

# 微波消解 ICP-MS 法测定水产品中铝含量

许秀兰,卢立晃

(温州市质量技术监督检测院,浙江 温州 325000)

**摘要:** 采用密闭微波消解水产品,在优化微波消解条件的基础上,建立微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定水产品中铝元素的方法。以 Sc 作内标,线性范围:0~300  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.999\ 5$ ),回归方程: $y=2\ 945.8x+46\ 535$ ,方法检出限为0.90  $\mu\text{g/L}$ ,RSD=2.7% ( $n=6$ )。该方法简单快速,准确度好、精密度高,是测定水产品中铝含量的一种有效分析方法。通过对水产品中铝含量的检测分析,为水产品的食用安全性提供了检测数据,同时也可水产品的养殖和加工业的质量控制提供借鉴。

**关键词:** 微波消解;电感耦合等离子体质谱;水产品;铝元素

**中图分类号:** TS207; R155.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2012)06-0461-05

## Determination of aluminum element in aquatic products by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry

XU Xiu-lan, LU Li-huang

(Wenzhou Institute of Technology Testing and Calibration, Wenzhou 325000, China)

**Abstract:** The method for the determination of aluminum element in aquatic products by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry has been presented. Microwave digestion conditions and operational conditions of ICP-MS are optimized. Sc is used as internal standard, the standard curve for aluminum element is linear over the range 0-300  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.999\ 5$ ), typical equation  $y=2\ 945.8x+46\ 535$ , the detection limit of the method is 0.90  $\mu\text{g/L}$ , RSD=2.7% ( $n=6$ ). The method is simple, fast, accurate and precise. So it is an effective analytical method for determination of aluminum element in aquatic products. It can provide data for food safety and provide reference for quality control of culturing and processing industry of aquatic products by determination of aluminum element in aquatic products.

**Key words:** microwave digestion; ICP-MS; aquatic products; aluminum element

收稿日期: 2012-10-22

基金项目: 浙江省质量技术监督系统青年科技创新计划项目(20090312)

作者简介: 许秀兰(1978—),女,江西省南康人,工程师,硕士,主要从事食品及化工产品检测工作。

铝是地壳中含量最多的金属元素,在毒理学上虽属于低毒性金属元素,不会引起急性中毒,但人体摄入后会在体内蓄积,与人体中多种蛋白质、酶等成分结合,影响体内多种生化反应<sup>[1]</sup>。如果长期摄入会损伤大脑,毒害神经和骨髓,导致痴呆、视觉与运动协调失灵,还可能引发贫血、骨质疏松等疾病<sup>[2]</sup>。世界卫生组织曾多次对食物中的铝进行安全评价,并于 1989 年正式将铝确定为食品污染物予以管理。有关研究表明,人体每千克体质量每天允许摄入的铝量不能超过 1 mg<sup>[3]</sup>。1994 年中国颁布了 GB 15202—1994《面制食品中铝限量卫生标准》。2011 年 4 月 20 日颁布了 GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》,其中规定水产品及其制品(包括鱼类、甲壳类、贝类、软体类、棘皮类等水产品及其加工制品)中铝的残留量要小于等于 100 mg/kg(干样品,以 Al 计)。

近年来,大量重金属的排入,河流、湖泊和海洋的水质日益恶化,致使水产品重金属污染问题日益突出,这在世界范围已是一个较为普遍的食品卫生问题。受重金属污染的水产品一旦进入食物链,对生态环境和人体健康都会产生很大的影响<sup>[4]</sup>。除此之外,水产品的后加工也成为铝污染的重要来源,主要原因是超范围超剂量使用膨松剂、稳定剂硫酸铝钾(钾明矾)和硫酸铝铵(铵明矾)。如海蜇、泥螺、鱼生、鱼翅等加工中使用明矾,从而使其产品中铝残留量超标。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是目前发展和应用最快的新型分析技术,由于 ICP-MS 具有灵敏度高、抗干扰能力强、线性范围宽及可同时进行多元素高通量分析等优点,在元素分析领域迅速得到广泛应用<sup>[5]</sup>。

本研究通过微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对水产品中铝含量进行测定,确定微波消解及 ICP-MS 的最佳条件、方法的检出限、准确度及精密度。

