

微波消解-电感耦合等离子体质谱法 测定畜禽肉中的硼和铝

叶嘉荣, 罗晓茵, 郭新东, 冼燕萍, 罗海英, 罗东辉, 吴玉奎

(广州市质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室, 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

摘要: 建立了畜禽肉中硼和铝元素的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定方法。样品用 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 经微波消解后, 用ICP-MS进行分析。以Sc和Li作为内标物质, 补偿了基体效应, 优化仪器参数, 考察了方法的检出限、线性范围、回收率和精密度等。结果表明: 硼和铝在0~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 线性范围内, 线性关系良好, 相关系数均大于0.999, 铝和硼的方法检出限分别为70.5 ng/g 和30.5 ng/g , 相对标准偏差($n=6$)分别为1.35%和2.01%; 在5种不同样品基质(牛肉、猪肝、猪肚、牛百叶、鸡肉)的添加回收试验中, 添加水平为0.3~3.2 $\mu\text{g/g}$ 时, 两种元素的平均回收率为90.5%~107.2%。利用该方法分析鸡肉的国家标准物质, 结果与标准值一致。所建立的方法简单、快速和准确, 适用于检验分析畜禽肉中硼和铝元素。

关键词: 畜禽肉; 硼; 铝; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

文章编号: 1673-9078(2012)8-1084-1087

Determination of Aluminum and Boron in Livestock Products by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YE Jia-rong, LUO Xiao-yin, GUO Xin-dong, XIAN Yan-ping, LUO Hai-ying, LUO Dong-hui, WU Yu-luan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

Abstract: A method was established to determination of Aluminum (Al) and Boron (B) in livestock products by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). After microwave digestion in $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, the samples were determined directly by ICP-MS. The signal drift and matrix effect can be corrected by selecting Sc and Li as internal standard elements and the influence of mass spectral interference can be calibrated by optimizing the instrument conditions, the good linear relationships, recoveries and precisions were obtained. The calibration curves for Al and B were linear in the range of 0~2.0 $\mu\text{g/mL}$ with correlation coefficients more than 0.999. The quantization limit of Al and B of the method were 70.5 ng/g and 30.5 ng/g with RSD of 1.35% and 2.01% ($n=6$), respectively. The mean recoveries of Al and B from five spiked samples (Beef, Pig liver, Pig stomach, beef shutters, Chicken) at the spiking levels of 0.3~3.2 $\mu\text{g/g}$ were ranged from 90.5% to 107.2%. Results showed that the Al and B values detected were in good agreement with the corresponding certified reference values chicken. The proposed method is fast, simple, sensitive and accurate, which can meet the demand for determining Al and B elements in livestock products.

Key words: livestock products; aluminum; boron; microwave digestion; ICP-MS

铝(Al, aluminum)是日常生活中接触广泛的一种化学元素, 人们普遍认为铝与铝盐是不被人体所吸

收稿日期: 2012-04-11

基金项目: 广州市科技计划项目[广州市食品安全检测技术重点实验室([2011]233-34)]

作者简介: 叶嘉荣(1978-), 男, 工程师, 主要从事食品安全方面的研究

通讯作者: 冼燕萍(1975-), 女, 高级工程师, 主要从事食品营养与安全方面的研究

收的, 无急慢性毒性, 随着科技的发展, 铝的潜在毒性引起了人们的重视, 据报道, 铝能对生殖系统、胚胎发育、人体内器官产生毒性作用; 过量的铝还会沉积在类骨质中, 导致软化骨化症^[1]。硼(B, boron)普遍存在于蔬果中, 是维持骨的健康和钙、磷、镁正常代谢所需要的微量元素之一。当硼以硼酸或硼砂的形式随着食品进入人体后, 会引起中毒, 轻者会食欲减退、消化不良, 重者会造成呕吐、腹泻、红斑、循环

系统障碍、休克昏迷等硼砂中毒症状。近年来,时有发现往畜禽肉中添加硼砂,以起到增加肉的弹(韧)性、脆度、保水性等作用,卫生部已将硼砂及硼酸列入非法添加物名单^[2]。因此,建立简便、准确、灵敏的测定方法检测禽肉中硼和铝元素的含量,可以为营养学、医学的研究提供有用的信息。

