

实验技术与方法

电感耦合等离子体-质谱法测定酱油中12种金属

李敏, 连晓文, 姚敬, 王晶

(广东省疾病预防控制中心, 广州 511430)

摘要:目的 建立快速、准确测定酱油中铝、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锑、铅等12种元素的电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)检测技术。方法 根据酱油高盐分性质,系统分析影响其测定的干扰因素,通过样品基体稀释、选取合适同位素、采用碰撞池 He 模式及内标校正等技术消除干扰,建立准确测定方法。结果 12种元素在0.2 μg/L~1.0 mg/L范围内线性良好,相关系数均达0.999以上,方法检出限为0.001~0.003 mg/L,加标回收率为80%~110%,相对标准偏差<10%。结论 此方法能有效消除干扰,准确、简便、快速,适用于酱油等高盐食品中多种元素的同时测定。

关键词:电感耦合等离子体-质谱法;酱油;金属;干扰因素;高盐食品;食品污染物

中图分类号:R155; R155.5; TQ13; TS264.2 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)04-0344-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.04.010

Determination method of 12 metals in soy sauce by ICP-MS

LI Min, LIAN Xiao-wen, YAO Jing, WANG Jing

(Center for Disease Prevention and Control of Guangdong Province, Guangzhou 511430, China)

Abstract: Objective To establish the rapid and accurate determination method of Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb 12 metals in soy sauce by ICP-MS. **Methods** Combined with the high salinity properties of soy sauce, an accurate determination method was established through means of sample matrix dilution, the appropriate isotope, the He collision cell pattern and internal calibration. **Results** The linear range of 12 metals was 0.2 μg/L-1.0 mg/L, $r > 0.999$, MDL was 0.001-0.003 mg/L, $RSD < 10\%$, recovery rate was 80%-110%. **Conclusion** The ICP-MS method was less interference, accurate, convenient and rapid for determination of metals in soy sauce and other high salt food.

Key words: Inductively coupled plasma mass spectrometry; soy sauce; metals; metal; interference; high salt food; food contaminant

酱油是我国传统的调味品,其主要作用在于赋予食品良好的色、香、味,因此深受国人喜欢,是餐桌不可缺少的一道烹饪材料。近年来,各种强化铁、锌、钙等金属含量的酱油推陈出新,人们更加关注添加的铁、锌、钙等金属含量是否符合人体每日摄入量,以及酱油中其他重金属是否受到原料污染而超标等问题^[1]。因此,建立一个有效、准确地方法测定酱油中多种金属具有很强的实用性^[2-3]。

目前国内测定金属的常用方法中,电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)法以其快速、线性范围宽、精密度高、准确性好、检出限低、多元素同时测定等优点而广泛应用。但ICP-MS技术存在质谱干扰和非质谱干扰,前者主要来自仪器本身的局限性,后者主要来自样品基体的影响。尤其是在进行不同浓

度范围的多元素测定时,待测的低浓度元素受高浓度元素、基体效应、质谱内在干扰影响明显^[4],甚至检测结果出现数量级的差别,准确性大大降低。如何有效解决质谱干扰和非质谱干扰在实际分析中显得尤为重要。

酱油属于高盐食品,除了含有丰富的蛋白质、氨基酸、脂肪等,食盐含量更高达15%~20%^[5],高浓度的钠、钾、钙、镁、氯等可引起严重的电离抑制和多原子离子干扰。因此,酱油是ICP-MS测定公认干扰复杂的基体样品。

本研究用ICP-MS测定酱油中铝、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锑、铅12种元素,系统分析影响其测定的干扰因素,通过样品基体逐级稀释、选取合适同位素、采用碰撞池模式及内标校正等技术,建立高盐样品消除干扰的准确测定方法,结果理想。

1 材料与方法**1.1 仪器与试剂**

电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent);超纯

收稿日期:2014-4-9

基金项目:广东省医学科学技术研究基金(A2012082)

