

黄油中镍含量快速检测方法的研究

程仕群*, 余之蕴, 占文慧, 古治民

(广东产品质量监督检验研究院, 顺德 528300)

摘要: 目的 建立炉内燃烧石墨炉原子吸收光谱法快速测定黄油中镍含量的分析方法。**方法** 以无水乙醇稀释样品形成均匀溶液, 使石墨炉原子吸收光谱仪的进样系统能够微量准确进样, 加入硝酸钼作为上机测试的基体改进剂, 外标法进行定量分析。**结果** 本方法建立的标准曲线线性良好, 相关系数为 0.9991, 检测限为 1.98 $\mu\text{g/L}$, 回收率在 87.9%~98.4%, 相对标准偏差为 4.3%($n=6$)。**结论** 该方法操作快速简便, 样品不需要消解, 避免了含高油脂样品经常规消解方法消解时存在的困难和安全隐患, 测试结果准确可靠, 可有效提高工作效率。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 炉内燃烧; 镍; 油脂

Rapid determination of nickel content in butter

CHENG Shi-Qun*, SHE Zhi-Yun, ZHAN Wen-Hui, GU Zhi-Min

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Shunde 528300, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for rapidly determining nickel content in butter by graphite furnace atomic absorption spectrometry with in-furnace combustion **Methods** The sample was diluted with anhydrous ethanol to form a uniform solution, which enabled the injection system of graphite furnace atomic absorption spectrometer to accurately inject trace amount. Palladium nitrate was added as the matrix modifier for on-machine test, and quantitative analysis was conducted using external standard method. **Results** The standard curve established by this method had good linearity with the correlation coefficient was 0.9991. The limit of detection was 1.98 $\mu\text{g/L}$, the recoveries were 87.9%~98.4%, and the relative standard deviation was 4.3% ($n=6$). **Conclusion** This method is quick and simple, the sample does not need to be digested, and the difficulty and hidden trouble of the routine digestion method for the sample with high oil content are avoided. The test results are accurate and reliable, which can effectively improve the work efficiency.

KEY WORDS: graphite furnace atomic absorption spectrometry; furnace combustion; nickel; grease

0 引言

随着我国居民生活水平的不断提高, 消费者对日常生活中所使用的油脂的品质提出了新的要求, 因此, 各种专用油脂应用而生。专用油脂是通过对普通油脂进行改性使油脂获得不同的物理和化学性质, 从而满足生产不同食

品的特殊要求^[1]。油脂改性工艺过程中涉及到油脂氢化技术, 目前, 油脂氢化生产中较多采用了镍催化剂, 最终导致油脂中可能存在镍的残留^[2-4]。镍是一种重金属, 也是人体必需的微量元素, 参与多种酶的合成与生命代谢过程, 镍不足和过量对人体都有危害, 实际中后一种情况更容易发生^[5-8]; 镍具有引起炎症, 诱发鼻癌、肺癌、神经衰弱、

*通信作者: 程仕群, 工程师, 主要研究方向为光谱质谱、质量控制。E-mail: 305956318@qq.com

*Corresponding author: CHENG Shi-Qun, Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Shunde 528300, China. E-mail: 305956318@qq.com

导致系统紊乱、降低生育能力、致畸和致突变等毒害作用^[9-15]。因此, 测试分析油脂中镍的残留量, 对于评价油脂质量^[16-21]、保护人类健康和维持社会经济可持续发展具有重要的现实意义^[22-24]。

关于镍含量的测定, 国内外有很多报道, 我国已有国标 GB 5009.138—2017《食品安全国家标准 食品中镍的测定》, 此标准适用于各种食品中镍含量的测定, 但样品需经常规的几种前处理消解方法; 对于油脂的前处理消解, 存在较大的操作困难和安全隐患。湿法消解需要加入高氯酸才能使样品消解完全, 油脂在加热过程中与高氯酸反应猛烈, 容易发生暴溅、燃烧、爆瓶; 压力罐消解、微波消解方法处理油脂容易发生爆管; 干法灰化则容易发生剧烈燃烧。本研究建立一种安全快速测定黄油中镍残留的分析方法, 以期避免目前常规分析方法中样品前处理存在的实际问题, 解决样品消解过程中可能发生的易燃易爆等安全隐患, 起到保护实验人员安全的作用, 提高批量分析效率。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

镍标准储备液(1000 mg/L, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); 无水乙醇(色谱纯, 广州飞恩新材料科技有限公司); 硝酸钯(分析纯, 天津基准化学试剂有限公司); 硝酸(优级纯, 广州化学试剂厂)。

