

八极杆碰撞/反应池-ICP-MS法测定食品稳定剂 CMC-Na中的重金属元素

符 靛

(长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

摘要: 采用微波消解-八极杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定食品稳定剂羧甲基纤维素钠(CMC-Na)中Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Sb、Hg、Pb十种重金属元素的含量。样品用硝酸-双氧水分解后, 试液直接用ICP-MS法进行测定。应用ORS技术, 有效消除多原子离子对待测元素的干扰, 选用Sc、Y、In、Bi等元素作内标混合液校正基体效应和信号漂移, 确定实验的最佳测定条件。结果表明, 该方法对10种待测元素的检出限在0.003~0.043 $\mu\text{g/L}$ 之间, 相对标准偏差均小于3.06%。该方法简便、快速、准确, 可以用于食品稳定剂CMC-Na的质量控制和安全评价。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 八极杆碰撞/反应池; 食品稳定剂; 羧甲基纤维素钠; 重金属元素

Determination of Heavy Metal Elements in Carboxymethyl Cellulose Sodium as a Food Stabilizer by Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry with Octopole Reaction System

FU Liang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: An analytical method was established for the determination of 10 heavy metal elements including Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Sb, Hg and Pb in carboxymethyl cellulose sodium as a food stabilizer using microwave digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with octopole reaction system (ORS). Samples were digested with HNO_3 and H_2O_2 followed by dilution with ultrapure water. Then, 10 elements in the solution were analyzed directly by ICP-MS. ORS was successfully applied to eliminate interferences from polyatomic ions. Sc, Y, In and Bi as internal standard elements were used to compensate matrix effect and signal drift. The optimal conditions for the determination were evaluated. Under the optimal conditions, the detection limits of 10 elements were in the range of 0.003–0.043 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation (RSD) was less than 3.06%, showing the established method to be precise. The presented method is applicable for quality control and safety evaluation of CMC-Na as a food stabilizer.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); octopole reaction system (ORS); food stabilizer; carboxymethyl cellulose sodium; heavy metal elements

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)10-0268-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201310059

羧甲基纤维素钠(CMC-Na), 是由天然纤维素与苛性碱及一氯醋酸反应后制得的阴离子型高分子化合物, 它易于分散在水中呈黏性, 具有增稠、乳化、分散性能, 在食品应用中不仅是良好的乳化稳定剂、增稠剂, 而且具有优异的冻结、融化稳定性, 并能提高产品的风味, 延长贮藏时间, 广泛应用于多种固液体饮料、面食、冷饮、罐头、糖果、糕点及各类速食方便食品中。由于CMC-Na 属阴离子型纤维素, 易与重金属离子发生吸附聚集在一起, 因此其食用安全问题受到人们的广泛关注^[1]。

目前, CMC-Na中无机元素的测定主要采用GB 1904—2005《食品添加剂羧甲基纤维素钠》中所采用的分光法和比色法^[2], 也有文献采用传统的原子荧光光谱法和原子吸收光谱法^[3-4], 这些方法存在操作繁琐、灵敏度低、分析周期较长、检测限高等缺点, 很难满足CMC-Na中低含量重金属元素的分析要求。建立在四极杆基础上的传统电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法具有灵敏度高、线性范围宽、干扰小、检测限低、样品前处理方法简单等优

收稿日期: 2012-01-29

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(cstc2011jjA0780)

作者简介: 符靛(1987—), 女, 助教, 硕士, 研究方向为质谱分析方法及其应用。E-mail: fuliang@vip.163.com

点,应用十分广泛^[5-9]。配置八极杆碰撞/反应池(octopole reaction system, ORS)系统的ICP-MS通过气体的碰撞反应,有效地减少了由于等离子气、空气、水、试剂以及复杂基体所产生的多原子离子干扰,达到改善信噪比的目的,是目前消除四极杆质谱仪多原子离子干扰的最先进技术,已被大量应用于各种复杂样品的分析中^[10-16]。本实验建立ORS-ICP-MS法同时测定食品稳定剂CMC-Na中Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Sb、Hg、Pb十种重金属元素的分析方法,旨在为CMC-Na的质量控制和安全评价提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Sb、Hg、Pb(单元素标准溶液,1000 $\mu\text{g/mL}$)、Sc、Y、In、Bi混合溶液(内标溶液,1000 $\mu\text{g/mL}$) 国家标准物质研究中心。

