

空气/氩气双通气-原子吸收石墨炉法测定 食用油中的二甲基硅氧烷

林舒忆, 贾彦博*, 陈美春, 胡文彬, 魏琴芳, 陈丽芳

(杭州市食品药品检验研究院, 杭州 310022)

摘要: **目的** 建立空气/氩气双通气—原子吸收石墨炉法测定食用油中二甲基硅氧烷的分析方法。**方法** 采用航空煤油为稀释剂, 按照油/溶剂(1:9, 质量比)稀释后直接进入石墨炉测定。**结果** 测定样品的相关系数为0.9986, 方法检出限为0.07 mg/kg, 相对标准偏差为1.08%~4.74% ($n=6$), 加标回收率为94.3%~109.7%。**结论** 该方法快速、方便、重复性好、准确度高, 适用于食用油样品的大批量检测分析。

关键词: 食用油脂; 聚二甲基硅氧烷; 石墨炉原子吸收光谱法; 空气-氧气双通气技术

Determination of the content of polydimethylsiloxane by graphite furnace atomic absorption spectrometry with air-oxygen double ventilation technology in edible oils

LIN Shu-Yi, JIA Yan-Bo*, CHEN Mei-Chun, HU Wen-Bin, WEI Qin-Fang, CHEN Li-Fang

(Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310022, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the analysis of polydimethylsiloxane (silicone) in edible oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry with air-oxygen double ventilation technology. **Methods** Aviation kerosene was used as diluent and diluted in accordance with oil/solvent (1:9, mass ratio) and then directly into the graphite furnace for determination. **Results** The correlation coefficient of the calibration curves was 0.9986, the limit of detection was 0.07 mg/kg, the relative standard deviations ($n=6$) were 1.08%~4.74% ($n=6$), and the recoveries were 94.3%~109.7%. **Conclusion** This method is fast, convenient, repeatable and accurate, and is suitable for the detection and analysis of large quantities of edible oil samples.

KEY WORDS: edible oils; polydimethylsiloxane; graphite furnace atomic absorption spectrometry; air-oxygen double ventilation technology

1 引言

聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)又称二甲基硅油, 已广泛用于抛光、润滑、减震、防潮绝缘、

脱模、上光、消泡等领域, 通常作为消泡剂在食品加工过程中使用。很多国家对聚二甲基硅氧烷的使用范围和限量都做了规定, 如脂肪和油以及果蔬汁中的最大使用限量为10 mg/L(加拿大规定), 油脂和果蔬中的最大使用限量为

基金项目: 浙江省食品药品监管系统科技计划项目(2019)

Fund: Supported by the Project of Food and Drug Administration System in Zhejiang Province (2019)

*通讯作者: 贾彦博, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: 82998580@qq.com

*Corresponding author: JIA Yan-Bo, Senior Engineer, Hangzhou Institute for Food and Drug Control, No. 198, Shiqiao Road, Xiacheng District, Hangzhou 310022, China. E-mail: 82998580@qq.com

10 mg/kg(国际食品法典中规定)。据我国 GB 2760—2014《中国食品添加剂使用卫生标准》^[1]中规定, 聚二甲基硅氧烷(乳液)作为消泡剂和脱模剂, 最大使用量则为: 豆制品工艺用为 0.3 g/kg; 肉制品、啤酒工艺用为 0.2 g/kg; 果汁、浓缩果汁粉、饮料、速溶食品、冰淇淋、果酱、调味品和蔬菜加工工艺用为 0.05 g/kg, 发酵工艺为 0.1 g/kg; 焙烤食品工艺在模具中为 30 mg/dm², 油脂加工工艺为 0.1 g/kg。

目前我国针对食品中聚二甲基硅氧烷含量测定仅有 GB 5009.254-2016《食品安全国家标准 动植物油脂中聚二甲基硅氧烷的测定》的国家标准^[2], 标准中有机进样-电感耦合等离子体光谱法需配备有机进样系统、有机加氧等装置, 配置成本高, 操作复杂; 乙炔和一氧化二氮火焰原子吸收法, 用到易燃易爆气体, 乙炔和一氧化二氮对气路管路的选择、气瓶贮存条件的要求较高, 还需要配备专用的高温燃烧头^[2]。因此, 这 2 种方法的局限性制约了动植物油脂中聚二甲基硅氧烷检测项目的开展。

