

# 四极杆碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法测定粉条中的铝

田 晖\*

(马鞍山市食品药品检验中心, 马鞍山 243000)

**摘要: 目的** 建立四极杆碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法测定粉条中铝元素的检测方法。**方法** 样品经微波消解后使用电感耦合等离子体质谱仪进行检测, 使用内标元素  $^{45}\text{Sc}$  消除基体干扰和信号漂移, 碰撞反应池(KED模式)消除质谱干扰。**结果** 铝元素校正曲线相关系数为 0.999783, 方法检出限为 0.045 mg/kg, 相对标准偏差为 0.79%, 加标回收率为 88.4%~96.1%, 粉丝粉条中铝成分分析标准物质检测结果在认定值范围内。**结论** 该方法灵敏度高、准确性高、精密度好, 适用于粉条中铝元素含量的检测。

**关键词:** 四极杆碰撞反应池; 电感耦合等离子体质谱法; 铝; 粉条

## Determination of aluminum element in starch noodles by inductively coupled plasma-mass spectrometry with quadruple collision cell technology

TIAN Hui\*

(Maanshan Centre for Food and Drug Control, Maanshan 243000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of aluminum in vermicelli by inductively coupled plasma mass spectrometry with quadruple collision reaction cell. **Methods** After microwave digestion, the sample was detected by inductively coupled plasma mass spectrometry. Matrix interference and signal drift were eliminated by the internal standard element  $^{45}\text{Sc}$ . Mass spectrum interference was eliminated by the collision reaction cell (KED mode). **Results** The correlation coefficient of aluminum correction curve was 0.999783. The limit of detection of the method was 0.045 mg/kg, the relative standard deviation was 0.79%, and the recovery rates ranged from 88.4% to 96.1%. The certified reference material of aluminum in starch noodles was in the range of certified value. **Conclusion** This method has high sensitivity, high accuracy and good precision, and is suitable for the determination of aluminum element content in powder strips.

**KEY WORDS:** quadruple collision cell technology; inductively coupled plasma-mass spectrometry; aluminium; starch noodles

## 1 引言

铝是自然界中丰量第三的元素, 也是近现代应用较

为广泛的一种金属。许多研究表明: 铝元素对人体健康有极大影响, 铝元素能够蓄积于人体组织, 损害人的脑细胞, 使人的记忆力减退、思维迟钝, 甚至致使神经麻痹。同时,

\*通讯作者: 田晖, 助理工程师, 主要研究方向为食品中金属元素检测。E-mail: 329183980@qq.com

\*Corresponding author: TIAN Hui, Assistant Engineer, Maanshan Centre for Food and Drug Control, NO.159 Hudong middle road, Yushan Distric, Maanshan, 243000, China. E-mail: 329183980@qq.com

铝的过量摄入会影响人体对钙的吸收, 导致骨质疏松、骨质软化等疾病<sup>[1-5]</sup>。1989 年, 世界卫生组织正式将铝定性为食品污染, 并要求严格控制食品中铝的含量。根据世界卫生组织的评估, 铝的每日摄入量为 0~0.6 mg/kg, 即一个体重 60 kg 的成年人每日摄入量不超过 36 mg<sup>[6]</sup>。

对人体铝来源的研究<sup>[7]</sup>发现铝主要来源于食物性铝、炊具溶出铝、环境铝和药源性铝。王林等<sup>[8]</sup>曾抽取广东、上海、湖南和北京 4 个地区的各类食物样品进行研究, 发现铝的主要来源是食物, 尤其是含铝添加剂的食品。粉条是我国居民餐桌上的常见食品, 为了增加耐煮性, 其制作过程中通常会加入食品添加剂明矾(主要化学成分是硫酸铝钾/铵)。

目前, 金属元素的检测方法主要有原子吸收光谱法<sup>[9]</sup>(atomic absorption spectroscopy, AAS)、原子荧光光谱法<sup>[10]</sup>(atomic fluorescence spectroscopy, AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[11]</sup>(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法<sup>[12]</sup>(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)。相比于上述几种方法, ICP-MS 法具有多元素同时测量、极低的检出限、高灵敏度、宽动态线性范围、分析速度快等特点, 广泛应用于元素的分析测试。但是 ICP-MS 法也有不可避免的测量干扰, ICP-MS 法的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰, 非质谱干扰的消除可以采用标准加入法、内标法、基体匹配等方法<sup>[13]</sup>实现。质谱干扰可以采用数学校正方程<sup>[14]</sup>、碰撞反应池技术<sup>[15]</sup>等方法来降低。目前关于粉条中 Al 的测定方法中干扰消除的研究较少。