作者简介:李敏 女 副主任技师 研究方向卫生理化检验

E-mail:minmin1125@21cn.com

水处理器(电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega$,美国 Millipore);多量程移液器(德国 Eppendorf)。试验用玻璃器皿均用 30% 硝酸浸泡 24 h,用超纯水冲洗晾干备用。

含 Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Pb 多元素混合标准溶液(10 mg/L),Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 混合内标液(10 mg/L)均购自美国 Agilent,使用前用 1% 硝酸稀释至 0.5 mg/L 待用;硝酸(优级纯,美国 Merck),用超纯水配成 1% 硝酸。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

用 1% 硝酸分别稀释 2.5、10 倍,直接仪器测定。

1.2.2 标准液配备

用 1% 硝酸将混合标准溶液 10 mg/L 稀释成 1.0 mg/L 的标准中间液,0~4 °C 避光保存。使用前吸取适量的标准中间液,用 1% 硝酸分别稀释成 0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 后进样,绘制标准工作曲线。

1.2.3 仪器条件

射频功率 1 500 W,采样深度 8.0 mm,载气流速 0.8 L/min,辅助气流速 0.3 L/min,蠕动泵速 0.1 r/s,提取透镜 1 电压 0 V,提取透镜 2 电压 200 V,偏转透镜 1 电压 -80 V,偏转透镜 2 电压 -8.0 V,反应池进口电压 -30 V,反应池出口电压 -50 V,He 气流速 4.0 L/min。

1.2.4 样品测定

调节 ICP-MS 仪器参数,选用 0.5 mg/L 混合内标液,以 Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 的 VIS 趋势在线内标校正,将标准溶液、1% 硝酸溶液、硝酸空白溶液、样品溶液依次进样。本研究的空白溶液均为 1% 硝酸溶液,用 1% 硝酸溶液作为酱油的稀释介质,稀释 10 倍已大大减少机体干扰,认为近似等于样品空白。不含待测元素的空白酱油样品在日常实验操作中很难找到。

2 结果与分析

2.1 同位素选择

与传统金属测定方法相比,ICP-MS 法最大的优势在于可以进行多元素同时测定,理论上要求选择丰度大、灵敏度高、干扰少的元素同位素为检测同位素。但由于仪器固有的氩气系统造成的 Ar 多分子离子的干扰,大量其他元素共存下造成的多分子离子的干扰,以及相邻元素同位素之间的信号重叠拖尾干扰,所以如何选择干扰少的检测同位素是保证测定准确的关键^[6]。酱油中食盐含量高,且各种添加铁、锌、钙等功能型酱油中离子浓度高,高浓度离子共存下形成的多分子离子,对部分痕量元素干扰非常明显,基体效应突出,见表 1。取酱油样品稀

释 10 倍,在常规模式下测定各元素同位素,结果见表 2。可知,⁶⁴Zn 和⁶⁶Zn、¹¹¹Cd 和¹¹⁴Cd 差异不大,⁵²Cr 和⁵³Cr、⁵⁸Ni 和⁶⁰Ni 差异较大,⁶³Cu 和⁶⁵Cu、⁷⁸Se 和⁸²Se 差异巨大,⁷⁵As 结果可疑^[7]。因此,同位素的选择非常重要,Cr、Ni、Cu、Se、As 等需进一步用碰撞池 He 模式验证。

表 1 部分同位素的干扰

| 同位素 | 干扰 | 同位素 | 干扰 |
|------------------|---|-------------------|---|
| ⁵² Cr | ⁴⁰ Ar ¹² C、 ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H | ⁶⁴ Zn | ²⁴ Mg ⁴⁰ Ar、 ⁴⁰ Ar ²³ Na ¹ H |
| ⁵³ Cr | ⁴⁰ Ar ¹³ C、 ³⁷ Cl ¹⁶ O | ⁷⁸ Se | ³⁸ Ar ⁴⁰ Ar、 ⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ¹ H |
| ⁵⁸ Ni | ²³ Na ³⁵ Cl、 ⁴⁰ Ar ¹⁸ O | ⁸² Se | ¹² C ³⁵ Cl ₂ |
| ⁶⁰ Ni | ²³ Na ³⁷ Cl、 ²⁵ Mg ³⁵ Cl | ¹¹¹ Cd | ⁹⁵ Mo ¹⁶ O |
| ⁶³ Cu | ²³ Na ⁴⁰ Ar、 ⁴⁰ Ca ²³ Na | ¹¹⁴ Cd | ⁹⁸ Mo ¹⁶ O |
| ⁶⁵ Cu | ²⁴ Mg ⁴¹ Ar | ⁷⁵ As | ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl |

