

检测分析

超级微波消解-ICP-MS法测定食用油中铅、砷、铜

何兵兵, 乔 晴, 王向军, 李 倩

(河南出入境检验检疫局, 郑州 450003)

摘要:建立了超级微波消解-电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定食用油中铅、砷、铜的方法。以5 mL硝酸、1 mL双氧水和0.2 mL硫酸作为消解用酸体系,在消解程序升温温度依次为110、170、230℃下,采用超级微波消解法对食用油进行前处理,采用ICP-MS法测定食用油中的铅、砷、铜。结果表明:标准曲线在0~50 ng/mL铅、砷、铜质量浓度范围内线性关系良好,相关系数在0.999 6~1.000 0之间,相对标准偏差(RSD)为3.2%~8.3%,检出限为铅0.5 ng/mL、砷0.1 ng/mL、铜0.1 ng/mL,加标回收率均在82.1%~101.5%之间。该方法准确、快速、方便,适用于食用油中铅、砷、铜的测定。

关键词:超级微波消解;ICP-MS;食用油;重金属

中图分类号:TS225;TQ646

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)11-0133-04

Determination of lead, arsenic and copper in edible oil by ultrawave digestion - ICP - MS

HE Bingbing, QIAO Qing, WANG Xiangjun, LI Qian

(Henan Entry - Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: A ultrawave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - MS) method for determination of lead, arsenic and copper in edible oil was established. Using 5 mL nitric acid, 1 mL hydrogen peroxide and 0.2 mL sulfuric acid as the digestion acid system, digestion programmed temperature 110, 170, 230 °C in turn, the ultrawave digestion method was used to pretreat the edible oil, then ICP - MS was used to determine the lead, arsenic and copper in the edible oil. The results showed that there were good linear relationships of the standard curves within the mass concentrations of lead, arsenic and copper 0 - 50 ng/mL. The correlation coefficient, relative standard deviation (RSD) and recoveries were 0.999 6 - 1.000 0, 3.2% - 8.3% and 82.1% - 101.5%, respectively. The limits of detection were 0.5 ng/mL for lead, 0.1 ng/mL for arsenic and 0.1 ng/mL for copper. The method had the items of accuracy, fastness and convenience, and was suitable for the determination of lead, arsenic and copper in edible oil.

Key words: ultrawave digestion; ICP - MS; edible oil; heavy metal

随着经济的发展,人们的健康意识不断提高,公共食品安全问题越来越受到社会的重视。食用油是加工食品的重要原料,与人们的生活息息相关,其质量安全尤为重要。由于重金属元素能对人体产生严

重的毒理效应,食品中重金属元素含量是食品安全中重点监控的指标^[1-6]。为了维护人体健康,提高产品的质量,我国已施行的GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中要求油脂及其制品中铅、砷含量均小于0.1 mg/kg。

食用油的前处理和检测一直是元素分析的难点,由于食用油中99%以上的组分为甘油三酯,其特性决定了消解过程的复杂性。目前研究报道的用于食用油及类似样品中砷检测的前处理方法主要有

收稿日期:2018-03-09;修回日期:2018-07-23

基金项目:河南出入境检验检疫局科技计划项目(HAKJ201701)

