

ICP-MS 法测定食品级二甲基硅油中的 As、Cd、Hg、Pb 毒理性元素

聂西度¹, 符靛²

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南衡阳 421002) (2. 长江师范学院化学化工学院, 重庆涪陵 408100)

摘要: 建立了直接稀释-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定食品级二甲基硅油中 As、Cd、Hg、Pb 毒理性元素。样品用煤油稀释, 使用 ICP-MS 法直接进样测定, 通过在等离子体中引入氧气, 避免样品溶液中高浓度碳冷凝沉积在质谱锥接口和离子透镜上导致分析元素灵敏度的降低的现象, 应用碰撞/反应池校正多原子离子对 As 元素的质谱干扰, 采用基体匹配方法消除基体干扰, 在样品溶液和标准溶液中加入 Au 溶液校正 Hg 元素的记忆效应。As、Cd、Hg、Pb 元素的检出限分别为 0.58、0.16、0.87、0.12 ng/L, 线性相关系数均在 0.9999 以上, 方法的回收率为 93.25%~102.70% 之间, 相对标准偏差小于 4.61%, 实际样品分析均检出了 4 个毒理性元素, 但含量极低, 不会对人体构成危害。该方法简便、快速、准确, 可以用来进行食品级二甲基硅油的质量控制和安全评价。

关键词: 二甲基硅油; 煤油; 毒理性元素; 电感耦合等离子体质谱; 碰撞/反应池

文章篇号: 1673-9078(2014)6-229-232

Determination of the Toxic Elements As, Cd, Hg and Pb in Food Grade Dimethicone by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

NIE Xi-du¹, FU Liang²

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

Abstract: A method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established to determine As, Cd, Hg and Pb toxic elements in dimethicone after diluted by kerosene. The condensation and deposition of high concentrations of carbon in mass cone interface and ion lens, which will decrease the sensitivity of element analysis, can be avoided effectively by introducing O₂ to plasma. The mass spectral interferences of polyatomic ions to As element were corrected by collision reaction cell and the matrix matching method was used to eliminate matrix interference. On the other hand, the memory effect of Hg was corrected by the addition of Au in sample solution and standard solution. The detection limit of As, Cd, Hg and Pb was 0.58, 0.16, 0.87, 0.12 ng/L, respectively, with a correlation coefficient higher than 0.9999. The recovery rate was 93.25%~102.70%, with a relative standard deviation less than 4.61%. These four toxic elements were all detected in practical analysis, and their content was very low, which had no harm to human body. The method can be applied for the quality control and safety evaluation of food grade dimethicone.

Key words: dimethicone; kerosene; toxic elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; collision reaction cell

在食品生产过程中, 可能与食品发生接触的部分都需要使用食品级润滑油。食品级二甲基硅油是食品级润滑油的一种新型高分子合成材料, 又称甲基硅油, 具有特殊的滑爽性、柔软性、憎水性, 良好的化学稳

收稿日期: 2014-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (21271187); 重庆市自然科学基金 (cstc2013jcyjA10088); 长江师范学院青年科研项目 (2013XJQN006); 湖南省科技计划项目 (2013FJ3093); 湖南省重点学科建设项目资助

作者简介: 聂西度 (1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事质谱分析方法的研

究与应用

通讯作者: 符靛 (1987-), 女, 博士, 主要从事质谱分析化学的研究与应用

定性、优异的电绝缘性和耐热性。二甲基硅油本身是一种无味无毒无腐蚀、具有生理惰性的透明液体, 由于在生产过程中受原料来源、生产工艺和生产环境的影响, 二甲基硅油中不可避免地会混入杂质元素, 其中毒理性杂质元素含量虽低但却严重威胁着人们的身心健康, 因此, 为确保食品的卫生安全, 各国药典对食品级二甲基硅油的要求非常严格, 不仅要满足机械的润滑, 而且不能污染产品, 对食品安全造成影响, 并对其毒理性元素的含量进行了限量规定。