混合元素标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):利用体积分数为5%的 HNO_3 溶液为介质,采用逐级稀释的办法将10种单元素标准溶液配制成待测元素混合标准溶液。

HNO_3 、 H_2O_2 (优级纯),所有器皿均用20% HNO_3 浸泡6~8h后,用超纯水(电阻率 $\geq 18.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)冲洗3次,备用。

7500c电感耦合等离子体质谱仪(配有八极杆碰撞/反应池、屏蔽炬和超微量雾化器) 美国安捷伦公司; Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司; MARS-X微波消解系统 美国CEM公司。

1.2 方 法

1.2.1 样品处理

准确称取0.5000g样品于消解罐内衬内,加入 HNO_3 4mL、 H_2O_2 1mL,在消解罐上加上防爆膜旋紧顶盖放入微波炉内,将消解罐置于微波消解炉内的托盘上。按照密闭微波消解系统操作手册设定条件进行消解,消解完成后取出冷却,打开罐盖,将样品液放置通风橱内静置抽风,直至清澈,然后用5% HNO_3 转移至50mL容量瓶中,定容待测,同时做试剂空白。

1.2.2 内标元素的引入

内标元素的引入采用双蠕动泵进样体系,将内标溶液与空白、标准、样品溶液分别选用不同内径的泵管以相同的泵速导入质谱仪中,并在进入雾化器前进行混合,从而减少大量溶液的配制工作,内标溶液在整个测试过程中保持恒定。

1.2.3 质谱仪工作参数

高频功率:1.40kW;等离子气流量:14.5L/min;载气流速:1.10L/min;He流量:5.0mL/min; H_2 流量:5.0mL/min;样品提升量:0.1mL/min;采样深度:9.0mm;采样镍锥体:孔板直径1.0mm;截取镍锥体:孔

板直径0.4mm;积分时间:3s;重复采样次数:3;离子径:软提取模式。

1.2.4 待测元素的分析同位素及其丰度

^{52}Cr (83.79%)、 ^{55}Mn (100%)、 ^{59}Co (100%)、 ^{60}Ni (26.10%)、 ^{63}Cu (69.17%)、 ^{75}As (100%)、 ^{112}Cd (24.13%)、 ^{121}Sb (57.30%)、 ^{202}Hg (29.80%)、 ^{208}Pb (52.4%)。

2 结果与分析

2.1 样品前处理

CMC-Na易于分散在水中成透明胶状溶液,常用的样品前处理方法主要有湿法消解和高温干灰化法,传统的湿法消解过程复杂繁琐,试剂消耗量大,样品的消解时间长,空白值偏高;而高温干灰化法则易造成样品中挥发元素的损失,均导致测定结果偏低。本实验采用密闭微波消解技术处理样品,具有消解迅速、试剂用量少、空白值低等优点。

样品的消解所引入的元素会形成多原子离子质谱干扰,严重影响检测结果,本实验选择 HNO_3 - H_2O_2 混合酸进行消解, HNO_3 中的N与ICP中Ar等成分易形成多原子离子,但由于N的电离度比较小,干扰相对于其他酸要小得多,通过扣除试剂空白可以消除影响, H_2O_2 含有的O和H在本底中大量存在,不影响测定。

2.2 内标元素的选择

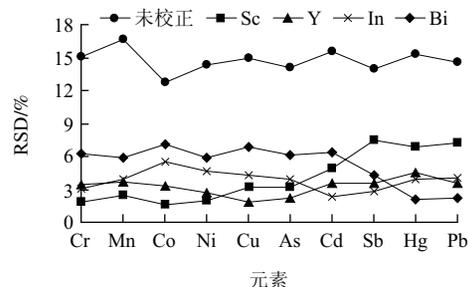


图1 测定CMC-Na中重金属元素内标元素的校正作用

Fig.1 Correction of internal standards on the determination of heavy metal elements in CMC-Na