作者简介:何兵兵(1989),男,助理工程师,主要从事元素分析方面的工作(E-mail)hebings1990@126.com。

通信作者:乔 晴,工程师,硕士(E-mail)89478260@qq.com。

湿法消解、干法灰化和微波消解法^[7-9]。湿法消解作为敞开放式消解,易造成样品污染,且食用油样品极易炭化,需大量补酸,耗时较长,致使结果精密度差。干法灰化消解食用油时,炭化时温度不易控制,温度过高容易发生燃烧,造成待测元素的损失,温度过低炭化用时较长。500℃灰化时会产生大量铅、砷蒸气,同样会造成待测元素的损失。同时坩埚会对被测组分有一定的吸留作用,致使结果偏低。微波消解法是目前应用最普遍的食品消解方法^[10-12],可以使样品在较短的时间内被消解,密闭的反应环境可以有效避免样品的污染以及易挥发元素的损失。但微波消解罐体材质为聚四氟乙烯,消解温度不能超过220℃,很难保证食用油样品被消解完全。而且消解食用油时会产生大量气体,容易出现罐子变形或爆罐等问题,危险性较高。微波消解罐体一般较大,转移样品时需要用大量的水冲洗,造成铅、砷等低含量元素的大量稀释,不易满足检测需求。本文采用超级微波消解法^[13-15],和具有低检出限、宽动态线性范围及能跟踪多元素同位素信号变化等优点的ICP-MS法^[16-18]测定,旨在建立食用油中铅、砷、铜含量快速、准确的检测方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试剂与标准溶液

硝酸、双氧水:UP级;硫酸:优级纯;氮气:纯度99.99%以上;铅、砷、铜混合标准储备溶液(100 μg/mL, GNM-M271153-2013),镉、铋混合内标标准储备溶液(100 μg/mL, GNM-M06097-2013);国家有色金属及电子材料分析测试中心;试验用水为符合GB/T 6682-2008规定的一级水。

铅、砷、铜混合标准使用溶液(1 μg/mL):准确吸取1 mL铅、砷、铜混合标准储备溶液,用5%硝酸稀释定容至100 mL。

镉、铋混合内标使用液(1 μg/mL):准确吸取1 mL镉、铋混合内标标准储备溶液,用5%硝酸稀释定容至100 mL。

1.1.2 仪器与设备

Ultra-WAVE超级微波化学平台,意大利迈尔斯特公司;Agilent 7900电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国安捷伦公司;XP 205型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;Millipore超纯水系统,法国密理博公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

称取0.5 g(精确至0.001 g)食用油样品于

15 mL玻璃消解管中,加入0.2 mL硫酸,轻微振荡,放置5 min,再加入5 mL硝酸、1 mL双氧水,盖上TFM盖子,将样品放入超级微波化学平台腔体内,锁紧罐体,向腔体内加入氮气,压力4 000 kPa,外腔温度小于40℃,按照表1设定的升温程序进行消解。

表1 超级微波化学平台程序升温参数

程序	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min	功率/W
1	5	110	15	1 500
2	5	170	10	1 500
3	5	230	10	1 500

整个反应过程中压力随着反应进程而变化,待消解过程完成,逐步降温,同时压力降低。冷却后,反应釜自动开启,取出整个样品盘,将样液转移至10 mL容量瓶中,用去离子水定容至刻度,混匀,待测。同时进行空白试验。

1.2.2 ICP-MS工作条件

ICP-MS工作条件见表2。

表2 ICP-MS工作条件

项目	最优化参数	项目	最优化参数
RF功率/W	1 550	载气流量/(L/min)	1.05
RF匹配/V	1.80	积分时间/s	0.3
采样深度/mm	8.0	雾化室温度/℃	2
检测模式	碰撞池模式	碰撞气	氦气

1.2.3 标准工作溶液的配制和待测元素同位素、内标的选择

分别移取铅、砷、铜混合标准使用溶液0、0.1、0.5、1.0、3.0、5.0 mL于100 mL容量瓶中,用5%硝酸定容至刻度,得到质量浓度为0、1、5、10、30、50 ng/mL的混合标准工作溶液。

待测元素依据干扰小、丰度大的原则选择同位素质量数。内标依据与待测元素质量数接近、可消除基体干扰、信号稳定的原则进行选择。见表3。

表3 待测元素质量数与选用内标元素

元素	质量数	内标
铅	208	铋
砷	75	镉
铜	63	锗

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检出限

按1.2.1和1.2.2进行试验,以信号强度(y)为纵坐标,标准溶液质量浓度(x)为横坐标,绘制标准曲线,得到一次线性回归方程和相关系数,测定12个空白,计算各元素检出限。结果见表4。

表4 线性范围和方法检出限

元素	线性范围/ (ng/mL)	线性方程	相关系数	检出限/ (ng/mL)
铅	0~50	$y=0.0074x+0.0026$	1.0000	0.5
砷	0~50	$y=0.0067x+0.0018$	0.9998	0.1
铜	0~50	$y=0.0905x+0.0135$	0.9996	0.1