食品级二甲基硅油中毒理性元素的含量极低, 样品预处理和分析方法的选择显得尤为重要。作为一种

含硅有机化合物,其样品的预处理方法主要采用高温灰化法或湿化微波消解法,在处理过程中为防止待测元素存在于硅晶格中,两种预处理方法均需使用多种消解试剂,带入的样品空白值大,高温过程中存在丢失待测元素的风险,影响了分析结果的准确性^[1-3]。采用样品稀释法处理二甲基硅油需选用合适的有机溶剂为稀释剂,而痕量元素的分析主要采用具有极低检出限的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[4-6],高浓度有机碳的直接进样在质谱分析中会冷凝沉积在质谱锥接口和离子透镜上,从而导致分析元素灵敏度的降低,因此,采用直接稀释进样法,利用ICP-MS准确分析含硅有机物中的痕量元素具有较大的挑战性。目前,有关二甲基硅油中无机元素的分析研究尚未见文献报道,本文首次采用煤油稀释二甲基硅油,利用带碰撞/反应池(CRC)技术的ICP-MS法测定了其中的As、Cd、Hg、Pb等4个毒理性元素,为了解食品级二甲基硅油中毒理性元素的含量、正确评价其安全性进行基础研究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1000 $\mu\text{g/g}$ 的As、Cd、Hg、Pb、Si、Au有机金属标准溶液,美国Spex Certiprep公司,根据实验的要求用煤油配制不同浓度的混合标准溶液;煤油为优级纯。

1.2 仪器和设备

7500cx 电感耦合等离子体质谱仪,美国Agilent公司。优化后质谱仪工作参数为:功率1500 W,等离子气流量14.5 L/min,辅助气流速0.95 L/min,氦气流量5.2 mL/min,氧气流速(氦气中混入20%)0.2 mL/min,采样深度8.2 mm,重复采样3次,分析同位素⁷⁵As、¹¹¹Cd、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb。

1.3 实验方法

称取约0.5 g食品级二甲基硅油于200 mL容量瓶中,加入煤油稀释定容后直接上机测定,同时做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 元素分析信号的稳定性

采用煤油稀释二甲基硅油,样品稀释液中富含大量有机物,样品长时间进样时,有机质中的高浓度碳易冷凝沉积在质谱锥接口和离子透镜上,降低元素的

传送速率,影响元素的电离效率,从而导致元素灵敏度的降低,对于难电离元素的影响更为突出。本实验通过在等离子体中加入氧气以消除高碳沉积带来的影响,研究了加氧气前后各待测元素60 min内质谱归一化信号的稳定情况,图1a表明,在通入氧气以前,四个待测元素的归一化信号值均随着分析时间的加大而逐渐变小,其中难电离元素As、Hg的漂移程度更为显著,说明采用直接稀释法进样,大量有机试剂的存在对待测元素分析信号的稳定性影响严重。图1b所示为等离子体中混入20%氧气后元素的归一化信号随时间的变化情况,可以看出,四个元素的归一化信号值在 1 ± 0.05 范围内波动,氧气的加入有效地校正了高浓度碳所产生的影响,稳定了元素的质谱分析信号。

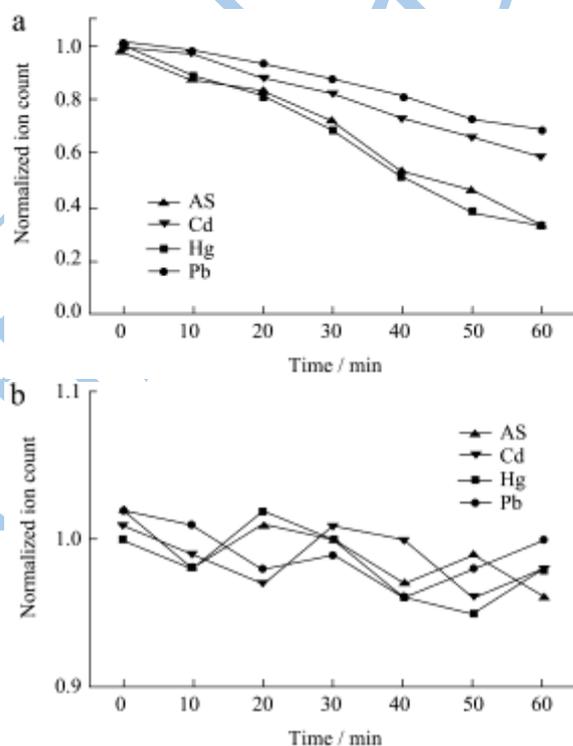


图1 氧对待测元素的影响(a)无氧气;(b)20%氧气

Fig.1 Effects of oxygen gas concentration on analyte: (a) without O₂; (b) 20% O₂

2.2 干扰及消除

四个待测元素中,Cd、Hg、Pb为重质量元素,干扰小,通过仪器的优化校正,在普通模式(无气模式)下即可准确测定,而As为中质量元素,并且只有一个同位素,在质谱分析过程中受到的干扰严重,主要表现为多原子离子⁴⁰Ar³⁵Cl、⁴⁰Ca³⁵Cl对⁷⁵As的干扰,有关As元素的质谱干扰及消除已有大量文献报道^[7-10]。本文选用氦碰撞模式在碰撞/反应池中通过能量甄别去除干扰离子,通过调整氦气的流速以获得最佳消除干扰的效果。图2表明,随着氦气流速的加大,