1 材料与方法

1.1 仪 器

Thermo Elemental 公司 X-7 Series ICP-MS 仪,美国赛默飞世尔科技有限公司产品。

CEM-Mars 5 微波消解仪,美国 CEM 公司产品,配有 XP/Omni TM 高压消解罐 12 个和 TP-300 Plus 光纤温度传感器;Millipore 2150 型超纯水处理系统,出水电阻率 18.2 MΩ·cm,美国密利博公司产品。

1.2 主要试剂

硝酸为 UP 级,苏州晶瑞化学有限公司产品;实验用水均由超纯水器提供。

铝标准溶液,国家标准物质中心产品,100 mg/L。

质谱调谐液,<sup>115</sup>In、<sup>9</sup>Be、<sup>238</sup>U、<sup>59</sup>Co 的质量浓度为 10 mg/L;内标溶液,Sc 的质量浓度为 1 000 mg/L,国家标准物质中心产品。使用前分别用 2% 硝酸稀释成 10 μg/L。

1.3 样品来源

选择温州市区农贸市场销售的各种水产品为试验原料。

1.4 前处理方法优化试验

选择新鲜的或水分含量高的水产品虾、鱼、泥螺、海蜇、羊栖菜、紫菜、海带为原料,取各试样可食部分,分别在研钵中捣碎、匀浆,称取 1.0 g(精确至 0.000 1 g)样品于干净的聚四氟乙烯微波消解罐中,各做 3 份平行,分别加入 10.0 mL 硝酸,放置片刻。然后,将聚四氟乙烯微波消解罐装罐,放入微波炉转盘,分别设置 20、30、40、50 min 微波消解程序消解样品,消解完成后冷却,用去离子水定容至 100 mL,肉眼观察消解液是否消解彻底,并用 ICP-MS 测定试样中铝的含量。

选择干制的虾粉、鱼干、羊栖菜、紫菜、海带、海苔、龙须菜为原料,于 105 ℃恒温干燥箱中烘干后粉碎样品,混匀,称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)样品于干净的聚四氟乙烯微波消解罐中,各做 3 份平行,加少许水湿润后分别加入 10.0 mL 硝酸,放置片刻。然后,将聚四氟乙烯微波消解罐装罐,放入微波炉转盘,分别设置 20、30、40、50 min 微波消解程序消解样品,消解完成后冷却,用去离子水定容至 100 mL,肉眼观察消解液是否消解彻底,并用 ICP-MS 测定试样中铝的含量。

1.5 仪器参数的优化试验

用质谱调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求。通常 ICP-MS 的干扰主要分为质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要有同位素、多原子离子、双电荷、氧化物等,可以通过调谐仪器和编辑干扰校正方程来消除。非质谱干扰主要来自样品基体,通常使用基体匹配的标准物质、稀释样品、基体分离等手段消除<sup>[6]</sup>。通过选择合适测定元素的同位素和内标校正元素,并采用干扰校正方程和优化仪器条件等措施降低干扰。

在优化的仪器条件下,对内标校正元素灵敏度、试剂空白、标准溶液、样品空白进行测定,确定最佳测试范围及仪器检出限。

1.6 基体干扰及消除试验

考虑试验基体中食盐及硝酸浓度变化较大,如盐渍海蜇、泥螺等产品食盐含量高,前处理中使用硝酸消解,故分别研究不同浓度食盐及硝酸基体对铝测定的影响。

1.6.1 食盐质量分数对铝测定的影响

分别配制质量分数为 0.000 2%、0.000 5%、0.001 0%、0.001 5%的食盐溶液(相当于样品中食盐含量为 2%、5%、10%、15%)为基体,研究其对铝测定的影响。

1.6.2 硝酸体积分数对铝测定的影响

分别配制体积分数为 2%、5%、10%、15%、20%的硝酸为基体,研究其对铝测定影响。

1.7 方法的准确度和精密度试验

为了验证本方法的准确性和精密度,以本研究确定的微波消解 ICP-MS 法最佳测定条件,对国家标准物质中心 GBW10023 紫菜标准物质中铝含量进行测定,平行测定 6 次。