2.2 超级微波条件优化

2.2.1 消解温度对结果的影响

选用食用油标准物质 FAPAS T07242 QC 作为待测样品,在 1.2.1 的硝酸、硫酸和双氧水用量不变

的条件下,改变最高消解温度(程序 3),通过测定不同消解温度下生成的样液中铅、砷、铜含量,研究最高消解温度对消解效果的影响。结果见表 5。

从表 5 可知,在硝酸、硫酸和双氧水用量不变的情况下,最大消解温度越高,消解液越澄清,消解液中待测元素的测定值越高,越接近中位值,但当最大消解温度大于 230℃ 时,各待测元素的测定值变化不大。为了节约成本,延长仪器使用寿命,采用 230℃ 作为试验的最高消解温度。

表5 不同最高消解温度下样液中铅、砷、铜的测定结果

元素	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)					指定中位值及范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	170℃	190℃	210℃	230℃	250℃	
铅	158	251	332	380	374	394(249~540)
砷	432	659	862	1016	1023	993(675~1312)
铜	406	617	781	863	841	882(586~1170)

2.2.2 消解用酸体系的选择

实验室消解样品常用的酸为硝酸或者硝酸与其他酸的混合酸,根据以往湿法消解和微波消解的经验,试验选择 5 mL 硝酸为基础,加入不同量硫酸和双氧水,以食用油标准物质 FAPAS T07242 QC 作为待测样品,按照表 1 设定的升温程序进行消解,通过测定不同消解液中铅、砷、铜的含量,确定合适的消解用酸体系。结果见表 6。

从表 6 可知,在食用油样品中加入双氧水和硫酸可以有效地提高消解效率,测定值更加接近样品中位值,双氧水加入量大于 1 mL,硫酸加入量大于 0.2 mL,各待测元素的测定值变化不大。同时双氧水和硫酸使用量增大时,空白本底也相应增加。综合考虑,试验选用 5 mL 硝酸、1 mL 双氧水和 0.2 mL 硫酸作为试验消解用酸体系。

表6 不同量硫酸和双氧水用量下消解液中的铅、砷、铜含量

试验号	硝酸/mL	双氧水/mL	硫酸/mL	测定结果/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
				铅	砷	铜
1	5	0	0	221	654	561
2	5	0.5	0	326	681	654
3	5	1	0	330	734	733
4	5	2	0	321	716	726
5	5	3	0	325	724	731
6	5	1	0.05	354	851	801
7	5	1	0.1	370	906	824
8	5	1	0.2	388	1008	862
9	5	1	0.3	372	1036	850
10	5	1	0.4	384	1032	858
11	5	2	0.2	386	1051	849
12	5	3	0.2	388	1059	858

2.3 回收率与精密度

按照 1.2.1 和 1.2.2 中试验条件,选取食用油样品,进行不同水平的加标回收率和精密度试验。结果见表 7。

表7 加标回收率和精密度试验结果

元素	本底值/ (ng/mL)	添加量/ (ng/mL)	测定值/(ng/mL)			平均值/ (ng/mL)	回收率/%	RSD/%
			1	2	3			
铅	0	1	0.883	0.820	0.804	0.836	83.6	5.0
		2	1.803	1.862	1.836	1.834	91.7	3.2
		5	4.886	4.919	4.855	4.887	97.7	3.3
砷	0	1	0.801	0.799	0.864	0.821	82.1	4.5
		2	1.932	1.860	1.904	1.899	94.9	3.8
		5	5.026	5.089	5.103	5.073	101.5	4.0
铜	0.263	1	1.163	1.209	1.065	1.146	88.3	8.3
		2	2.106	2.163	2.085	2.118	92.8	4.4
		5	5.163	5.184	5.230	5.192	98.6	3.5

注:未检出以 0 计。

由表7可以看出,方法的加标回收率在82.1%~101.5%之间,RSD在3.2%~8.3%之间,精密度及回收率符合GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

