 中国计量科学研究院; Li、Y、Ce、Tl、Co 质谱调谐液(0.1 mg/L), Sc、Ge、In 等内标混合溶液(100 mg/L), 均购于美国 Agilent 公司。

大米标准物质(GBW10010): 地球物理地球化学勘查研究所(在称样前于 85 ℃电热恒温鼓风干燥箱干燥 4 h, 置

于干燥器中备用)。
纯硝酸(优级纯, 美国 Fisher 公司); 高氯酸(优级纯)、过氧化氢(分析纯)、氢氟酸(分析纯)均购于国药集团有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

(1)干灰化法

准确称取 0.2 g 左右样品, 至于坩埚中, 在电炉上加热至炭化, 放入马弗炉中, 550 ℃灰化 6~8 h, 放冷, 用 2% 硝酸溶液转移并定容至 100 mL, 混匀待测。同时做空白试验、添加回收率试验。

(2) HNO₃-H₂O₂ 微波消解法

准确称取 0.2 g 左右样品于聚四氟乙烯塑料内罐中, 加入 8 mL 硝酸浸泡过夜(冷消化时间尽可能长), 次日加入 2 mL 过氧化氢, 安装好消解罐放入微波消解系统中, 按表 1 所示消解条件开始消解试样, 冷却后开罐在电子控温电热板 210 ℃赶酸至干。用水少量多次洗涤并定容至 100 mL。同时做空白试验、添加回收率试验。

(3) HNO₃-HF- H₂O₂ 微波消解法

准确称取 0.2 g 左右样品于聚四氟乙烯塑料内罐中, 加入 9 mL 硝酸-氢氟酸(8:1, V:V)混合溶液, 浸泡过夜(冷消化时间尽可能长), 次日加入 2 mL 过氧化氢, 安装好消解罐放入微波消解系统中, 按表 1 所示消解条件开始消解试样, 冷却后开罐在电子控温电热板 210 ℃赶酸。用水少量多次洗涤并定容至 100 mL。同时做空白试验、添加回收率试验。

(4) HNO₃-HF- H₂O₂ 微波消解加高氯酸二次消解法

准确称取 0.2 g 左右样品于聚四氟乙烯塑料内罐中, 加入 9 mL 硝酸-氢氟酸(8:1, V:V)混合溶液, 浸泡过夜(冷消化时间尽可能长), 次日加入 2 mL 过氧化氢, 安装好消解罐放入微波消解系统内, 按表 1 所示消解条件开始消解, 试样冷却后开罐, 加 1 mL 高氯酸于电热板上缓慢加热至出现大量高氯酸白烟, 冷却。取下消化罐, 加 10 mL 至 15 mL 水, 加热至再次出现大量高氯酸白烟, 用水少量多次洗涤并定容至 100 mL。同时做空白试验、添加回收率试验。

表 1 微波消解条件
Table 1 The microwave digestion conditions

	时间(min)	功率(W)	温度(℃)
1	30	1300	150
2	20	1300	180
3	60	1300	180

2.2.2 标准曲线、内标使用液等配制

移取 100 mg/L 铝标准储备混合液 0、0.10、0.20、0.50、

1.00 mL 到 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 硝酸, 用去离子水定容至刻度, 混匀, 配制成系列混合标准工作溶液 0、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L 的混合标准溶液系列。在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线。

移取适量内标溶液(100 mg/L), 用硝酸溶液(2:98, V:V)稀释 100 倍, 配制成 1 mg/L 内标使用液。移取适量仪器调谐液(0.1 mg/L), 用硝酸溶液(2:98, V:V)稀释 100 倍, 配制成 1 μ g/L 仪器调谐液。

2.2.3 ICP-MS 工作条件

ICP-MS 仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出, 满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。具体参数如下: 功率: 1550 W, 冷却气流速: 15 L/min; 辅助气流速: 1.0 L/min; 载气流速: 1.06 L/min; 载气补偿气流速: 0.0 L/min; 采样深度: 10.0 mm; 碰撞反应池气体: 氦气, 流速为 5.5 mL/min。

3 结果与分析

3.1 标准曲线的线性、相关系数及检出限

本研究的铝在 0~1 mg/L 浓度范围内回归方程 $Y=96.8394X+44.4467$, 相关系数均为 $r=0.9998$, 实验表明在浓度范围内均呈良好线性。

在正常测试条件下, 对各前处理方法中试剂空白溶液进行测量 11 次, 用空白信号标准偏差的 3 倍计算出最小检测浓度, 根据样品处理过程计算方法检出限。各前处理方法检出限见表 2。结果表明, 由 ICP-MS 在同一条件下测

