

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食用植物油中铅和砷的含量

徐萍萍¹ 刘建彬² 孙文新¹ 陈玉伟¹ 郭海云¹ 郑兰霞¹

(1 山东天元盈康检测评价技术有限公司, 山东 潍坊 261101;

2 潍坊市寒亭区科技信息中心, 山东 潍坊 261101)

摘要 采用改进的微波消解—电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法, 实现了对植物油中铅、砷的定量测定, 弥补了微波消解植物油前处理不彻底的不足。铅、砷浓度在 0~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系($r \geq 0.999$), 相对标准偏差(RSD)为 1.2%~4.9%, 加标回收率为 81.0%~109%, 检出限分别为 1.11 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.90 $\mu\text{g/kg}$, 能满足现有标准的检测要求。

关键词 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 植物油; 铅; 砷

中图分类号: O657.63; TH843 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)01-04

Determination of Lead and Arsenic in Edible Vegetable Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

XU Pingping¹, LIU Jianbin², SUN Wenxin¹, CHEN Yuwei¹, GUO Haiyun¹, ZHENG Lanxia¹

(1. Shandong World Inkon Detection and Evaluation Technology Co., LTD., Weifang, Shandong 261101 China;

2. Weifang Hanting District Science and Technology Information Center, Weifang, Shandong 261101 China)

Abstract The improved microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method was used to quantitatively detect lead and arsenic in vegetable oil, which made up for the insufficiency of vegetable oil preparation by microwave digestion. The lead and arsenic concentrations have a good linear relationship($r \geq 0.999$) in the range of 0—50 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviation (RSD) is 1.2%—4.9% and the recoveries are 81.0%—109%. The limits of detection are 1.11 $\mu\text{g/kg}$ and 0.90 $\mu\text{g/kg}$ respectively, which can meet the testing requirements of the existing standards.

Keywords microwave digestion; ICP-MS; vegetable oil; lead; arsenic

前言

植物油是从油料作物的果实、种子和胚芽中得到油脂的统称。植物油中含有人体所必需的多种营养

元素, 是人类膳食中不可或缺的重要食品^[1]。铅、砷等对人体有害的金属元素广泛存在于自然界中, 油料作物对铅、砷等重金属元素有一定的富集作用, 而这些重金属元素在植物油的生产工艺中并不能被有效

收稿日期: 2018-09-21 修回日期: 2018-12-13

作者简介: 徐萍萍, 男, 工程师, 主要从事食品分析研究。E-mail: gexdp@163.com

本文引用格式: 徐萍萍, 刘建彬, 孙文新, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食用植物油中铅和砷的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 1-4.

XU Pingping, LIU Jianbin, SUN Wenxin, et al. Determination of Lead and Arsenic in Edible Vegetable Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 1-4.

地去除,进入人体累积超过一定限量后便会产生毒害^[2-3],因此,铅、砷等重金属是食品质量安全控制的重点污染物^[4-5],食用植物油卫生标准明确规定了植物油中的总砷和铅的含量不能超过 0.1 mg/kg^[6]。

因为油脂中的成分复杂,干扰因素多^[1],因此前处理一直是个难点,现常采用的微波辅助消解法具有使用时压力低、安全系数高、处理时间短且易于观察的特点,已经发展成为一种主流的前处理方式,但该法存在着对油脂处理不干净的缺点。

20 世纪 80 年代发展起来的 ICP-MS 技术因其具有的高灵敏度、低检出限、良好的精密度和重现性等特点^[7-9],已经成为多元素分析的最佳技术之一,利用 ICP-MS 检测食用植物油中重金属及其形态分析将会是未来发展的重要方向。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);可控温赶酸电热板(北京东航科仪);MiniQ 超纯水系统(密理博中国有限公司);CEM MARS6 微波消解仪(美国 CEM 有限公司);铅单元素标准储备溶液(100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);砷单元素标准溶液(100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(优级纯,65%,上海安谱实验科技股份有限公司);H₂O₂(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司);氢氟酸(优级纯,国药集团有限公司)。