2.4 样品分析

按照所建立的方法对市场出售的5个食用油样品(样品A、B、C、D、E)进行分析。结果见表8。

表8 样品分析结果 $\mu\text{g}/\text{kg}$

食用油样品	铅	砷	铜
A	N. D.	N. D.	N. D.
B	N. D.	N. D.	4.21
C	N. D.	N. D.	2.86
D	N. D.	N. D.	N. D.
E	N. D.	N. D.	7.92

注:N. D.表示未检出。

由表8可以看出,市场出售的5个食用油样品中铅、砷均未检出,满足国家标准GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的要求。虽然在3个样品中检出铜,但含量极低,食用安全。

3 结论

本文建立了超级微波消解-ICP-MS法测定食用油中铅、砷、铜的分析方法。食用油基质复杂,为了避免消解过程中发生危险及保证消解效果,通过探究消解温度和酸的选择,使样品消解彻底,消解简便,并采用ICP-MS法测定食用油中铅、砷、铜含量。该方法简便、快速、准确,回收率和精密度都能满足实验室检测需求,适用于食用油中铅、砷、铜的分析检测。

参考文献:

- [1] 刘玉兰,张惠娟,向国强,等. 植物油料及食用油脂中砷研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(1): 108-113.
- [2] 张萍,谢华林,朱乾华,等. 食用橄榄油中重金属元素的质谱分析[J]. 现代食品科技, 2014, 30(3): 206-209.
- [3] 张毅新,尚刚. 微波消解-原子荧光法测定食用油中总砷的方法优化[J]. 中国油脂, 2011, 36(6): 72-75.

- [4] 陈国友. 氢化物发生-原子荧光法测定大豆色拉油中的痕量砷[J]. 大豆科学, 2003(1): 69-72.
- [5] 安骏. 食用油的安全风险监测模型建立及风险控制[J]. 中国油脂, 2015, 40(5): 1-5.
- [6] 范宏. 原子吸收光谱法测定食用油中金属元素的含量及营养价值分析[D]. 河北保定:河北大学, 2007.
- [7] 卢丽,刘二龙,韦晓群,等. 超级微波消解-直接定容-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中总砷[J]. 中国油脂, 2016, 41(6): 88-91.
- [8] 邱会东,赵波,张红,等. 食用植物油中重金属分析方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 76-79.
- [9] 蒋丽,姚浔平,孔令威. 石墨炉原子吸收法测定食用油中铅含量前处理方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(5): 1127-1128, 1131.
- [10] 佟馨,吴冬,郝克非,等. 微波消解石墨炉原子吸收法测定食用油中铬和镉[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22(2): 100-103.
- [11] 陈峰. 食用油中铅含量的微波消解-石墨炉原子吸收测定法[J]. 职业与健康, 2010, 26(9): 990-991.
- [12] 孙林超. 微波消解-原子吸收光谱法在食用油铅含量测定中的应用[J]. 中国酿造, 2008(22): 89-91.
- [13] 刘小云,刘俊妮,程妍,等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的镍[J]. 疾病预防控制通报, 2015, 30(6): 59-60, 80.
- [14] 何霜,寻知庆,黄少漫,等. 超级微波消解-ICP-MS法快速测定不同基质化妆品中8种重金属元素[J]. 日用化学工业, 2017, 47(10): 593-597.
- [15] 刘小云,刘俊妮,梁琼,等. 超级微波消解-ICP/MS法测定百合干中17种无机元素[J]. 疾病预防控制通报, 2017, 32(2): 84-86.
- [16] 倪张林,汤富彬,屈明华,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽油中的5种重金属元素[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 165-167.
- [17] 郭岚,谢明勇,鄢爱平,等. 电感耦合等离子体发射光谱法用于植物油多元素同步测定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007(11): 2345-2348.
- [18] 王琳琳,林立,陈玉红. ICP-MS法直接进样分析食用油中的铅、砷、锰、镉、铬、铜等元素[J]. 环境化学, 2011, 30(2): 571-573.

欢迎订阅2019年度《中国油脂》

欢迎关注中国油脂微信公众号

扫一扫