1.8 样品分析

以本研究确定的微波消解 ICP-MS 法最佳测定条件,对不同水产品中铝含量进行测定。

1.9 数据分析

采用 Excel 进行数据的统计分析。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法优化试验结果

新鲜的或水分含量高的水产品虾、鱼、泥螺、海蜇、羊栖菜、紫菜、海带 7 种试样消解液在消解 30、40、50 min 后均为澄清透明;其中蛋白和脂肪含量高的虾、鱼、泥螺消解 20 min 呈浑浊,其他均为澄清,30 min 以上试样消解液中铝元素含量稳定,故消解新鲜或水分含量高的试样,称样量约为 1.0 g 时,可选择 30 min 以上消解时间。本研究选择 30 min 消解时间,消解程序见表 1。

表 1 新鲜或水分含量高的水产品消解时微波消解仪工作条件

Table 1 Work condition of microwave digestion system in dealing with fresh aquatic product					
步骤	最大功率/W	输出功率/%	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	1 200	100	5	120	5
2	1 200	100	10	180	10

干制的水产品虾粉、鱼干、羊栖菜、紫菜、海带、海苔、龙须菜 7 种试样消解液在消解 40、50 min 后均为澄清或微黄色;其中试样消解 20、30 min 后消解液呈浑浊或黄色,40 min 以上试样消解液中铝元素含量稳定,故对于干制水产品,称样量约为 0.5 g 时,彻底消解时间为 40 min 以上,本研究选择 40 min 消解时间,消解程序见表 2。

表 2 干制水产品消解时微波消解仪工作条件

Table 2 Work condition of microwave digestion system in dealing with dried aquatic product					
步骤	最大功率/W	输出功率/%	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	1 200	100	5	120	10
2	1 200	100	10	180	15

2.2 ICP-MS 最佳条件

仪器点燃等离子体后稳定 20 min,用 1 μg/L 的质谱调谐溶液和标准工作液进行仪器参数最佳化调试。观测其灵敏度、稳定性及氧化物水平等分析指标,以确定仪器最佳工作条件(表 3)。

表 3 ICP-MS 仪器工作条件

Table 3 Work condition of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率(Forwardpower)/W	1 200	检测器模拟级电压(AnalogueDetector)/V	1 950
采样深度(SamplingDepth)	100	检测器脉冲级电压(PC Detector)/V	2 950
等离子体氩气流量(Cool)/(L·min <sup>-1</sup> )	14.0	分辨率(Resolution)	standard
辅助气(Auxiliary)/(L·min <sup>-1</sup> )	1.0	扫描次数(Sweeps)	100
雾化器氩气流量(Nebuliser)/(L·min <sup>-1</sup> )	1.0	采样模式	全定量
采样锥(Ni)孔径/mm	1.0	每个质量通道数	3
截取锥(Ni)孔径/mm	0.7	测量次数	3
扫描方式	跳峰	保留时间/ms	10.0
蠕动泵转速/(r·min <sup>-1</sup> )	30		

选择<sup>27</sup>Al 同位素,以 Sc 为内标,根据样品中铝含量及仪器灵敏度,以 0、10、50、100、200、300 μg/L 质量浓度系列配成标准曲线。以样品空白重复测 11 次,标准偏差为 0.30 μg/L,按 3 倍标准偏差计算方法的检出限,方法检出限为 0.90 μg/L。线性范围:0~300 μg/L( $r=0.999\ 5$ ),回归方程: $y=2\ 945.8x+46\ 535$ 。

2.2.1 食盐质量分数对铝测定的影响

从表 4 可以看出,食盐对铝含量检测的影响是明显的,盐质量分数越高对铝的抑制作用越大,并且从 RSD 可看出,盐质量分数还对仪器测定铝含量的稳定性也有显著影响。因此在测试过程中,对于盐质量分数高的试样,测试时应尽量稀释后再测试,以减少盐基体对测试的影响。

表 4 食盐质量分数对铝测定的影响

Table 4 Effect of salt mass fraction on determination of aluminum

基体盐质量 分数/%	铝标准液质量浓度/ (μg·L <sup>-1</sup> )	实测质量浓度/(μg·L <sup>-1</sup> )				RSD/%
		1	2	3	平均值	
0.000 2	200	189	195	198	194	2.4
0.000 5	200	185	170	190	182	5.7
0.001 0	200	172	160	184	172	7.0
0.001 5	200	162	150	175	162	7.7