定, 干灰化法时检出限最低。

3.2 准确度、精密度与回收试验

为确认本研究方法的准确性与可靠性, 采用大米标准物质(GBW10010), 对其进行 6 次测定, 同时在标准物质中添加回收率试验, 得到的测定值与回收率结果见表 3。

4 结 论

谷物中铝测定前处理方法一般采用湿法消解法、干灰化法和微波消解法, 湿法消解, 试剂消耗大, 分析空白高, 消化时间长。又由于其是敞开式消解, 铝元素易受到污染, 消化空白比较高。所以本文对干法和 3 种不同消解体系的微波消解法处理谷物样品进行讨论, 结果表明干灰化法、微波消解(硝酸-双氧水体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系消解, 加高氯酸二次消解法)4 种消解方法处理谷物样品, 采用 ICP-MS 测定均具有较低的检出限, 相对标准偏差均低于 5% , 具有很好的精密度, 添加回收率均较好, 但是前 3 种消解法的测定值均低于标准值, 标准值为 390 ± 40 mg/kg, 干灰化法、微波消解(硝酸-双氧水体系)和微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系)测定值分别为 220.4、117.8、294.1 mg/kg, 只有微波消解法(硝酸-氢氟酸-双氧水体系消解, 加高氯酸二次消解法)的测定值为 370.1 mg/kg, 在标准值允许范围内。谷物铝测定中经常会遇到消解不彻底的现象, 主要是由于谷物样品中可能存在酸不溶铝^[18],

表 2 4 种消解方式下 ICP-MS 测定的方法检出限(mg/kg)
Table 2 The detection limits of four kinds of pre-treatment methods determined by ICP-MS

前处理方法	干灰化法	HNO ₃ -H ₂ O ₂ 微波消解法	HNO ₃ -HF-H ₂ O ₂ 微波消解法	HNO ₃ -HF-H ₂ O ₂ 微波消解加 HClO ₄ 二次消解法
检出限	0.42	0.52	0.48	0.50

表 3 4 种方法消解标准样品的 ICP-MS 测定值及添加回收率试验结果(n=6)
Table 3 The measured value and recoveries of the standard substance with four kinds of pre-treatment methods determined by ICP-MS (n=6)

前处理方法	标准值(mg/kg)	ICP-MS 测定值		添加量(μ g)	添加量测定值(μ g)	回收率/%
		6 次平均值(mg/kg)	RSD/%			
干灰化法	390 ± 40	220.4	3.61	40	39.1	97.8
HNO ₃ -H ₂ O ₂ 微波消解法	390 ± 40	117.8	4.77	40	37.2	93.0
HNO ₃ -HF-H ₂ O ₂ 微波消解法	390 ± 40	294.1	4.15	40	37.7	94.2
HNO ₃ -HF-H ₂ O ₂ 微波消解 加 HClO ₄ 二次消解法	390 ± 40	370.1	4.40	40	36.9	92.2

单纯采用硝酸体系进行消解时,铝硅结合链无法破坏,无法将铝彻底消解游离出来,导致测定结果偏低。消化时添加氢氟酸,可以破坏硅铝结合链,形成易挥发的四氟化硅。再加入高氯酸,氧化作用增强,试样能消解完全,样品中酸不溶铝被充分提取。

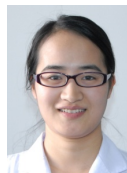
综上所述,在谷物中铝含量的检测中,不宜采用干灰化法、微波消解(硝酸-双氧水体系)和微波消解(硝酸-氢氟酸-双氧水体系)进行样品前处理。考虑到谷物中可能存在的酸不溶铝,应采用硝酸-氢氟酸-双氧水体系消解,加高氯酸二次消解法来处理样品,才能将样品完全消解,采用ICP-MS法在氢碰撞模式下测定,可以达到满意的结果。