本研究采用微波消解法对粉条样品进行快速前处理, 通过内标法消除非质谱干扰, 碰撞反应池技术减轻质谱干扰, 从而快速、准确测定粉条中的铝含量, 为提高检验检测机构工作效率及检验结果准确度、减少试剂消耗及有害气体排放提供方法参考。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

NEXION 2000B 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); MARS 6 型微波消解仪(美国 CEM 公司); Arium-pro UV Toc 型超纯水发生器(德国 Sartorius 公司); ME204E 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); 移液器(20~200  $\mu$ L、100~1000  $\mu$ L、0.5~5.0 mL, 德国 Brand 公司); IKA A11 基本型分析研磨机(德国 IKA 集团)。

硝酸、30%过氧化氢溶液(UP-S 级, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 铝单元素标准溶液(1000 mg/L, 美国 O2si 公司); 6 种金属混标溶液(Bi、Sc、Re、Rh、In、Ge, 100 mg/L, 北京坛墨质检科技有限公司); 调谐液(Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U, 1  $\mu$ g/L, 美国 PerkinElmer 公司)。

实验中所有使用的玻璃器皿均使用 20%硝酸溶液浸泡 24 h, 并使用去离子水冲洗干净后晾干。实验用水为超纯水(电阻率 18.25 M $\Omega$ ·cm)。

粉条样品为当地市售。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品前处理

将试样剪成 1~2 cm 长度, 放入研磨仪中粉碎成碎颗粒状(不大于 2 mm), 取约 30 g 粉碎后的样品, (80 $\pm$ 2)  $^{\circ}$ C 干燥 2 h, 保存于塑料瓶内。

称取处理好的试样 0.5 g(精确至 0.001 g)于微波消解管中, 加入 6.0 mL 硝酸, 放置过夜后加入 2.0 mL 30%过氧化氢溶液, 使用微波消解仪进行消解, 消解结束后将消解管在 130  $^{\circ}$ C 加热 10 min, 冷却后使用去离子水转移、定容至 50 mL, 混匀待测。同时做空白实验。

#### 2.2.2 溶液配制

使用 2%(体积分数, 下同)硝酸溶液为稀释液, 由 1000 mg/L 铝单元素标准溶液逐级稀释, 得到铝元素浓度分别为 0.1、0.5、1.0、3.0、5.0 mg/L 的标准曲线溶液; 由 100 mg/L 的 6 种金属混标溶液逐级稀释, 得到  $^{45}$ Sc 元素浓度为 25.0  $\mu$ g/L 的内标溶液。

#### 2.2.3 微波消解条件

微波消解仪工作条件见表 1。

表 1 微波消解工作条件  
Table 1 Working conditions of microwave digestion system

步骤	功率/W	目标温度/ $^{\circ}$ C	升温时间/min	保持时间/min
1	1200	130	10	5
2	1200	150	5	10
3	1200	180	5	15

#### 2.2.4 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

电感耦合等离子体质谱仪工作条件见表 2。使用调谐液调整仪器至最佳工作状态, 以 25.0  $\mu$ g/L  $^{45}$ Sc 为内标(在线加入), 依次测定铝标准溶液序列、样品空白、样品溶液, 绘制标准曲线, 计算样品中铝含量。

表 2 电感耦合等离子体质谱仪工作条件  
Table 2 Working conditions of inductively coupled plasma mass spectrometer

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1600 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥	镍锥
辅助气流量	1.2 L/min	采集模式	跳峰(peak hopping)
雾化气流量	0.96 L/min	单点采集时间	50 ms
氦气流量	3.0 mL/min	每峰测定点数	20
泵转速	35 r/min	重复次数	3 次

### 3 结果与分析

#### 3.1 消解用酸体系的选择

食品检验中常用于样品消解的酸溶液主要包括硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸等,氧化剂为过氧化氢(质量分数 30%,下同)。浓硝酸是最常用且是唯一可以单独使用的消解用氧化性酸,在加热条件下可温和、缓慢、安全地分解绝大部分有机物<sup>[6]</sup>。常见的多元混合酸体系有硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸、硝酸-高氯酸-硫酸等。高氯酸在加热、密闭的环境下与有机物反应剧烈,易造成燃烧和爆炸,氯离子也会形成多原子离子干扰;硫酸在等离子体中难以解离,容易造成仪器腐蚀。因此,实验采取硝酸-过氧化氢体系进行样品消解。