目前检测聚二甲基硅氧烷残留量的仪器检测方法有紫外-可见分光光度法和直接采用裂解气相色谱法, 但他们均存在缺点(较低的分析灵敏度、复杂的操作处理等)。此外, 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法(锐线光源)、石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等测定有机硅化合物的方法, 但这些方法存在需进行复杂的背景校正、需添加基质改进剂、需使用有机相进样系统等缺点。食品中含硅类污染物检测的前处理方法有 3 种: 有机溶剂提取法、微波消解法、熔融干法消解法。微波消解法、熔融干法消解法均是有机硅转化为无机硅的前处理方法。这 2 种方法均操作过程繁琐, 耗时且具有一定的危险性。有机溶剂提取法是通过适当的有机相溶解进行分离将目标物提取出来。

本文以食用油中聚二甲基硅氧烷为研究对象, 研究聚二甲基硅氧烷的高效、简便的样品前处理技术, 以航空煤油作为稀释剂, 采用空气、氩气双通气技术结合石墨炉原子吸收, 使有机提取测定液在灰化之前通入空气, 让测定液在石墨管中与空气充分反应, 去除有机物。在灰化阶段用氩气将生成的二氧化碳、水、二氧化硫等气体带走, 避免原子化阶段的基质干扰, 从而进行聚二甲基硅氧烷含量的测定。本研究建立检测食用油中聚二甲基硅氧烷的灵敏、准确、容易操作的新型方法, 以期将其方便应用于日常监控食用油中聚二甲基硅氧烷的含量^[3-11]。

2 材料与方 法

2.1 材料与仪器

PerkinElmer AA900z 原子吸收仪(配有氩气、空气双通气技术, 美国铂金埃尔默[Perkin Elmer]公司]; xs204 分析

天平(瑞士梅特勒仪器公司); 聚二甲基硅氧烷标准品[Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司]; 无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 航空煤油(试剂级, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

称取 5~10 g 样品于离心管中, 再加入航空煤油溶液, 使其最终质量为 50 g(根据样品中有机硅含量将样品稀释适当的倍数), 待用^[12]。

2.2.2 标准工作溶液的配制

5000 mg/L 聚二甲基硅氧烷储备液的配制: 用万分之一天平称取 0.5 g(精确到 0.0001 g)聚二甲基硅氧烷标准品于 100 mL 塑料容量瓶中, 加入航空煤油, 放在超声仪中震荡使其完全溶解, 再用航空煤油定容至刻度, 待用。取上述聚二甲基硅氧烷储备液(5000 mg/L), 逐级稀释, 得到浓度为 50 μg/L 的标准使用溶液。

2.2.3 仪器工作条件

以稳定性、灵敏度、背景等指标对仪器的工作参数进行优化, 确定此次实验的工作参数(表 1)。

表 1 优化的石墨炉原子吸收测定条件
Table 1 Optimized parameters of graphite furnace atomic absorption spectrometry

步骤	温度/°C	升温时间/s	持续时间/s	气流量/(mL/min)	气体类型
1	90	5	30	250	normal
2	150	15	30	250	normal
3	600	15	15	250	special
4	1200	10	20	250	normal
5	2400	0	5	0	normal
6	2500	1	5	250	normal

3 结果与分析

3.1 稀释剂的选择

因为是脂溶性物质, 聚二甲基硅氧烷一般都均匀地分散在食用油中, 据文献报道^[13-15], 常用的有机溶剂包括航空煤油、四氯化萘、二甲苯、石油醚、甲基异丁基酮等。四氯化萘和二甲苯毒性较大; 石油醚激荡、流动、高速冲击后可因产生静电火花放电引起燃烧爆炸^[16]; 甲基异丁基酮的蒸气易与空气形成爆炸性混合物, 两者危险性都高, 四者均不适合在实验室大量使用, 综合考虑, 选择航空煤油作为稀释剂。