CMC-Na中含有大量的钠离子,在质谱分析过程中会影响分析信号的稳定,直接影响测定结果的准确性。加入内标元素不仅能显著改善精密度,而且还能补偿待测元素随基体质量浓度倍增的干扰,但在测定元素较多时,由于部分元素无法找到合适的内标元素而使基体效应得不到校正,本实验选用多内标元素Sc、Y、In、Bi对进行校正,结果见图1。在测定过程中内标元素Sc对Cr、Mn、Co、Ni, Y对Cu、As, In对Cd、Sb, Bi对Hg、Pb分别起到了稳定作用。

2.3 质谱干扰和ORS模式的选择

质谱干扰主要来源于多原子或加合物离子重叠所产生的干扰,消除质谱干扰可采用高分辨率质谱技术、冷等离子体技术、屏蔽炬技术、碰撞/反应池技术和数学校正法等,碰撞/反应池技术是目前消除质谱干扰最有效的方法。本实验仪器配置了碰撞模式和动能歧视(kinetic energy discrimination, KED)结合的模式,往往只使用一组碰撞/反应池条件就能消除大多数的多原子干扰,但对于无干扰元素,任何一种碰撞/反应模式的质谱工作模式与无气模式相比较,由于低质量元素分析离子和气体分子发生碰撞,在降低背景信号的同时也有可能导致信噪比变差。为寻求最佳的质谱干扰消除模式,本实验在八极杆池内分别采用无气、氢气、氦气模式,考察待测元素背景等效浓度的变化情况并结合高效的屏蔽炬技术限制强质谱峰在低质量端的拖尾现象,达到消除干扰的目的。

表1 质谱干扰和测试模式选择

Table 1 Mass interferences and selection of test modes

同位素	质谱干扰	测试模式
⁵² Cr	ArC, ClOH, ArO, ArN, ArNH	氢反应模式
⁵⁵ Mn	ArNH, KO, ArO, ArNH, ClOH	氢反应模式
⁵⁹ Co	ArNa, ArOH, CaOH, CaO	氦碰撞模式
⁶⁰ Ni	NaCl, CaO	氦碰撞模式
⁶³ Cu	NaAr, ArAl, TiO, TiOH, PO ₂	氦碰撞模式
⁷⁵ As	ArCl, NiO, CaO ₂	氦碰撞模式
¹¹² Cd	MoO, MoOH, ZrO, ZrOH, MoN	无气体模式
¹²¹ Sb	ArBr, CdNH ₃	氢反应模式
²⁰² Hg	WO	无气体模式
²⁰⁸ Pb	OsO	无气体模式

由表1可以看出,在无气体模式中,质谱很复杂,除待测同位素¹¹²Cd、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb外,其他待测同位素都存在一些干扰,主要质谱干扰表现为多原子离子⁴⁰Ar¹²C、³⁵Cl¹⁶OH、³⁶Ar¹⁶O、³⁸Ar¹⁴N对⁵²Cr的干扰,⁴⁰Ar¹⁴N¹H、³⁹K¹⁶O对⁵⁵Mn的干扰,³⁶Ar²³Na对⁵⁹Co的干扰,²³Na³⁷Cl对⁶⁰Ni的干扰,⁴⁰Ar²³Na对⁶³Cu的干扰,⁴⁰Ar³⁵Cl对⁷⁵As的干扰,⁴⁰Ar⁸¹Br、¹¹⁶Cd¹⁴N¹H对¹²¹Sb的干扰。应用氢反应模式,可减少多原子离子对待测同位素⁵²Cr、⁵⁵Mn、¹²¹Sb的质谱干扰;应用氦碰撞模式,可减少干扰离子对待测同位素⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁷⁵As的干扰;同位素¹¹²Cd、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb采用无气体模式。