用于食品中硼和铝元素含量分析的技术主要有火焰原子吸收光谱(FAAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[3~15]。ICP-MS具有灵敏度高、抗干扰能力强、线性范围宽、可同时进行多元素分析等优点,在元素分析领域的应用进展迅速。本文采用微波消解样品,ICP-MS同时测定畜禽肉中硼和铝元素,以鸡肉标准参考物质(GBW10018)考察方法的准确度、精密度,并应用所建立的方法测定了本地市售的22个鲜、冻禽畜肉样品中硼和铝元素的含量,可以为评估畜禽肉中铝和硼元素含量情况提供检测方法和参考数据。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Agilent 7500cx 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Ethos Touch Control 微波消解系统(美国 Milestone 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); B、Al 单元素标准溶液浓度均为 1000 mg/L(国家标准物质研究中心); 质谱调谐液: Li(7)、Co(59)、Y(89)、Ce(140)、Tl(205)浓度均为 0.01 g/L(美国 Agilent 公司); 内标溶液为 Li(6)、Sc(45), 浓度为 0.01 g/L(美国 Agilent 公司); 硝酸(HNO₃, 优级纯); 双氧水(H₂O₂, 30%); 水为 18.2 MΩ 去离子水; 测试样品购于本地超市和菜市场。

本实验用到的容量瓶为塑料容量瓶、微波消解罐为聚四氟乙烯罐,在使用前分别用 20%的硝酸浸泡过夜,再用超纯水彻底冲洗干净后使用。

1.2 仪器工作条件

利用混合质谱调谐液优化电感耦合等离子体质谱仪测定 B 和 Al 的最佳仪器条件,经调谐后的仪器参数设置如表 1 所示。

表1 ICP-MS主要工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率/w	1300	采样锥和截取锥	镍
冷却气流量(LOX)/(L/min)	15	氧化物	< 2%
载气流量(LOX)(L/min)	1.1	双电荷	< 3%
补偿气流量(LOX)/(L/min)	0.5	八极杆反应池模式	氦气
雾化室温度/°C	2	采样深度	7.5 mm

1.3 样品前处理

表2 微波消解条件

Table 2 Conditions of microwave digestion

步骤	功率/W	升温速率/(°C/S)	温度/°C	维持时间/min
1	1600	5	120	3
2	1600	5	150	3
3	1600	5	180	15

将样品洗净(速冻样品需先解冻),取可食部分均质,称取已均质试样 2.0 g(准确至 0.01 mg)于聚四氟乙烯加压溶样罐中,加 5 mL 浓硝酸和 2 mL 30% 的双氧水溶液,轻轻晃动消解罐,使样品完全浸没,然后滴入约 2 mL 高纯水,在设定微波消解参数(见表 2)下消解。试样消化完全后,自然冷却,用高纯水少量多次洗入 50 mL 的塑料容量瓶中,用高纯水定容。同时作空白对照。

1.4 测定

用 1% HNO₃ 将单标溶液配制成混合标准系列溶液,其中 Al 浓度为 0、0.10、0.20、0.50、1.00 μg/mL, B 浓度为 0、0.05、0.40、0.80、1.00、2.00 μg/mL。混合标准系列溶液和样液按表 1 的条件同时进行测定,采用标准曲线法定量,用锂⁶Li 和钪⁴⁵Sc 内标液校正基体干扰和仪器漂移。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的确定

为了快速高效地将各种试样(包括各种畜禽肉和猪肚、牛百叶等内脏)消解完全,本试验使用如表 2 所示的微波消解条件,但是在此条件下,有个别水份较少的样品会出现消解结束后罐内试样溶液过少的现象,从而影响检测结果的准确性,故采用在加入浓硝酸和 H₂O₂ 后,补加 2 mL 水进行消解。经试验,本文前处理条件适用于不同种类的试样,具有较好的适用性。

2.2 仪器工作条件的优化

RF 功率、雾化气流量和采样深度等对信号的响应及对多原子离子、氧化物和双电荷离子的产率都有很大的影响,本法采用 10 ng/mL 的 Li、Co、Y、Ce 和 Tl 调谐液对仪器的各项参数进行自动调谐,将 RF 功率、雾化气流量和采样深度等参数调至最佳化,使许多质谱干扰的程度降低,减少基体干扰,最大程度的满足实验需要。仪器操作条件参数列于表 1。

2.3 干扰的消除

2.3.1 质谱干扰

在 ICP-MS 分析中存在同质异位素、多原子离子、氧化物、双电荷等质谱干扰,如 ²⁷Al 可能会受到 ⁴Fe 产生的双电荷 Fe⁺⁺(m/z 27) 的干扰,本实验采用 EPA-2008