1.2 样品前处理方法

选择相同的样品,使用不同的消解体系和不同的微波消解仪器条件对样品进行前处理。

消解体系为硝酸、双氧水、氢氟酸的不同组合

(详见表 1)。

微波消解仪器条件方法 1 为国标 GB 5 009.268—2016 的规定方法,方法 2 为针对植物油的前处理而改进的方法,两者的区别在于将预消解时间由原来的 5 min 延长为 60 min,详细对比情况见表 2。

表 1 不同消解体系酸用量

Table 1 Acid usage of different digestion systems /mL			
序号	硝酸(HNO ₃)	双氧水(H ₂ O ₂)	氢氟酸(HF)
1	5	0	0
2	5	1	0
3	5	2	0
4	5	0	1
5	5	1	1
6	5	2	1

表 2 方法 1 和方法 2 的微波消解仪器条件

Table 2 Microwave digestion instrument conditions of method 1 and 2			
	步骤	控制温度/℃	升温时间/min 恒温时间/min
方法 1	1	120	5 5
	2	150	5 10
	3	190	5 20
方法 2	1	120	5 60
	2	150	5 10
	3	190	5 20

准确称取样品 0.3 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解内罐中,根据表 1 中不同消解体系酸用量加入所需的酸,加盖放置 1 h,旋紧罐盖,按照表 2 进行消解,冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放在控温电热板上,于 100 ℃加热 30 min,用水定容至 25 mL,混匀备用。

1.3 仪器工作条件

上机检测过程中 ICP-MS 的仪器操作参考条件如表 3。

表 3 ICP-MS 仪器工作条件
Table 3 Instrument working conditions

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率/W	1 500	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量/(L·min ⁻¹)	15	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.80	采样深度/mm	10
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.40	采集模式	跳峰(Spectrum)
氮气流量/(mL·min ⁻¹)	4	检测方式	自动
雾化室温度/℃	2	每峰测定点数	3
样品提升速率/(r·s ⁻¹)	0.3	重复次数	3
元素分析模式	碰撞反应池		

2 结果与讨论

2.1 方法评价

实验过程中使用了不同比例的 HNO₃、HNO₃-H₂O₂、HNO₃-H₂O₂-HF 体系按照 1.2 的参数对样品进行消解,具体结果见表 4。

由表 4 中消解评价可知,其中能消解完全的体系有 2 种,考虑到不同类型植物油的差别以及酸的用量、消解温度、消解时间对消解程度的影响,实验选择 5 mL 硝酸、2 mL 双氧水和 1 mL 氢氟酸为本法的消解体系,且使用方法 2 作为本实验的微波消解仪器条件。

表 4 不同消解模式评价
Table 4 Evaluation of different digestion modes

序号	消解体系酸用量/mL			微波消解 仪器条件	消解液颜色	残渣颜色	消解评价
	硝酸(HNO ₃)	双氧水(H ₂ O ₂)	氢氟酸(HF)				
1	5	0	0	方法 1	黑色浑浊	褐色	不完全
				方法 2	黑色浑浊	褐色	不完全
2	5	1	0	方法 1	黑色浑浊	褐色	不完全
				方法 2	深黄色浑浊	褐色	不完全
3	5	2	0	方法 1	黄色+油珠	浅灰色	不完全
				方法 2	略浑浊	无色	不完全
4	5	0	1	方法 1	灰色+油珠	灰色	不完全
				方法 2	浅黄色	灰色	不完全
5	5	1	1	方法 1	黄色+油珠	灰色	不完全
				方法 2	黄色清亮	无色	完全
6	5	2	1	方法 1	略浑浊	无色	完全
				方法 2	黄色清亮	无色	完全

2.2 线性范围、相关系数

分别吸取 1 mL 铅、砷标准工作液(100 μg/mL)于 100 mL 容量瓶中,用 5%稀硝酸稀释至刻度,摇匀,配制成 1 μg/mL 的铅、砷混合标准使用液,反复稀释,最终配制浓度分别为 0、5、10、15、20、25、50 μg/L 的铅、砷标准系列,按仪器条件进行检测,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素响应信号值为纵坐标,建立线性回归方程,结果见表 5。结果表明,铅、砷两种元素在 0~50 μg/L 的浓度范围内,线性关系良好。

表 5 线性回归方程和相关系数

序号	元素名称	线性回归方程	相关系数(r^2)
1	铅	$Y=41\ 832\ X-446.25$	0.999 4
2	砷	$Y=1\ 407.9\ X-117.61$	0.999 2