试剂空白和 As 标准溶液的信号强度均不同程度地下降, 当氦气流速达到 5.2 mL/min 时, 背景信号降低到较小并呈稳定变化趋势, 而 As 标准溶液的信号仍处于逐渐变小的趋势, 因此, 本文选择氦气流速为 5.2 mL/min 时获得了最优信背比。

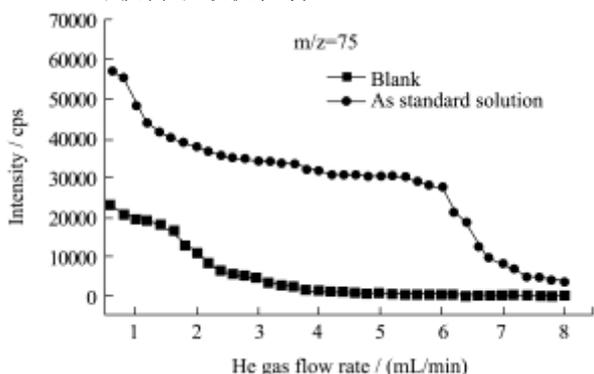


图2 氦气流速对 100 µg/L ⁷⁵As 标准溶液和空白溶液离子信号的影响

Fig.2 Effect of He gas flow rate on the ion signals for analytical element (100 µg/L) and the blank.

质谱分析过程中未电离的基体 Si 同样会沉积在采样锥、截取锥、透镜上, 严重时堵塞锥孔。分别考察了基体 Si 浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 g/L 对四个待测元素回收率的影响, 结果见图 3。随着 Si 浓度的增大, 所有待测元素的回收率逐渐降低。当 Si 浓度达到 5.0% 时, 4 个待测元素的回收率低于 80%, 表明 Si 沉积严重, 需进行基体分离或氢氟酸挥硅处理以降低样品溶液中的 Si 浓度。本实验样品溶液中 Si 浓度约为 1.1 g/L, 采用基体匹配法消除了基体干扰。

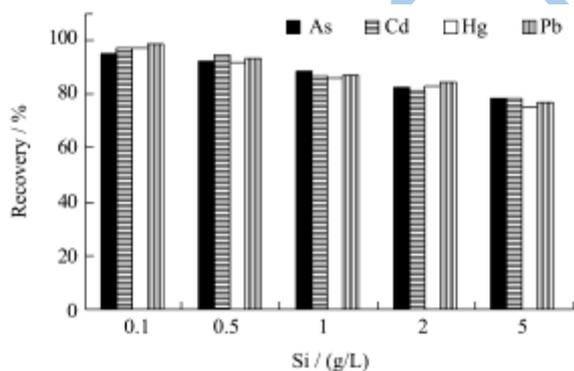


图3 基体硅对待测元素的影响

Fig.3 Effects of matrix Si concentration on analyte.

待测元素 Hg 吸附能力强, 在质谱分析过程中易形成记忆效应, 特别是样品溶液中 Hg 的浓度较高 (>10 µg/L) 时, 其吸附特性更为显著^[11], 实验选择在样品溶液和标准溶液中加入 400 µg/L 的 Au 溶液, 使 Au 与 Hg 形成稳定的汞合金消除了 Hg 的记忆效应。

2.3 灵敏度与检出限

采用二甲基硅油加煤油为本底, 配制成系列混合标准溶液系列, 建立标准曲线, 结果表明, 各待测元素在 0~100.00 µg/L 内线性关系良好, 线性相关系数不小于 0.9999。取标准空白溶液上机平行测定 11 次, 以空白值的 3 倍标准偏差计算各待测元素的检出限, 并考察了方法的灵敏度 (CPS) 取 1 µg/L 标准溶液上机测定所得强度), 结果见表 1。各待测元素的检出限为 0.12~0.87 ng/L, 完全满足测定要求。

表1 标准曲线、灵敏度与检出限

Table 1 Standard curve, sensitivity and the detection limits

元素	范围 / (µg/L)	线性方程	线性相关度	灵敏度	检出限
As	0~100.0	$y=6.31 \times 10^{-3}x-7.15 \times 10^{-5}$	1	4186	0.58
C	0~100.0	$y=1.84 \times 10^{-2}x-2.11 \times 10^{-4}$	0.999	7502	0.16
H	0~100.0	$y=2.92 \times 10^{-2}x+5.32 \times 10^{-3}$	1	1289	0.87
Pb	0~100.0	$y=3.62 \times 10^{-3}x-1.98 \times 10^{-4}$	0.999	3167	0.12