表 2 常规模式和 He 模式下各元素同位素的测定结果($\mu\text{g/L}$)
Table 2 Result of isotopes by conventional mode and He mode

| 元素 | 常规模式 | He 模式 | 元素 | 常规模式 | He 模式 |
|------------------|------|-------|-------------------|-------|-------|
| ²⁷ Al | 48.9 | 52.3 | ⁶⁴ Zn | 247 | 263 |
| ⁵² Cr | 20.4 | 2.8 | ⁶⁶ Zn | 260 | 278 |
| ⁵³ Cr | 31.5 | 3.5 | ⁷⁵ As | <0.10 | 0.83 |
| ⁵⁵ Mn | 292 | 315 | ⁷⁸ Se | 12.70 | 0.82 |
| ⁵⁶ Fe | 460 | 440 | ⁸² Se | 1.30 | 0.90 |
| ⁵⁸ Ni | 50.8 | 61.9 | ¹¹¹ Cd | 0.26 | 0.27 |
| ⁶⁰ Ni | 79.9 | 77.2 | ¹¹⁴ Cd | 0.27 | 0.26 |
| ⁶³ Cu | 481 | 3.5 | ¹²¹ Sb | 0.15 | 0.17 |
| ⁶⁵ Cu | 2.9 | 2.5 | ²⁰⁸ Pb | 0.40 | 0.33 |

2.2 检测模式选择

ICP-MS 技术主要有两种检测模式:不带碰撞池或反应池的常规模式,带碰撞池 He 模式或反应池 H₂ 模式。前者在氩气系统及高基体背景下易形成明显的 ArO,ArAr,ArC,ArCl,ArNa 等多分子离子干扰;后者由于引进 He 或 H₂ 反应系统,可通过撞击裂解动能歧视等手段,有效消除多分子离子干扰^[8]。检测模式选择既要保证检测结果的准确性,也要考虑实验室的经济原则和实用性。分别采用常规模式和碰撞池模式对酱油样品进行测定。由表 2 可知,Al、Mn、Fe、Zn、Cd、Sb、Pb 测定结果差别不大,选用同位素²⁷Al、⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、⁶⁶Zn、¹¹¹Cd、¹²¹Sb、²⁰⁸Pb,两种模式均可采用;而 Cr、Ni、Cu、As、Se 结果差别明显,只能选用同位素⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁷⁵As、⁸²Se 在 He 模式下测定。由此可见,同时测定酱油中上述 12 种元素时,建议采用 He 模式,这样才能消除基体干扰,保证结果准确。

2.3 内标校正

ICP-MS 分析中,样品液和标准液在粘度、电离平衡、传输效率等方面存在一定程度的差别,尤其是高基体样品,使被测元素信号受到抑制或增强。本次试验中的标准工作溶液及空白溶液均为 1% 硝酸介质,将酱油样品分别稀释 10、5、2 倍,通过

三通阀在线加入 0.5 mg/L 混合内标液。可知, 10 倍稀释样品内标回收率 60% 左右, 5 倍和 2 倍内标回收率 50% 以下, 见图 1。这表明必须采用内标校正来消除基体干扰。本研究涉及 Al、Pb 等 12 种元素, 涵盖低、中、高质量数元素, 若采用单一内标校正误差大, 宜选用多内标校正。通过预试验, 选取不含 Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 等内标元素的酱油样品为空白样品, 加入内标后测定, 分别选用其 VIS 趋势为在线内标校正。