实验主要考察了当样品取样质量为 0.5 g 时,8 mL 硝酸(质量分数 68%,下同)、7 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢、6 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢、5 mL 硝酸+3 mL 过氧化氢这 4 种组合对样品消解结果的影响。按照统一的微波消解程序对加入上述 4 种组合消解体系的样品进行消解,观察消解液情况。

结果表明使用 8 mL 硝酸溶液,消解液呈现淡黄色、澄清;使用 7 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢,消解液呈现无色、澄清;使用 6 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢,消解液呈现无色、澄清;使用 5 mL 硝酸+3 mL 过氧化氢,消解液呈现白色、悬浊。在满足消解彻底的前提下,考虑到酸溶液对实验室环境、设备的污染和损害,实验选择 6 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢的消解体系。

#### 3.2 微波消解时间的选择

实验主要考察了当样品取样量为 0.5 g,加入硝酸 6.0 mL、过氧化氢 2.0 mL 时,微波消解仪工作条件步骤 3 中,消解时间对于样品消解程度的影响。实验选择了 5、10、15、20、25 min 5 个时间条件。结果表明消解时间为 5 min 时,消解液呈淡黄色、浑浊状;消解时间为 10 min 时,消解液呈无色、有肉眼可见悬浮颗粒;消解时间为 15 min 时,消解液呈无色、澄清状;消解时间为 20 min 时,消解液呈无色、澄清状;消解时间为 25 min 时,消解液呈无色、澄清状。实验选用 15 min 的消解时间。

#### 3.3 干扰的影响及校正

ICP-MS 法的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要由同量异位素干扰、氧化物和双电荷干扰、多原子离子干扰。为减少或消除质谱干扰,可采用数学方程校正、碰撞反应池技术等。非质谱干扰主要是样品基体干扰,包括由溶液中溶解或未溶解的固体物产生的物理效应和基体对被测物的抑制或增强效应<sup>[7]</sup>。为减小或消除非质谱干扰,可采用基体匹配法、内标校正法、标准加入法等。实验在仪器调谐最佳状态下,对比标准模式、碰撞模式

(KED)2 种模式下 Al 元素的检出限和背景等效浓度,结果见表 3。结果表明,Al 元素在 KED 模式下的检出限和背景等效浓度均明显低于 STD 模式,实验选用 KED 模式。内标元素应选择质量数与待测元素接近且样品中不含有该元素,实验选择 <sup>45</sup>Sc 作为内标元素,内标元素响应值应与待测元素响应值相适应,实验对比了 <sup>45</sup>Sc 元素浓度分别为 5、25、50、80 μg/L 时的响应值与 Al 元素浓度为 1.0 mg/L 的响应值,结果见表 4。结果表明,<sup>45</sup>Sc 元素浓度为 25 μg/L 时的响应值与 Al 元素浓度为 1.0 mg/L 时的响应值相适应,实验选用浓度为 25 μg/L 的 <sup>45</sup>Sc 溶液为内标溶液。

表 3 检出限和背景等效浓度测定结果

Table 3 Determination results of detection limit and background equivalent concentration

元素	标准模式		碰撞模式	
	检出限/(mg/L)	背景等效浓度/(mg/L)	检出限/(mg/L)	背景等效浓度/(mg/L)
Al	0.003061	0.01219	0.000081	0.000906

表 4 内标元素响应值测定结果

Table 4 Results of response value measurement of internal standard element

元素(浓度)	响应值/CPS
Al(1.0 mg/L)	214632
Sc(5 μg/L)	39694
Sc(25 μg/L)	192436
Sc(50 μg/L)	379328
Sc(80 μg/L)	751532

#### 3.4 线性参数及检出限

按照实验方法对铝元素标准溶液系列进行测定,铝元素的质量浓度在 0~5.0 mg/L 范围内与铝元素质谱信号强度比内标元素质谱信号强度的比值呈线性关系。方法检出限为标准空白溶液平行测定 11 次的测量值的标准差的 3 倍。线性范围、线性回归方程、相关系数及检出限见表 5。

表 5 线性参数及检出限

Table 5 Linear parameters and detection limits

元素	线性范围/(mg/L)	线性回归方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
Al	0~5.0	$Y=1.652X$	0.999783	0.045