3.2 分析参数的选择

与无机溶液进样相比, 石墨炉原子吸收(空气-氩气双

通气技术)有机进样分析对参数选择有一定的差异^[17]。普通的无机溶液进样,原子吸收石墨炉的程序一般分为干燥、灰化、原子化及除残等 4 阶段。在各阶段通入氩气,为了保护在高温条件下的石墨管不被空气中氧气氧化。但如果有机基体的样品直接进样,会在石墨管中结碳,不但会在样品原子化阶段基体干扰过大,影响结果的准确性,还会缩短石墨管的寿命^[18]。

本研究于灰化阶段前加一步预灰化,在石墨管外部通入氩气,内部通入空气(详见表 1),让空气中的氧气去除样品基体中的有机物。通过改变灰化、原子化温度等参数,探究其对样品测定灵敏度和稳定性的影响。经实验,当石墨管内部通入的空气流量为 250 $\mu\text{L}/\text{min}$,温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,灰化温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$,原子化温度为 2400 $^{\circ}\text{C}$ 时,样液的线性及稳定性最好。稀释剂和样品主要是有机物,因此洗针液的选择为无水乙醇。

3.3 检出限与线性关系

根据测定检出限的方法,方法检出限为样品空白溶液测量值 17 次的标准偏差的 3 倍所对应的浓度,硅元素线性范围为 0~50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,线性方程相关系数为 0.9986,检出限为 0.07 mg/kg 。

3.4 精密度与回收率

本方法重复性实验数据采用在样品中添加 0.25、1.5、2.25 mg/kg 3 种浓度标液,计算 6 次结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),结果数据见表 2。从中可以看出食用油中聚二甲基硅氧烷含量测定结果的 RSD 为 1.08%~4.74%,重复性良好。

准确性实验,采用空白样品进行加标回收实验,进行低、中、高 3 点加标平行样测定,后采用石墨炉原子吸收光谱法(空气-氩气双通气技术)对加标样品溶液进行检测,回收率结果见表 2。数据结果显示,食用油样品中聚二甲基硅氧烷加标回收率为 94.3%~109.7%,具有较好的准确性。

表 2 聚二甲基硅氧烷精密度及回收率($n=6$)

Table 2 Precision and recoveries of polydimethylsiloxane ($n=6$)

加标含量 /(mg/kg)	本底含量 /(mg/kg)	测定结果 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD/%
		2.41	103.4	
		2.48	106.5	
2.25	0.0843	2.47	106.0	1.08
		2.46	105.6	
		2.47	106.0	
		2.47	106.0	

续表 2

加标含量 /(mg/kg)	本底含量 /(mg/kg)	测定结果 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD/%
		1.73	109.7	
		1.72	109.0	
1.5		1.73	109.7	4.74
		1.61	101.7	
		1.60	101.0	
		1.55	97.7	
0.25		0.33	98.3	4.01
		0.32	94.3	
		0.32	94.3	
		0.32	94.3	
		0.35	106.3	

3.5 样品测定

对市场上购买的食用油,采用航空煤油溶解,采用石墨炉原子吸收光谱法(空气-氩气双通气技术)测定,测结果见表 3。

表 3 食用油脂中的聚二甲基硅氧烷的测定

Table 3 Determination of polydimethylsiloxane in edible oils

测定的样品	测定结果/(mg/kg)
芝麻油	未检出
玉米油	未检出
橄榄油	未检出
花生油	未检出
葵花籽油	未检出
大豆油	未检出

4 结论

本研究建立了采用石墨炉原子吸收光谱法(空气-氩气双通气技术)检测食用油脂中聚二甲基硅氧烷的含量,以无水乙醇为洗针液,空气升温 600 $^{\circ}\text{C}$,灰化温度 1200 $^{\circ}\text{C}$,原子化温度 2400 $^{\circ}\text{C}$ 。本文方法操作简便,具有较高的准确度和灵敏度,适合用于食用油中聚二甲基硅氧烷的测定。

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].
GB 2760—2014 National standard for Food safety: standard for the use of food additives [S].