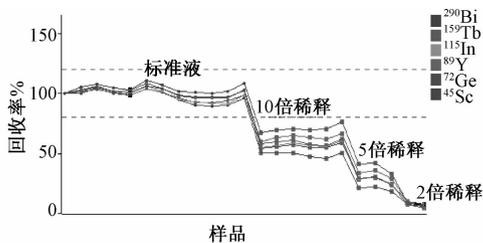


图 1 6 种内标元素回收率

Figure 1 Recovery of 6 internal standard elements

2.4 物理稀释

酱油中含有蛋白质、氨基酸、脂肪等, 食盐含量高达 15%~20%。酱油中高浓度的钠、钾、钙、镁、氯等不仅引起严重的电离抑制和多原子离子干扰, 而且样品中大量溶解性固体沉积在雾化器喷嘴和取样锥孔, 会导致响应信号强度降低, 并对仪器有一定损害。因此, 在保证满足低浓度元素定量下限前提下, 尽可能增大酱油稀释倍数, 使钠、钾、钙、镁等基体效应降低, 并采用较小的进样流速, 控制在 < 0.4 ml/min, 以减少样品溶液中的溶解性固体所造成的信号不稳定。试验中用 1% 硝酸将样品分别稀释 2、5、10 倍后直接仪器测定, 由表 3 可知, 不同稀释倍数测定结果误差在 10% 以内, 结果基本一致。

表 3 酱油样品不同稀释倍数测定结果(mg/L)

Table 3 Result of soy sauce with different dilution

| 元素 | 稀释 10 倍 | 稀释 5 倍 | 稀释 2 倍 |
|----|---------|---------|---------|
| Al | 0.523 | 0.504 | 0.496 |
| Cr | 0.028 | 0.026 | 0.026 |
| Mn | 3.150 | 3.320 | 3.380 |
| Fe | 4.400 | 4.280 | 4.180 |
| Ni | 0.772 | 0.725 | 0.760 |
| Cu | 0.025 | 0.024 | 0.024 |
| Zn | 2.780 | 2.680 | 2.730 |
| As | 0.008 3 | 0.009 1 | 0.008 9 |
| Se | 0.009 0 | 0.008 5 | 0.008 9 |
| Cd | 0.002 6 | 0.002 6 | 0.002 4 |
| Sb | 0.001 7 | 0.001 5 | 0.001 6 |
| Pb | 0.003 3 | 0.003 6 | 0.003 6 |

2.5 标准曲线与方法检出限

配制 0.2 ~ 1 000 μg/L 混合标准曲线, 选取合适

同位素、He 模式、多内标校正进行测定。各元素浓度范围标准曲线相关系数 r 均达 0.999 以上, 线性良好。采用 1% 硝酸空白平行的 3、10 倍标准偏差确定检出限、定量限, 对 1% 硝酸连续进样 11 次, 方法的标准曲线、相关系数、检出限、定量限等见表 4。

表 4 回归方程与检出限

Table 4 Regression equation and the detection limits of the method

| 元素 | 标准曲线 | 相关系数 | 方法检出限 /(mg/L) | 方法定量限 /(mg/L) |
|-------------------|------------------------------------|---------|------------------|------------------|
| ²⁷ Al | $y = 0.0024x + 0.0072$ | 0.999 4 | 0.003 | 0.010 |
| ⁵² Cr | $y = 0.0829x + 0.0042$ | 1.000 0 | 0.002 | 0.006 |
| ⁵⁵ Mn | $y = 0.0504x + 0.1411$ | 0.999 1 | 0.002 | 0.006 |
| ⁵⁶ Fe | $y = 74.1916x + 0.4824$ | 0.999 9 | 0.003 | 0.010 |
| ⁶⁰ Ni | $y = 0.0387x + 0.0308$ | 0.999 2 | 0.001 | 0.003 |
| ⁶⁵ Cu | $y = 0.0550x + 0.0201$ | 1.000 0 | 0.003 | 0.010 |
| ⁶⁶ Zn | $y = 0.0185x + 0.0722$ | 0.999 3 | 0.003 | 0.010 |
| ⁷⁵ As | $y = 0.0070x + 1.5655e^{-1}$ | 0.999 9 | 0.002 | 0.006 |
| ⁸² Se | $y = 1.5442e^{-4}x + 5.0158e^{-5}$ | 0.999 9 | 0.002 | 0.006 |
| ¹¹¹ Cd | $y = 0.0035x + 7.6913e^{-5}$ | 1.000 0 | 0.001 | 0.003 |
| ¹²¹ Sb | $y = 0.0079x + 8.9027e^{-5}$ | 0.999 8 | 0.001 | 0.003 |
| ²⁰⁸ Pb | $y = 0.0317x + 0.0015$ | 0.999 8 | 0.001 | 0.003 |