实验用水: 高纯水(电阻率 18.2 m·Ω), 实验室自制。

黄油样品: 实验室留样/市售。

1.1.2 实验仪器

AA-600 型石墨炉原子吸收光谱仪(珀金埃尔默有限公司); Milli-Q Element 型超纯水机(美国密理博公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 基质标准系列溶液的配制

用 5%的硝酸溶液逐步稀释镍标准储备液(1000 mg/L)至 1 mg/L 的镍标准中间液; 分别准确吸取镍标准中间液 0、0.5、1、1.5、2、2.5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 硝酸钯溶液(0.167%), 8 mL 5%硝酸溶液, 用无水乙醇定容至刻度, 此镍标准系列质量浓度分别为 0、10、20、30、40、50 μg/L。

1.2.2 样品稀释

称取样品约 2.5 g 于 25 mL 定量管中, 加入 1 mL 硝酸钯溶液(0.167%), 加入无水乙醇摇匀溶解并定容至刻度, 同步空白实验, 待测。

1.2.3 仪器工作条件

灯电流: 25 mA; 吸收波长: 232.0 nm; 狭缝宽度: 0.2 nm; 进样体积: 20 μL; 石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序
Table 1 Graphite furnace heating program

程序	温度 /°C	升温时间 /s	保持 /s	氩气流量 /(μL/min)
干燥	90	1	40	250
炭化	300	20	30	250
灰化	1000	15	20	250
原子化	2300	0	3	0
净化	2550	1	3	250

2 结果与分析

2.1 石墨炉升温条件的选择

本研究选择样品直接在石墨炉内燃烧, 不经前处理消解, 上机溶液的主要基体为乙醇, 与传统方法前处理消解的水溶液差异较大, 上机条件干燥温度、炭化温度、升温保持时间存在较大差异, 结合乙醇、油脂的沸点, 本研究选择仪器条件见表 1, 且在此条件下, 有较好的稳定性和灵敏度。

2.2 线性方程、相关系数及检出限

用镍标准系列(0、10、20、30、40、50 μg/L)溶液, 按优化后的仪器工作条件进行测定, 建立标准工作曲线; 在与分析实际样品完全相同的条件下, 分析 11 个样品空白, 算出空白测量值的平均值 (average, A)和标准差 (standard deviation, Sd), 在一定置信概率下, 检出限(limit of detection, LOD)按 $LOD=A+3Sd$ 计算; 结果见表 2。

表 2 线性回归方程、相关系数及检出限
Table 2 Linear regression equation, correlation coefficient and LOD

斜率	截距	相关系数	检出限/(μg/L)
0.0038	0.0028	0.9991	1.98

由表 2 可知, 本研究建立的工作曲线线性好, 检出限低, 能达到 0.02 mg/kg[1.98 μg/L(检出限)×25 mL(样品定容体检)/2.5 g(样量质量)/1000≈0.02 mg/kg]含量的痕量镍分析。

2.3 精密度实验

称取同一黄油样品按实验方法平行测定 6 次, 测得结果见表 3。

表 3 重复性结果(n=6)
Table 3 Reproducible results(n=6)

称样量 /g	样液浓度 /(μg/L)	结果 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	相对标准偏差 /%
2.496	16.11	0.161	0.162	4.3
2.499	15.69	0.157		
2.501	16.72	0.167		
2.507	15.91	0.159		
2.495	17.22	0.173		
2.503	15.38	0.154		

由表 3 可知, 在相同实验条件下, 平行分析 6 次, 相对标准偏差为 4.3%, 说明本方法较稳定, 重复性较好。

2.4 加标回收率

称取同一黄油样品 5 份于 25 mL 定量管中, 分别加入 0.2、0.4、0.4、0.4、0.8 mL 的 1 mg/L 的镍标准中间液(即加标量约相当于 0.5、1、2 倍样品中镍含量), 加入 1 mL 硝酸钯溶液(0.167%), 加入无水乙醇摇匀溶解并定容至刻度, 结果见表 4。

表 4 回收率实验结果
Table 4 Results of recovery test

称样量 /g	加标量 /mL	样液浓度 /(μg/L)	回收率 /%
2.505	0.2	24.01	97.2
2.501	0.4	31.08	93.0
2.516	0.4	30.36	87.9
2.501	0.4	31.95	98.4
2.512	0.8	46.65	94.9