- [2] GB 5009. 254—2016 食品安全国家标准 动植物油脂中聚二甲基硅氧烷的测定[S].
GB 5009. 254—2016 National food safety standard-Determination of polydimethylsiloxane in animal and vegetable oils [S].
- [3] 周卫新, 曾黎明. 聚二甲基硅氧烷的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 16-19.
Zhou WX, Zheng LM. Research progress in application of poly (demethylsiloxane) [J]. Chm New Materials, 2007, 35(1): 16-19.
- [4] 任东升, 周志俊. 聚二甲基硅氧烷应用及安全性评估概况[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(2): 181-185.
Ren DS, Zhou ZJ. An overview on the application and safety assessment of polydimethylsiloxane [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(2): 181-185.
- [5] Neal P, Campbell AD, Firestone D, *et al.* Low temperature separation of trace amounts of dimethylpolysiloxanes from food [J]. J Am Oil Chem Soc, 1969, 46(10): 561-562.
- [6] Mccamey DA, Iannelli DP, Bryson LJ, *et al.* Determination of silicon in fats and oils by electrothermal atomic absorption spectrometry with in-furnace air oxidation [J]. Anal Chim Acta, 1986, 188: 119-126.
- [7] Watanabe N, Yasuda Y, Kato K, *et al.* Determination of trace amounts of siloxanes in water, sediments and fish tissues by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Sci Total Environ, 1984, 34(1/2): 169-176.
- [8] Doeden WG, Kusibab EM, Ingala AC. Determination of dimethylpolysiloxanes in fats and oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 1980, 57(2): 73-74.
- [9] Mojsiewicz-pienkowska K, Lukasiak J. Analytical fractionation of silicon compounds in foodstuffs [J]. Food Control, 2003, 14(3): 153-162.
- [10] AOAC official Method 991. 30. Polydimethylsiloxane in pineapple juice atomic absorption spectrophotometric method [S].
- [11] 高峰, 李小林, 冯骞, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中聚二甲基硅氧烷的含量[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 182-185.
Gao F, Li XL, Feng Q, *et al.* Determination of dimethyl polysiloxanes in foodstuffs by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(8): 182-185.
- [12] 乐粉鹏, 辛明亮, 吴瑛, 等. ICP-OES 有机进样法测定食用油脂中聚二甲基硅氧烷的含量[J]. 食品科技, 2013, 38(11): 303-306.
Le FP, Xin ML, Wu Y, *et al.* Determination of content of polysiloxane in edible oils by organic direct injection ICP-OES [J]. Food Sci Technol, 2013, 38(11): 303-306.
- [13] GB/T 17476—1998 使用过的润滑油中添加剂元素磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)[S].
GB/T 17476—1998 Additive elements in used lubricants wear out metals and contaminants, and certain elements in base oils (electricityInductively coupled plasma emission spectrometry) [S].
- [14] 时文中, 王文豪, 张昕, 等. ICP-AES 有机进样测定润滑油中的微量元素[J]. 河南科学, 2004, 22(3): 341-344.
Shi WZ, Wang WH, Zhang X, *et al.* Determination of trace elements in lubricating oil by ICP-AES organic injection [J]. Henan Sci, 2004, 22(3): 341-344.
- [15] 赵金伟, 程薇, 封亚辉. ICP-AES 法测定润滑油中磨损金属元素的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(6): 733-736.
Zhao JW, Cheng W, Feng YH. Determination of wear metal elements in lubricating oil by ICP-AES[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2004, 24(6): 733-736.
- [16] 徐焯峰, 王能东, 程五一, 等. 构筑火灾风险预警指标 排除化学实验室安全隐患[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(5): 300-303.
Xu HF, Wang ND, Cheng WY, *et al.* Set up fire risk warning index to eliminate the hidden danger of chemical laboratory [J]. Lab Res Exp, 2016, 35(5): 300-303.
- [17] 辛仁轩, 林毓华, 王国欣. 有机试剂的等离子体光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1982, 2(3): 214-216.
Xin RX, Lin YH, Wang GX. Study on plasma spectra of organic test solution [J]. Spectrosc Spectr Anal, 1982, 2(3): 214-216.
- [18] 朱平丽. 原子吸收石墨炉法直接进样测定食用油中的聚二甲基硅氧烷[J]. 中国计量, 2013, 5(6): 79-80.
Zhu PL. Determination of polydimethylsiloxane in edible oil by atomic absorption graphite furnace [J]. China Metrol, 2013, 5(6): 79-80.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



林舒忆, 工程师, 主要研究方向为食品中重金属的检测。

E-mail: 502612214@qq.com



贾彦博, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。

E-mail: 82998580@qq.com