2.6 精密度与加标回收率

对 1 份酱油样品稀释 10 倍作 6 个平行试验, 计算相对标准偏差, RSD 均 < 10%。选用该酱油样品 3 份做加标回收试验: 1 份不加标, 直接用 1% 硝酸稀释 10 倍测定; 另 2 份依据接近样品本底值原则往样品中分别加入高、低两个浓度的待测元素, 低浓度为接近样品本底, 高浓度为低浓度的 5~10 倍, 用 1% 硝酸稀释 10 倍后再进行测定, 回收率 80%~110%, 结果见表 5。

表 5 方法精密度和回收率

Table 5 Precision and recovery of the method

| 元素 | 平均值 /(μg/L) | RSD /% | 加标量 /(μg/L) | 测定值 /(μg/L) | 回收率 /% |
|----|----------------|-----------|----------------|----------------|-----------|
| Al | 81.5 | 6.5 | 50 | 129 | 95 |
| | | | 200 | 275 | 97 |
| Cr | 4.8 | 3.3 | 10 | 15.2 | 104 |
| | | | 50 | 54.0 | 98 |
| Mn | 246 | 4.6 | 200 | 455 | 105 |
| | | | 500 | 747 | 100 |
| Fe | 640 | 2.7 | 200 | 845 | 103 |
| | | | 500 | 1 131 | 98 |
| Ni | 86.5 | 4.4 | 50 | 129 | 85 |
| | | | 200 | 280 | 97 |
| Cu | 4.8 | 7.0 | 1 | 5.7 | 90 |
| | | | 10 | 15.0 | 102 |
| Zn | 358 | 5.1 | 200 | 566 | 104 |
| | | | 500 | 843 | 97 |
| As | 1.0 | 2.2 | 1 | 1.9 | 90 |
| | | | 10 | 11.1 | 101 |
| Se | 1.1 | 5.1 | 1 | 2.1 | 100 |
| | | | 10 | 11.4 | 103 |
| Cd | 0.37 | 1.8 | 1 | 1.4 | 103 |
| | | | 10 | 10.6 | 102 |
| Sb | 0.19 | 0.7 | 1 | 1.1 | 91 |
| | | | 10 | 10.1 | 99 |
| Pb | 1.5 | 2.7 | 1 | 2.4 | 90 |
| | | | 10 | 10.4 | 89 |

2.7 不同前处理方法的比较

为进一步验证本方法的准确性,挑选3份酱油样品,分别稀释10倍直接测定和微波消解后稀释10倍再测定,测定结果见表6。由结果比较可见,采用上述两种前处理方法,12种元素的测定结果误差基本在10%以内,表明酱油样品稀释后存在的有机物对雾化效率及电离效率影响不大,直接测定方法准确可靠。样品1的铝误差稍大,不排除消解过程带来污染。

表6 酱油样品不同前处理方法测定结果(mg/L)