2.4 加标回收率和精密度

取一个二甲基硅油样品重复测定 6 次, 通过加入三个水平标准溶液来计算其回收率和相对标准偏差考察方法的准确度和精密度, 结果见表 2, 方法的加标回收率在 93.25%~102.70% 之间, RSD 为 2.33%~4.60%, 方法具准确度高, 精密度高。

表2 准确度与精密度

Table 2 Accuracy and precision of the method

元素	测定值 / (µg/L)	回收率 / %	平均回收率 / %	RSD / %
As	4.85	97	99.17	3.26
	10.38	103.8		
	19.31	96.55		
Cd	5.23	104.6	102.7	3.59
	10.53	105.3		
	19.64	98.2		
Hg	4.61	92.2	93.25	2.33
	9.56	95.6		
	18.39	91.95		
Pb	4.72	94.4	97.47	4.6
	10.23	102.3		
	19.14	95.7		

2.5 样品分析

按上述方法和所列步骤分别测定 4 个食品级二甲基硅油样品 (样品 A、B、C、D), 每种样品平行测定 6 次, 结果见表 3。所有样品中均检出了 4 个毒性元素, 遵照 2010 版中国药典及美国药典 (USP28/

NF23) 标准来衡量, 4 个食品级二甲基硅油中毒理性元素 As、Cd、Hg、Pb 的含量远低于标准限量浓度。

表 3 样品分析结果

元素	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D
As	13.73	52.68	30.25	16.41
Cd	8.45	19.27	21.03	11.5
Hg	6.31	9.22	7.36	2.53
Pb	48.6	32.9	28.72	15.05

3 结论

采用 ICP-MS 法测定了食品级二甲基硅油中的 4 个毒性元素, 样品用煤油简单稀释后即可进样分析, 通过在等离子体中引入氧气, 可有效避免样品溶液中高浓度碳冷凝在质谱锥接口和离子透镜上沉积而导致分析元素灵敏度降低的现象, 应用 CRC 技术校正了多原子离子质谱干扰, 采用基体匹配法消除了基体干扰。方法简单快速, 结果准确, 为食品级二甲基硅油中毒理性元素的分析提供了一种新方法。

参考文献

- [1] Antes F G, Duarte F A, Mesko M F, et al. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion [J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 364-369
- [2] 谢华林, 聂西度, 周学忠. 食品级 SiO₂ 中有害元素的发射光谱分析[J]. *食品工业*, 2012, 33(7): 134-137
XIE Hua-lin, NIE Xi-du, ZHOU Xue-zhong. Quantification of trace amounts of harmful elements in food additives SiO₂ by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *The Food Industry*, 2012, 33(7): 134-137
- [3] 田俊, 陈红雨, 李核. 多晶硅中硼含量的密闭消解-ICP-AES 法测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9): 962-965
TIAN Jun, CHEN Hong-yu, LI He. Determination of boron in polycrystalline silicon by closed vessel leaching digestion coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(9): 962-965
- [4] 洪波, 王冬武, 伍远安, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定背瘤丽蚌和鳙鱼体内 8 种微量元素[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(5): 1163-1165
HONG Bo, WANG Dong-wu, WU Yuan-an, et al. ICP-MS determination of 8 kinds of trace element in mussel and bighead tissue [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(5): 1163-1165
- [5] Pereira J S F, Picoloto R S, Pereira L S F, et al. High-efficiency microwave-assisted digestion combined to in situ ultraviolet radiation for the determination of rare earth elements by ultrasonic nebulization ICPMS in crude oils [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(22): 11034-11040
- [6] Mulle A L H, Muller C C, Lyra F, et al. Determination of toxic elements in nuts by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave-induced combustion [J]. *Food Analytical Methods*, 2013, 6(1): 258-264
- [7] Nixon D E, Neubauer K R, Eckdahl S J, et al. Comparison of tunable bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry with conventional inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of heavy metals in whole blood and urine [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(9): 1377-1387
- [8] McShane W J, Pappas R S, Paschal D. Analysis of total arsenic, total selenium and total chromium in urine by inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(6): 630-635
- [9] Pick D, Leiterer M, Einax J W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95(2): 315-319
- [10] Tsai C Y, Jiang S J. Microwave-assisted extraction and ion chromatography dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation analysis of arsenic and selenium in cereals [J]. *Analytical Science*, 2011, 27(3): 271-276
- [11] 聂西度. 碰撞/反应池-电感耦合等离子体质谱在食品分析中的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013
NIE Xi-du. Research on collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of food samples [D]. Changsha: Central South University, 2013