参考文献

- [1] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]
GB2760-2014 National food safety standard Standards for uses of food additive [S]
- [2] Walton RC, Mccrohana CR, Livens F, *et al.* Trophic transfer of aluminum through an aquatic grazer-omnivore food chain [J]. *Aquat Toxicol*, 2010, 99: 93-99.
- [3] 甘莲莲, 赵康, 马林云. 食品中的铝与人体健康的分析[J]. *中国食品添加剂*, 2010, 6: 183-186
Gan LL, Zhao K, Ma LY. The study of the effect of aluminum in food on human health [J]. *Chin Food Addit*, 2010, 6: 183-186
- [4] 李青, 刘思洁, 方亦光. 食品中铝含量及其危害研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 14-17
Li Q, Liu SJ, Fang CG. Research progress on the content and harm of aluminum in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 14-17
- [5] 马巍然, 高丽华, 安薪悛, 等. 食品中铝元素的测定方法[J]. *中国酿造*, 2015, 34(12): 5-8
Ma XR, Gao LH, An XJ, *et al.* Determination methodologies of aluminum in food [J]. *Chin Brew*, 2015, 34(12): 5-8
- [6] GB/T 5009.182-2003 面制品中铝的测定[S]
GB/T 5009.182-2003 Determination of aluminum in flour products [S]
- [7] 张翠格, 殷蓓蓓, 杨娟, 等. 面制品中铝测定方法的改进[J]. *食品工业*, 2015, 36(10): 192-195.
Zhang CG, Yin BB, Yang, *et al.* Improvement in determination of aluminum in flour products [J]. *Food Ind*, 2015, 36(10): 192-195.
- [8] 马艳, 张书培. 面制品中痕量铝的快速高灵敏光电化学检测方法的建立[J]. *福建分析测试*, 2016, 25(1): 18-23
Ma Y, Zhang SP. The photoelectrochemical method for the rapid and sensitive detection of trace aluminum in flour products [J]. *Fujian Anal Test*, 2015, 12(34): 5-8
- [9] 张坤, 彭科怀. 石墨炉原子吸收法与分光光度法测定面制品中的铝[J]. *预防医学情报杂志*, 2015, 31(8): 611-615.
Zhang K, Peng KH. Determination of aluminum in flour products with graphite furnace atomic absorption spectrometry and spectrophotometry [J]. *J Prev Med Inf*, 2015, 31(8): 611-615
- [10] 胡友波, 李东刚, 孙长华. 电感耦合等离子体发射光谱法分析小麦粉制品中的K、Na、Ca、Mg、Al、Ti [J]. *化学分析计量*, 2011, (1): 29-31
Hu YB, Li DG, Sun CH. Determination of K, Na, Ca, Mg, Al, Ti in wheat flour products by ICP-OES [J]. *Chem Anal Meter*, 2011, (1): 29-31
- [11] 陈美春, 倪伟红, 李玮. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定面粉食品中铝的含量[J]. *分析实验室*, 2007, 26(12): 37-39
Chen MC, Ni WH, Li W. Determination of aluminum in flour products with Microwave digestion - inductively coupled plasma emission spectrometry in flour products [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, 26(12): 37-39
- [12] 王蕴馨, 李青, 郭金芝, 等. 微波消解-电感耦合等离子体光谱法测定铝塑包装奶粉中铝的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 65-68
Wang YX, Li Q, Guo JZ, *et al.* Determination of aluminum content in milk powder packaged with aluminum-plastic by microwave digestion-inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 65-68
- [13] GB/T 23374-2009 食品中铝的测定电感耦合等离子体质谱法[S].
GB/T 23374-2009 Determination of aluminium in foods-Inductively coupled plasma mass spectrometry [S]
- [14] 林松, 陈湘君. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定面粉食品中铝的含量[J]. *福建分析测试*, 2007, 16(1): 50-51
Lin S, Chen XJ. Determination of aluminium in flour products by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Fujian Anal Test*, 2007, 16(1): 50-51
- [15] 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.
Wang XR. Applications of inductively coupled plasma mass spectrum [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] 陈学武, 袁艳艳, 曹丽玲. ICP-MS同时测定婴幼儿奶粉中10种微量元素[J]. *食品工业*, 2015, 36(7): 289-291
Chen XW, Yuan YY, Cao LL. Determination of 10 trace mental elements in the infant milk powder by ICP-MS [J]. *Food Ind*, 2015, 36(7): 289-291
- [17] 刘海杰, 周景洋, 焦燕妮, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定血清金属元素的方法学研究[J]. *预防医学论坛*, 2012, 19(1): 43-45
Liu HJ, Zhou JY, Jiao YN, *et al.* Experimental study on simultaneous determination of metal elements in serum by ICP-MS [J]. *Fujian Anal Test*, 2015, 12(34): 5-8
- [18] 陈学琴, 张桂华, 高文红. ICP-AES法测定钢中酸溶铝和酸不溶铝及全铝[J]. *理化检验-化学分册*, 2002, 38(1): 25-26
Chen XQ, Zhang GH, Gao WH, *et al.* ICP-AES determination of acid soluble and acid insoluble aluminum in steel [J]. *Phys Test Chem Ana Prt B: Chem Anal*, 2002, 38(1): 25-26

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



王冰, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品和环境重金属的检测。
E-mail: 376610964@qq.com



夏俊鹏, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为环境与食品中有害物质的检测。
E-mail: 1138520219@qq.com