2.4 工作曲线与检出限

用5% HNO₃介质配制不同质量浓度的混合标准溶液系列,采用ICP-MS法进行测定,并对各待测元素与内标计数值的比值与各元素质量浓度进行线性回归分析。配制含有5% HNO₃的基质空白液,在优化的实验条件下,重复测定试剂空白溶液11次,计算标准偏差,其测量结果标准偏差3倍所计算的质量浓度值即为检出限,各待测元素的检出限如表2所示。

由表2可知,各待测元素线性关系良好,R²均不低于0.9995。对10种元素的检出限均在0.003~0.043μg/L之间。

表2 标准曲线相关参数及检出限

Table 2 Parameters of standard curve and detection limits

元素	线性范围/(μg/L)	线性回归方程	R ²	检出限/(μg/L)
Cr	0.0~500.0	y=1.336×10 ⁻³ x-5.358×10 ⁻³	0.9999	0.022
Mn	0.0~500.0	y=2.374×10 ⁻³ x+5.697×10 ⁻³	1.0000	0.018
Co	0.0~500.0	y=8.288×10 ⁻⁴ x+2.913×10 ⁻⁴	0.9999	0.003
Ni	0.0~500.0	y=1.915×10 ⁻³ x-9.620×10 ⁻⁵	1.0000	0.015
Cu	0.0~500.0	y=5.498×10 ⁻³ x+7.196×10 ⁻³	0.9999	0.043
As	0.0~500.0	y=3.734×10 ⁻⁴ x-4.148×10 ⁻³	0.9997	0.017
Cd	0.0~500.0	y=3.985×10 ⁻³ x+8.983×10 ⁻⁵	0.9996	0.006
Sb	0.0~500.0	y=6.310×10 ⁻³ x-1.368×10 ⁻³	0.9999	0.029
Hg	0.0~500.0	y=3.736×10 ⁻³ x+2.653×10 ⁻³	0.9995	0.022
Pb	0.0~500.0	y=2.984×10 ⁻³ x-5.364×10 ⁻³	0.9996	0.003

2.5 方法的准确度和精密度

按照本实验选定的分析步骤和仪器最佳工作条件,采用ORS-ICP-MS对国家一级标准物质茶叶(GBW 08505)样品平行测定11次,结果如表3所示。

表3 标准物质分析结果

Table 3 Analytical results of standard material (GBW 08505)

元素	测定值/(μg/g)	标准值/(μg/g)	相对标准偏差/%	元素	测定值/(μg/g)	标准值/(μg/g)	相对标准偏差/%
Cr	0.78	0.8	1.22	As	0.181	0.191±0.027	2.61
Mn	749	766±28	2.05	Cd	0.035	0.032±0.005	1.49
Co	0.22	0.2	2.71	Sb	0.039	0.037±0.003	3.05
Ni	7.75	7.61±0.48	1.84	Hg	0.003	0.004	2.67
Cu	16.08	16.2±1.90	1.93	Pb	0.97	1.06±0.10	1.92

由表3可知,各待测元素的测定值与标准值相吻合,相对标准偏差均小于3.06%,表明本方法具有良好的准确度和精密度。

2.6 样品分析

利用本实验采用的方法对来自不同产地的3份CMC-Na进行分析,表4结果表明,不同样品中重金属元素含量相差很大。

表4 不同样品的重金属元素含量

Table 4 Analytical results of samples

μg/g							
元素	样品1	样品2	样品3	元素	样品1	样品2	样品3
Cr	11.2±0.91	3.51±0.41	2.46±0.38	As	0.37±0.04	0.95±0.21	0.56±0.03
Mn	14.33±2.76	23.84±1.95	19.72±1.36	Cd	0.058±0.073	0.93±0.15	1.36±0.21
Co	0.68±0.03	0.093±0.008	0.17±0.02	Sb	0.34±0.05	0.083±0.012	0.26±0.03
Ni	1.27±0.24	0.53±0.04	0.82±0.11	Hg	0.090±0.007	0.042±0.006	0.095±0.018
Cu	2.63±0.32	8.40±0.52	0.93±0.05	Pb	0.13±0.01	19.50±2.46	2.45±0.39