Table 6 Result of soy sauce with different pretreatment

| 元素 | 样品1 | | 样品2 | | 样品3 | |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 直接稀释 | 微波消解 | 直接稀释 | 微波消解 | 直接稀释 | 微波消解 |
| Al | 1.10 | 1.81 | 0.516 | 0.431 | 0.826 | 0.807 |
| Cr | 0.046 | 0.032 | 0.057 | 0.060 | 0.022 | 0.022 |
| Mn | 6.92 | 7.01 | 2.08 | 1.85 | 4.46 | 4.42 |
| Fe | 11.40 | 11.20 | 5.33 | 5.29 | 6.09 | 6.22 |
| Ni | 1.16 | 1.19 | 0.572 | 0.512 | 0.891 | 0.882 |
| Cu | 0.050 | 0.051 | 0.044 | 0.042 | 0.024 | 0.019 |
| Zn | 2.77 | 2.65 | 3.46 | 3.47 | 3.15 | 3.03 |
| As | 0.0075 | 0.0070 | 0.0042 | 0.0048 | 0.010 | 0.010 |
| Se | 0.015 | 0.012 | 0.0072 | 0.0074 | 0.013 | 0.012 |
| Cd | 0.0023 | 0.0022 | 0.0058 | 0.0057 | 0.0078 | 0.0076 |
| Sb | 0.0015 | 0.0018 | 0.0022 | 0.0028 | 0.0072 | 0.0074 |
| Pb | 0.0051 | 0.0042 | 0.0063 | 0.0067 | 0.012 | 0.014 |

3 小结

本研究建立了直接稀释、ICP-MS测定酱油中12种金属的方法,前处理简便、快速准确,适用于高盐液体食品的金属测定。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部. GB 2717—2003 酱油卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[2] 林立,陈玉红,田艳玲,等. 电感耦合等离子体质谱法直接测定酱油中的铅[J]. 环境化学,2007,26(3):410-412.

[3] 彭荣飞,侯建荣,黄聪. ICP-MS直接测定酱油中Pb和As的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(7):1315-1316.

[4] 彭荣飞,黄聪,卓召模,等. 碰撞池ICP-MS测定近海水中的Cr、As、Se、Cd、Cu、Zn、Hg和Pb[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(12):2529-2531.

[5] 彭寨玉,杜二青,徐淑暖,等. 电感耦合等离子体质谱法直接测定酱油中铅[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(11):2275-2276.

[6] 刘奋,戴京晶,林奕芝,等. ICP-MS测定食品中多种金属元素[J]. 现代预防医学,2002,29(1):43-45.

[7] 蒋励,殷忠. 电感耦合等离子体质谱法测定水中砷的方法改进[J]. 环境卫生学杂志,2013,3(4):369-372.

[8] 荆森,沈阳,沈金灿,等. 应用带八级杆碰撞/反应池(ORS)的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定大洋海水中的微量元素[J]. 环境化学,2004,23(5):600-604.

实验技术与方法

高效液相色谱-柱后光化学衍生-荧光检测法测定强化食品中的叶酸

赵海燕,杨永红,刘泰然,李兵,赵榕

(北京市疾病预防控制中心,北京 100013)

摘要:目的 建立柱后光化学衍生-高效液相色谱法(HPLC)测定强化食品中叶酸的分析方法。方法 采用SunFire C₁₈(4.6 mm×250 mm,5 μm)色谱柱,以乙腈-50 mmol/L磷酸二氢钾溶液(pH=5.0)为流动相梯度洗脱,叶酸在254 nm紫外光照射下进行柱后衍生,荧光检测器检测,激发和发射波长分别为344和428 nm。结果 本方法的线性范围为0.01~2.0 μg/ml,r=0.9999;方法的定性检出限和定量检出限分别为0.01和0.03 μg/g;加标回收率为90.0%~98.0%,RSD均小于5%。结论 本方法简便、快速、准确、重现性好,适用于强化食品中叶酸含量的测定。

关键词:高效液相色谱;柱后光化学衍生;叶酸;强化食品;强化营养素

中图分类号:R155.5;TS201.2 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)04-0347-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.04.011

收稿日期:2013-12-17

作者简介:赵海燕 女 高级工程师 研究方向为食品检验 E-mail:yan_zhaohaiyan@sina.com

通讯作者:赵榕 女 主任技师 研究方向为食品理化 E-mail:Lxyue@yeah.net