#### 3.5 方法的准确性和精密度实验

通过对国家标准物质中心 GBW10122 粉条粉丝中铝成分分析标准物质铝含量的 6 次平行测定来验证方法的准

确性和精密度。结果见表 6, 本方法测定粉丝粉条中铝成分分析标准物质结果均在认定值范围内, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 0.79%, 说明方法精密度好、准确性高, 能够满足粉条中铝元素含量测定的检测要求。

### 3.6 加标回收实验

分别对红薯粉条、天豫红薯粉条、含山粉条(红薯粉条)进行 3 个浓度水平的加标实验, 每个加标实验重复测定 6 次并计算回收率, 结果见表 7。结果表明, 回收率范围在 88.4% ~ 96.1% 之间, RSD 为 1.3% ~ 2.9%, 符合实验要求。

### 3.7 实际样品测定

按照实验方法对市场采购的 6 种粉条中的铝元素含量进行检测, 结果见表 8。结果显示这 6 种粉条中铝元素含量为 9.06 ~ 185 mg/kg。“国家卫生计生委关于批准  $\beta$ -半乳糖苷酶为食品添加剂新品种等的公告(2015 年 第 1 号)”里规定粉条中铝的残留量不得超过 200 mg/kg(干样品, 以 Al 计)<sup>[18]</sup>, 说明这 6 种粉条中铝含量均未超过国家标准。但是样品“含山粉条(红薯粉条)”中铝含量达到了 185 mg/kg, 如不加以控制, 很容易就超过标准规定的限值。对于含铝的食品, 如何保证铝含量不超标, 保证食品的安全性一直是需要解决的重要课题<sup>[19]</sup>。

表 6 标准物质测定结果  
Table 6 Determination results of standard materials

标准物质	标准值/(mg/kg)	次数	测定值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	标准偏差/(mg/kg)	RSD/%
GBW10122	70.1±2.0	1	69.86	69.9	0.5524	0.79
		2	70.48			
		3	69.36			
		4	69.34			
		5	70.60			
		6	69.57			

表 7 加标回收实验结果  
Table 7 Experimental results of recovery rate test

样品名称	低浓度水平	中浓度水平	高浓度水平
样品含量/(mg/kg)	55.3	55.3	55.3
加标量/(mg/kg)	25	50	75
回收率/%	88.4	94.6	96.1
RSD/%	2.9	1.5	1.3

表 8 市售粉条中铝含量的检测结果  
Table 8 Test results of aluminum content of starch noodles in the market

样品	结果/(mg/kg)
红薯粉条	55.3
春峰粉条(红薯粉条)	13.2
含山粉条(红薯粉条)	185
和顺康红薯粉条	9.06
天豫红薯粉条	90.6
禹州粉条	66.8

## 4 结 论

本研究构建了碰撞反应池-ICP-MS 法测定粉条中铝元素含量的方法。其检验流程是采用微波消解法消解样品, 使用碰撞反应模式(KED 模式)有效消除多原子离子对铝元素的质谱干扰, 通过在线加入 25.0  $\mu\text{g/L}$  的  $^{45}\text{Sc}$  溶液作为内标物校正基体效应和信号漂移。本方法精密度高、准确性好, 可以满足粉条中铝元素含量快速、准确的检测需求。