3 结论

本研究采用八极杆碰撞/反应池电感耦合等离子体质谱法对3种CMC-Na中10种重金属元素Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Sb、Hg、Pb进行测定,采用微波消解法处理样品,具有样品分解彻底、试剂用量少、

空白值低等显著特点。对10种待测元素的检出限在0.003~0.043 $\mu\text{g/L}$ 之间, 相对标准偏差均小于3.06%, 具有操作方便、方法准确、灵敏度高、精密度高、重现性好的优点, 完全能满足CMC-Na中重金属元素的分析要求。

参考文献:

- [1] 惠秋沙. 食品稳定剂在饮料中的应用[J]. 饮料工业, 2011, 14(7): 8-10.
- [2] GB 1904—2005 食品添加剂羧甲基纤维素钠[S].
- [3] 朱梅, 程微, 张秀. 食品添加剂羧甲基纤维素钠中砷含量的测定[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(2): 92-94.
- [4] 王丽霞. 羧甲基纤维素钠中钙、镁含量的测定方法[J]. 广州食品工业科技, 2004, 20(2): 113-114.
- [5] AVIVAR J, FERRER L, CASAS M, et al. Fully automated lab-on-valve-multisyringe flow injection analysis-ICP-MS system: an effective tool for fast, sensitive and selective determination of thorium and uranium at environmental levels exploiting solid phase extraction[J]. J Anal At Spectrom, 2012, 27(2): 327-334.
- [6] HERWIG N, STEPHAN K, PANNE U, et al. Multi-element screening in milk and feed by SF-ICP-MS[J]. Food Chem, 2011, 124(3): 1223-1230.
- [7] LU Y, MAKISHIMA A, NAKAMURA E. Coprecipitation of Ti, Mo, Sn and Sb with fluorides and application to determination of B, Ti, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Hf and Ta by ICP-MS[J]. Chem Geol, 2007, 236(1/2): 13-26.
- [8] COSTAS M, LAVILLA I, GIL S, et al. Evaluation of ultrasound-assisted extraction as sample pre-treatment for quantitative determination of rare earth elements in marine biological tissues by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2010, 679(1/2): 49-55.
- [9] ZHENG Fei, HU Bin. Thermo-responsive polymer coated fiber-in-tube capillary microextraction and its application to on-line determination of Co, Ni and Cd by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Talanta, 2011, 85(2): 1166-1173.
- [10] POPP M, HANN S, MENTLER A, et al. Determination of glyphosate and AMPA in surface and waste water using high-performance ion chromatography coupled to inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry (HPIC-ICP-DRC-MS)[J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 391(2): 695-699.
- [11] GUO Wei, HU Shenghong, WANG Xiuji, et al. Application of ion molecule reaction to eliminate WO interference on mercury determination in soil and sediment samples by ICP-MS[J]. J Anal At Spectrom, 2011, 26(6): 1198-1203.
- [12] BATISTA B L, RODRIGUES J L, NUNES J A, et al. Exploiting dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) for sequential determination of trace elements in blood using a dilute-and-shoot procedure[J]. Anal Chim Acta, 2009, 639(1/2): 13-18.
- [13] 王英锋, 刘翠梅, 刘少轻, 等. 普通/ORS模式-ICP-MS测定动物血液和组织中硒的比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(9): 2173-2176.
- [14] PICK D, LEITERER M, EINAX J W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS[J]. Microchem J, 2010, 95(2): 315-319.
- [15] 王萌, 丰伟悦, 陆文伟, 等. 电感耦合等离子体质谱间接法测定蛋白质含量[J]. 分析化学, 2008, 36(3): 321-324.
- [16] D'ILIO S, PETRUCCI F, D'AMATO M, et al. Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2009, 624(1): 59-67.