由表 4 可知, 通过在样品中加入 5 个浓度镍标准中间液的回收实验, 回收率达到 87.9%~98.4%, 数据证明本方法测定结果可靠, 准确性较高。

2.5 方法比较

为确定方法的准确性, 购买市场上 5 个黄油样本, 采用本研究与 GB 5009.138—2017 进行测定, 结果比较见表 5。

表 5 方法对比
Table 5 Method comparison

样本名称	GB 5009.138—2017 /(mg/kg)	本方法 /(mg/kg)	相对偏差 /%
澳洲瓦森堡混合大黄油	0.161	0.150	3.5
南顺人造黄油	未检出	未检出	0
威士宝黄油	0.039	0.036	4.0
乳脂混合黄油	0.032	0.033	1.5
益海人造黄油	0.028	0.024	7.7

由表 5 可知, 本研究方法测定结果与国家标准方法的相对偏差小于 10%, 说明本方法测定结果准确性较高。

3 结论与讨论

本研究建立了炉内燃烧石墨炉原子吸收光谱法快速测定黄油中镍含量的方法, 该方法操作便捷, 检出限低、准确度较高; 通过调整仪器条件中石墨炉升温程序的干燥温度、炭化温度、灰化温度、升温时间、保持时间, 获得较高的灵敏度和较好的重复性; 在样品中加入等量和不等量的分析物, 均获得合理的回收率, 验证了方法的可靠性; 本研究方法并避免了以往用常规消解方法消解含高油脂样品时的困难问题; 适用于能与无水乙醇相溶的食用油脂(如: 黄油)的分析检测; 可用于大批量快速定量分析, 较大程度地提高工作效率。

参考文献

[1] 仪凯, 彭元怀, 李建国. 我国食用油脂改性技术的应用与发展[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(2): 1-3.
YI K, PENG YH, LI JG. Application and development of edible oil modification technology in China [J]. J Cere Oils, 2017, 30(2): 1-3.
[2] 柏云爱, 梁少华, 刘恩礼, 等. 油脂改性技术研究现状及发展趋势[J]. 中国油脂, 2011, 36(12): 1-5.
BAI YA, LIANG SH, LIU EL, *et al.* Research status and development trend of oil modification technology [J]. China Oils Fats, 2011, 36(12): 1-5.
[3] 胡涛, 周伟, 金叶玲, 等. 不同载体上的镍催化剂的氢化性能研究[J]. 食品与机械, 2005, 21(3): 21-23.
HU T, ZHOU W, JIN YL, *et al.* Study on hydrogenation performance of nickel catalyst on different supports [J]. Food Mach, 2005, 21(3): 21-23.
[4] 汤国安. 人造奶油中镍的测定方法-丁二酮肟比色法[J]. 食品科学, 1984, 5(5): 39-41.
TANG GA. Method for the determination of nickel in margarine by dimethylglyoxime colorimetric method [J]. Food Sci, 1984, 5(5): 39-41.
[5] 邱倩. 石墨炉原子吸收法测定食品中镍的方法的建立[J]. 医学动物仿制, 2015, 31(9): 1057-1059.
QIU Q. Determination of nickel in food by GFAAS [J]. Med Anim Imitation, 2015, 31(9): 1057-1059.
[6] 赵丽杰, 赵丽萍, 李良, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定食品中痕量镍[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 260-262.
ZHAO LJ, ZHAO LP, LI L, *et al.* Determination of trace nickel in food by microwave digestion-flame atomic absorption spectroscopy [J]. Food Sci, 2012, 33(24): 260-262.
[7] 刘宇栋, 孙国娟. 石墨消解石墨炉原子吸收光谱法测定地沟油中的镍、铅[J]. 化学分析计量, 2015, 24(5): 59-61.
LIU YD, SUN GJ. Graphite digestion graphite furnace atomic absorption spectroscopy for the determination of nickel and lead in gutter oil [J]. Chem Anal Meter, 2015, 24(5): 59-61.
[8] 陈海春. 分光光度法同时测定镀液中钴和镍[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(5): 36-38.
CHEN HC. Spectrophotometer simultaneous determination of cobalt and nickel in plating bath [J]. Electroplat Finish, 2008, 30(5): 36-38.