## 参考文献

- [1] 杜鹏. 铝的过量摄入对人体影响分析研究[J]. 中国卫生产业, 2018, 15(13): 150–151.  
Du P. Analysis of the effects of excessive intake of aluminum on human body [J]. Chin Health Ind, 2018, 15(13): 150–151.
- [2] 李彩云. 铝的危害与防治方法研究[J]. 广东化工, 2017, 44(6): 90–91.  
Li CY. Study on the harm of aluminum and its preventive measure [J]. Guangdong Chem Ind, 2017, 44(6): 90–91.
- [3] 李青, 刘思洁, 方赤光. 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): 14–19.  
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): 14–19.
- [4] 张蝉, 王洪彬, 申梅桂, 等. 食品中铝的测定及超标对人体的危害[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 746–749.  
Zhang C, Wang HB, Shen MG, *et al.* Determination of aluminum in food and its harm to human body [J]. Spectrosc Lab, 2013, 30(2): 746–749.
- [5] 梁俊杰, 姜海娟, 苏惠琴, 等. 面制品中铝的测定方法及危害因素探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(9): 2345–2346.  
Lang JJ, Jang HJ, Su HQ, *et al.* Determination of aluminum in flour food and its harmful factors [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(9): 2345–2346.
- [6] 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.  
Fu YJ, Hao XF, Zhang XF, *et al.* Improvement of national standard method of determination aluminum content in food [J]. Food Sci, 2007, 28(8): 392–394.
- [7] 张加玲, 刘桂英. 人体铝摄入的主要来源研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, (11): 1934–1935, 1998.  
Zhang JL, Liu GY. Study on the main sources of human aluminum intake [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, (11): 1934–1935, 1998.
- [8] 王林, 苏德昭, 王永芳, 等. 中国居民每日摄铝量及面制品中铝限量卫生标准研究[J]. 中国食品卫生杂志, 1996, 8(2): 1–5, 12.  
Wang L, Su DZ, Wang YF, *et al.* Study on hygienic standard of aluminium limit for daily consumption of Chinese residents and noodles [J]. Chin J Food Hyg, 1996, 8(2): 1–5, 12.
- [9] 曹琚, 赵丽娇, 钟儒刚. 原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 304–309.  
Cao J, Zhao LJ, Zhong RG. Progress in determination of heavy metals in foods by atomic absorption spectrometry [J]. J Food Sci, 2012, 33(7): 304–309.
- [10] 张宏康, 王中媛, 许佳璇, 等. 食品中重金属检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 1844–1850.  
Zhang HK, Wang ZY, Xu JX, *et al.* Research progress on detection methods of heavy metals in food [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(5): 1844–1850.
- [11] 石景燕, 李振海. 电感耦合等离子体发射光谱法在化学分析中的应用[J]. 河北电力技术, 2003, 22(s): 43.  
Shi JY, Li ZH. Application of ICP – AES method in chemical analysis [J]. Hebei Electr Power, 2003, 22(s): 43.
- [12] 聂西度. 碰撞/反应池—电感耦合等离子体质谱在食品分析中的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
Nie XD. Research on collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of food samples [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [13] 段建坤, 曾爱民, 杨永, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析食品营养强化剂中的痕量元素[J]. 食品安全与检测, 2011, 36(11): 261–264.  
Duan JK, Zeng AM, Yang Y, *et al.* Analysis of trace elements in food nutrient fortifiers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Food Saf Detect, 2011, 36(11): 261–264.
- [14] 于兆水, 孙晓玲, 张勤. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中砷的干扰校正方法[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1571–1574.  
Yu ZS, Sun XL, Zhang Q. Interference correction method for determination of arsenic in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2008, 36(11): 1571–1574.
- [15] 章连香, 冯先进. 八级杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定复杂矿物中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 22–26.  
Zhang LX, Feng XJ. Determination of rare elements in complex minerals by octopole reaction system (ORS)-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2017, 7(2): 22–26.
- [16] 胡曙光, 苏组俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (5): 1270–1278.  
Hu SG, Su ZJ, Huang WX, *et al.* Progress and application in the digestion technology of trace heavy metal elements determination in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, (5): 1270–1278.
- [17] 刘巍, 陈忠颖, 陈捷. 逐级稀释法快速判断电感耦合等离子体质谱法测定不锈钢时的基体效应[J]. 理化检验 – 化学分册, 2017, 53(10): 1206.  
Liu W, Chen ZY, Chen J. Dapid determination of matrix effect in stainless steel by inductively coupled plasma mass spectrometry with stepwise dilution method [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem anal, 2017, 53(10): 1206.
- [18] 国家卫生计生委关于批准  $\beta$ -半乳糖苷酶为食品添加剂新品种等的公告(2015 年 第 1 号)[EB/OL]. [2015-1-30]. <http://www.cfd.com.cn/newsdetail.aspx?id=75064>

Announcement of the National Health and Family Planning Commission on approving  $\beta$ -galactosidase as a new variety of food additives (No. 1, 2015) [EB/OL]. [2015-1-30]. <http://www.cfda.com.cn/newsdetail.aspx?id=75064>

- [19] 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.  
Yin SJ, Pan Y, Yang WJ. Comparison of the determination of aluminum content in foods by spectrophotometry and ICP-MS [J]. Guangdong Agric Sci, 2008, (12): 137-139.

(责任编辑: 韩晓红)

### 作者简介



田 晖, 助理工程师, 主要研究方向为食品金属元素检测。  
E-mail: 329183980@qq.com