2.3 检出限实验

本实验采用 n 次平行测定的标准偏差来确定测定检出限(表 6)。以 $D=t(n-1, 0.99) S$ 作为检出限时,其中:

- D —检出限,μg/kg;
- t —自由度为 $n-1$,置信度为 99%的 t 分布;
- S — n 次平行测定的标准偏差。

结果表明,各组分的检出限(D)能满足 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》对植物油检测的

限量要求(铅≤0.1 mg/kg,砷≤0.1 mg/kg)。

表 6 检出限实验

Table 6 The test of limits of detection /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
项目	砷	铅
测定结果-1	4.98	4.72
测定结果-2	5.28	5.51
测定结果-3	5.01	4.84
测定结果-4	5.48	5.13
测定结果-5	5.52	5.09
测定结果-6	5.28	4.62
测定结果-7	4.92	4.92
平均测定结果	5.21	4.98
标准偏差(S)	0.24	0.30
检出限(D)	0.90	1.11
备注	$t(n-1, 0.99)=t(6, 0.99)=3.707$	

2.4 加标回收和精密度实验

由于目前还没有很好的植物油中铅、砷的国家一级标准物质,因此采用优化好的条件和仪器参数,在市购经检测不含铅、砷的大豆油、花生油、玉米油样品中添加 3 个不同浓度的标准样品,每个添加水平平行测定 6 次,来验证该方法的准确度和精密度,详见表 7。

结果表明,铅、砷的加标回收率为 81.0%~109%,相对标准偏差(RSD)为 1.2%~4.9%,达到重金属污染分析的要求。

表 7 加标回收率和精密度

Table 7 Standardized recovery and precision

序号	标准品	加标量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)		回收率/%		RSD/%	
		铅	砷	铅	砷	铅	砷
1	玉米油	2	2	85.2	79.2	2.2	3.1
		5	5	100	109	4.7	2.4
		10	10	94.3	102	3.2	1.9
2	大豆油	2	2	81.0	87.7	2.8	4.1
		5	5	97.9	95.8	3.2	4.8
		10	10	106	84.5	3.5	1.5
3	花生油	2	2	102	85.6	1.2	4.2
		5	5	105	108	4.1	4.1
		10	10	91.2	99.3	4.9	3.7

3 结语

一个好的前处理方法决定植物油是否被消解完全,关系最终结果是否准确,虽然可以通过增加消解试剂的量来达到最终目的,但过多的消解剂不但可能增加时间成本与能耗,但更可能增加安全风险,因此通过少量添加某一种辅助消解剂,可能会达到令人满意的效果。

本实验通过延长预消解时间和在添加氢氟酸作为辅助消解剂的方式达到了利用微波消解仪完全消解植物油脂的目的,并利用优化后的前处理方法结合 ICP-MS 的方法实现了植物油脂中铅、砷检测方法的建立。

本方法也有一定的缺陷,如过氧化氢受热易分解,加入到样品中时反应剧烈,需敞口放置 10 min 后,再进微波消解仪消解。氢氟酸易导致进样仪器上的玻璃部件的腐蚀。因此在实验过程中需注意对相关事项的处理。

参考文献

[1]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(*Environmental Chemistry*),2011,30(2):571-573.

[2]刘宏伟,谢华林,朱乾华. ICP-MS 法直接测定食用黄油中的重金属元素[J]. 中国粮油学报(*Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*),2014, 29(9):112-114.

[3]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(*Spectroscopy and Spectral Analysis*) 2007, 27(11): 2345-2348.

[4]万秋月. 香蕉皮对重金属离子铅的吸附性能研究[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(4):4-8.

[5]章连香. 食品中重金属元素检测方法研究进展[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2017,7(1):13-18.

[6]国家标准化管理委员会. 食用植物油卫生标准 GB 2716—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[7]陈磊磊,袁锡泰,余长合,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中 5 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2017,7(4):11-15.

[8]吴永盛,徐金龙,庄姜云,等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 8 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2017,7(4):16-20.

[9]刘海霞,马小宁. 电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的铅、镉和总砷[J]. 化学分析计量(*Chemical Analysis and Meterage*),2014,23(4):31-33.