- [9] 张艳燕, 钟坚海, 郝延涛, 等. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中镍含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 3(11): 920–925.
- ZHANG YY, ZHONG JH, HAO YT, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of nickel content in soil by flame atomic absorption spectrophotometer [J]. J Food Saf Qual, 2020, 3(11): 920–925.
- [10] NTP toxicology and carcinogenesis studies of nickel oxide in F344/N rats and B6C3F1 mice [J]. National Toxicol Program Tech Report Seri, 1996, 451: 376–379.
- [11] QIAN L, SHI JW, XIAO YB, *et al.* Rapid estimation of soil heavy metal nickel content based on optimized screening of near-infrared spectral bands [J]. Chin J Geochem, 2020, (2): 116–126.
- [12] 邓华阳, 吴燕梅, 陈孟君, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定畜禽粪便中 8 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 3(10): 745–749.
- DENG HY, WU YM, CHEN MJ, *et al.* Determination of eight metal elements in animal faeces by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 3(10): 745–749.
- [13] MANIA M, REBENIAK M, POSTUPOLSKI J. Food as a source of exposure to nickel [J]. Roczn Panstw Zakl Hig, 2019, 70(4): 393–399.
- [14] FILATOVA D, CHERPAK C. Mechanisms of nickel-induced cell damage in allergic contact dermatitis and nutritional intervention strategies [J]. Endocr Metab Immune Disord Drug Targets, 2020, 20(7): 1010–1014.
- [15] 王艳敏, 周鸿, 熊丽, 等. 江西省食品中镍含量调查与健康风险评估[J]. 现代预防医学, 2020, 47(15): 2724–2728.
- WANG YM, ZHOU H, XIONG L, *et al.* Investigation of nickel content in food and health risk assessment in Jiangxi province [J]. Mod Prev Med, 2020, 47(15): 2724–2728.
- [16] 王帅, 邹勇平, 张磊, 等. ICP-AES 法测定绿茶中镍含量[J]. 广州化工, 2020, 48(5): 123–124.
- WANG S, ZOU YP, ZHANG L, *et al.* Determination of nickel in green tea by ICP-AES [J]. Guangzhou Chem Ind, 2020, 48(5): 123–124.
- [17] 王峰, 陈玉真, 单睿阳, 等. 茶园土壤与茶叶中镍含量及健康风险评估研究[J]. 茶叶学报, 2019, 60(1): 14–20.
- WANG F, CHEN YZ, SHAN RY, *et al.* Study on nickel content and health risk assessment in tea garden soil and tea [J]. Acta Tea Sin, 2019, 60(1): 14–20.
- [18] 赵亮. 人工栽培中药材重金属镍含量的测定及分析[J]. 中兽医医药杂志, 2019, 38(5): 56–58.
- ZHAO L. Determination and analysis of nickel in cultivated Chinese herbal medicines [J]. J Chin Vet Med, 2019, 38(5): 56–58.
- [19] 冯艳玲, 李应培, 李正海, 等. 石墨炉原子吸收法测定纺织品中镍含量的方法研究[J]. 中国纤检, 2019, (6): 65–67.
- FENG YL, LI YP, LI ZH, *et al.* Determination of nickel in textiles by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. China Fiber Inspect, 2019, (6): 65–67.
- [20] 雷琼, 刘慧, 赵海玲, 等. 原子吸收光谱法在食品中镍、铬含量分析的应用[J]. 实验与检验医学, 2020, 38(6): 1100–1103.
- LEI Q, LIU H, ZHAO HL, *et al.* Application of atomic absorption spectrometry in determination of nickel and chromium in food [J]. Exp Lab Med, 2020, 38(6): 1100–1103.
- [21] 温韬, 段玉林, 黄星琳. 湿法快速消解-电感耦合等离子质谱法测定大米中的锌、铜、镍[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 209–214.
- WEN T, DUAN YL, HUANG XL. Determination of zinc, copper and nickel in rice by wet digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(1): 209–214.
- [22] 何伟忠, 闫巧俐, 郑力, 等. 新疆红枣镍含量差异分析及来源[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 111–115.
- HE WZ, YAN QL, ZHENG L, *et al.* Difference analysis of nickel content in jujube in Xinjiang and its source [J]. Food Mach, 2019, 35(5): 111–115.
- [23] 丁志英, 张尼. 石墨炉原子吸收光谱法测定氢化棉籽油中痕量镍[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 43(7): 358–360.
- DING ZY, ZHANG N. Graphite furnace atomic absorption spectroscopy determination of trace nickel in hydrogenated cottonseed oil [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2011, 43(7): 358–360.
- [24] 张建, 卢垣宇, 田志强, 等. ICP-MS 检测食品中铅、砷、汞、镉、钡、铬、银、镍 8 种有害元素[J]. 食品工业, 2015, 36(3): 278–281.
- ZHANG J, LU YY, TIAN ZQ, *et al.* ICP-MS determination of Pb, As, Hg, Cd, Ba, Cr, Ag, Ni in 8 harmful elements food [J]. Food Ind, 2015, 36(3): 278–281.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



程仕群, 工程师, 主要研究方向为光谱质谱、质量控制。
E-mail: 305956318@qq.com