方法推荐的干扰校正公式消除同质异位素, 优化等离子体调谐条件和屏蔽消除干扰消除氧化物等手段消除多原子离子和双电荷等的干扰, 在选择测量的同位素时尽量选择干扰小的同位素(见表3)。

2.3.2 物理干扰

主要由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起, 其结果可以导致检测信号的抑制或增强, 从而影响检测结果的准确性。本实验通过在线加入内标液来消除这些非质谱干扰, 监测和校正测定过程信号短期和长期的漂移, 同时校准测试元素的基体效应(见表3)。

2.4 方法检出限及线性范围

表3 方法的线性关系、检出限和精密度

Table 3 Detection limit, correlation and RSD for Al and B by ICP-MS

元素	m/z	内标元素	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)	相关系数	仪器检出限/(ng/mL)	方法检出限/(ng/g)	RSD/%
Al	27	Sc ⁴⁵	0-1.00	0.9998	2.8	70.5	1.35
B	11	Li ⁶	0-2.00	0.9996	1.2	30.5	2.01

根据畜禽肉样品中Al、B元素的含量情况, 选用合适的元素浓度区间绘制标准曲线, 其线性关系良好, 相关系数均大于0.999。取11次平行测定消化空白液的测量值标准差的3倍(3 σ)所对应的浓度为仪器的检出限, 结合样品前处理稀释倍数和回收率, 计算出方法的检出限; 对同一样品连续测定6次, 计算方法的相对标准偏差(RSD), 试验结果见表3。由表3可知, Al和B的方法检出限分别为70.5 ng/g 和30.5 ng/g , 表明该方法具有较高的灵敏度; Al和B元素的RSD分别为1.35%和2.01%, 表明方法有较高的精密度, 重现性好。

2.5 方法的回收率

取牛肉、猪肝、猪肚、牛百叶、鸡肉5种有一定代表性的畜禽肉样品进行3个添加水平的回收试验, 试验结果见表4。可见, Al和B的平均回收率分别在

92.7%~107.2%、90.5%~104.1%, 表明所建立的方法具有较高的回收率, 准确、可靠, 能满足定性定量分析要求。

表4 样品的加标回收率

Table 4 Recoveries of spiked samples for Al and B in samples by ICP-MS

试样	元素	测定值/($\mu\text{g/g}$)	加标量/($\mu\text{g/g}$)	回收率/%	加标量/($\mu\text{g/g}$)	回收率/%	加标量/($\mu\text{g/g}$)	回收率/%
牛肉	Al	1.00	0.5	96.3	1.0	102.1	2.0	98.4
	B	0.41	0.3	93.2	0.6	93.8	1.2	97.9
猪肝	Al	1.12	0.6	92.7	1.2	95.4	2.4	101.6
	B	0.58	0.3	90.5	0.6	104.1	1.2	97.7
猪肚	Al	0.89	0.5	103.0	1.0	95.4	2.0	97.5
	B	0.52	0.3	98.7	0.6	94.3	1.2	100.9
牛百叶	Al	1.56	0.8	104.4	1.6	100.2	3.2	96.8
	B	0.62	0.3	91.3	0.6	96.7	1.2	94.2
鸡肉	Al	0.92	0.5	107.2	1.0	103.5	2.0	98.6
	B	0.51	0.3	102.7	0.6	97.1	1.2	95.2

2.6 标准物质的分析

为了验证本方法的准确性, 对鸡肉标准物质(GBW10018)进行了测定, 分析结果见表5, 从表5中可以看出测定结果和证书值相符。

表5 鸡肉标准物质(GBW10018)金属元素测定结果

Table 5 The results of Al and B in certified reference material (GBW10018) (n=4)

元素	证书值/($\mu\text{g/g}$)	测定值/($\mu\text{g/g}$)	准确度/%	RSD/%
Al	160 \pm 30	175	109.3	3.7
B	0.76 \pm 0.13	0.69	90.8	2.5

2.7 实际样品的测定

采用本文的实验方法对本地市售的22种鲜、冻畜禽肉进行测定, 结果见表6。结果表明, 所有样品中均含有Al和B元素, Al的含量在0.86 mg/kg ~2.31 mg/kg 之间, B的含量在0.34 mg/kg ~1.21 mg/kg 之间。

表6 22种畜禽肉中Al和B元素的测试结果

Table 6 The detection results of Al and B in 22 fresh & frozen livestock products

元素	样品测定值/(mg/kg)										
	鲜牛肉 1	鲜牛肉 2	鲜鸡肉 1	鲜鸡肉 2	鲜猪肉 1	鲜猪肉 2	鲜猪肝	鲜鸡肉 1	鲜鸡肉 2	冻鸡翅 1	冻鸡翅 2
Al	1.01	0.89	0.88	1.00	1.25	1.03	1.22	1.19	1.06	0.94	0.86
B	1.01	0.58	0.56	0.49	0.52	0.34	0.68	0.57	0.62	0.66	0.51
元素	样品测定值/(mg/kg)										
	冻猪肉 1	冻猪肉 2	冻牛肉 1	冻牛肉 2	冻牛排 1	冻牛排 2	冻猪肚 1	冻牛百叶 1	冻牛百叶 2	冻鸡爪 1	冻鸡爪 2
Al	0.96	0.88	1.08	1.56	1.52	1.06	0.95	2.31	1.24	0.87	0.96
B	1.21	0.85	0.94	0.67	0.42	0.68	0.54	0.67	0.52	0.38	0.64

3 结论

本方法采用微波消解对鲜、冻畜禽肉样品进行前

处理, 可以有效避免采用其它复杂前处理可能带来的污染或损失, 微波消解条件的普适性好; 样液用ICP-MS进行分析, 以混合内标技术消除基体干扰, 方法的检

出限低,精密度优于5%,回收率为90.5%~107.2%,标准参考物质的分析结果均与证书值相符,表明方法准确可靠,适用于各种畜禽肉样品中铝和硼元素的测定。

参考文献

- [1] 杨文友,张玉萍,王汝毅,等.铝害与动植物源性食品安全[J].中国国境卫生检疫杂志,2007,30(5):319-327
- [2] 傅武胜,陆秋艳,吕华东,等.食品中硼及其化合物的风险评估[J].海峡预防医学杂志,2011,17(4):16-18
- [3] 林木宁,铭天青 S-OP-CPB 分光光度法测定食品中铝[J].中国卫生检验杂志,2011,6:1568,1570
- [4] 罗晓茵,叶嘉荣,郭新东,等.电感耦合等离子体质谱法测定果酒中微量元素的含量[J].现代食品科技,2012,28(4)
- [5] 裘立晓,徐奋奋,汪婵娜.食品中铝测定前处理方法比较[J].中国卫生检验杂志,2011,4:842-843
- [6] 邓泽英,李京晶.应用电感耦合等离子体发射光谱法对食品中铝含量测定方法的研究[J].食品科技,2008,33(9):248-250
- [7] 侯建荣,贺小平,彭荣飞,等.电感耦合等离子体质谱测定油条中的铝[J].中国食品卫生杂志,2008,20(2):142-143
- [8] 陈麓.ICP-AES 法测定面制食品中的硼和铝[J].中国卫生检验杂志,2008,18(8):1519-1521
- [9] 孙杰,朱佳,乔玲,等.微波消解-石墨炉原子吸收法测定水产品中铝的研究[J].现代食品科技,2009,25(7):841-843
- [10] Li Z J, Song Q J, Cui Z W, et al. 1-(2,3,4-Trihydroxybenzylideneamino) -8-hydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid as reagent for spectrophotometric determination of boron in plants [J]. Talanta, 2005, 65:1307-1312
- [11] 郭新东,柳华春,罗海英,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定杏鲍菇中 24 种元素[J].现代食品科技, 2012, 28 (3):462-465
- [12] López-García I, Viñas P, Romero-Romero R, et al. Preconcentration and determination of boron in milk, infant formula, and honey samples by solid phase extraction-electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64 (2):179-183
- [13] Abdolmohammad-Zadeh H, Sadeghi G H. Combination of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction with stopped-flow spectrofluorometry for the pre-concentration and determination of aluminum in natural waters, fruit juice and food samples [J]. Talanta, 2010, 81(3): 778-785
- [14] Tontrong S, Khonyoung S, Jakmunee J. Flow injection spectrophotometry using natural reagent from *Morinda citrifolia* root for determination of aluminium in tea [J]. Food Chemistry, 2012, 132(1): 624-629
- [15] 任婷,赵丽娇,钟儒刚.高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定面制食品中的铝[J].光谱学与光谱分析,2011, 31(12):3388-3391