2.2.2 硝酸体积分数对铝测定的影响

从表 5 可以看出,高体积分数硝酸对铝含量检测也有一定影响,2%~10%硝酸体积分数对铝的检测影响不大;从 RSD 可看出,高体积分数硝酸对测定铝含量的稳定性也有一定的影响。因此,在测试过程中,为了减少硝酸基体对测试的影响及降低酸对仪器的腐蚀,尽量把硝酸体积分数控制在 2%~10%。

表 5 硝酸体积分数对铝测定的影响

Table 5 Effect of HNO<sub>3</sub> mass fraction on determination of aluminum

基体酸(硝酸) 体积分数/%	铝标准液质量浓度/ (μg·L <sup>-1</sup> )	实测质量浓度/(μg·L <sup>-1</sup> )				RSD/%
		1	2	3	平均值	
2	200	203	198	199	200	1.3
5	200	201	194	198	198	1.8
10	200	195	190	199	195	2.3
15	200	186	192	179	186	3.5
20	200	188	178	167	178	5.9

2.3 方法的准确度和精密度

为了考察方法的准确度和精密度,按最佳测定条件对国家标准物质中心 GBW10023 紫菜标准物质

中铝含量进行测定,并平行测定 6 次,结果见表 6。

表 6 方法的准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision of method( $n=6$ )

标准物质	标准值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	实测值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )							RSD/%
		1	2	3	4	5	6	平均值	
GBW10023 紫菜	4 900±800	4 850	4 715	5 080	4 796	5 007	4 920	4 895	2.7

以上结果显示,本方法所测定标准物质含量符合要求,RSD 为 2.7%,结果令人满意。

2.4 样品分析结果

在最佳测定条件下对样品进行 3 次平行测定,其结果见表 7。

从表 7 可以看出,新鲜或水分含量高的水产品中含铝量为 6.5~428.0 mg/kg,干制水产品中含铝量为 19.0~896.0 mg/kg。GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定,水产品及其制品中铝的残留量小于等于 100 mg/kg (干样品,以 Al 计),其中干制水产品虾粉、紫菜、龙须菜、羊栖菜、鱼胶中铝含量均超标,盐渍泥螺、即食海蜇、鱼生水分含量高的水产品铝含量也超标。由于沿海地区的各类工业废水和生活废水以不同方式排入海洋,藻类可吸附海水中重金属,因此紫菜、龙须菜、羊栖菜等藻类水产品铝含量超标严重。但盐渍泥螺、即食海蜇、鱼生、虾粉、鱼胶水产品中铝含量超标是由于后加工过程中超量使用明矾,从而使其产品中铝残留量超标。含铝的食品添加剂在传统食品加工方法中使用甚广,如何把握添加量,研究更加科学有效的添加剂保护人群的食品安全和健康是当前面临的重要课题。

表 7 样品分析结果( $n=3$ )

Table 7 Analytical results of samples ( $n=3$ )

新鲜或水分含 量高的水产品	含铝量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	干制 水产品	含铝量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
鲜虾	10.2	虾粉	500.0
鲜鱼	6.5	鱼干	20.0
盐渍泥螺	345.0	紫菜	345.0
即食海蜇	428.0	海带	78.2
鲜紫菜	50.0	龙须菜	896.0
即食羊栖菜	35.0	羊栖菜	515.0
即食龙须菜	98.0	海苔	68.2
鱼生	206.0	鱼翅	19.0
海带	8.0	鱼胶	258.0

3 结 语

采用密闭微波消解仪消解水产品,在优化微波消解条件的基础上,建立微波消解 ICP-MS 法测定水产品中铝元素的方法。新鲜的或水分含量高的水产品取样 1 g,微波消解 30 min,干制水产品取样 0.5 g,微波消解 40 min;以 Sc 作内标,铝元素标准曲线线性范围:0~300  $\mu\text{g/L}$ ( $r=0.999\ 5$ ),回归方程: $y=2\ 945.8x+46\ 535$ ,方法检出限为 0.90  $\mu\text{g/L}$ ,RSD=2.7%( $n=6$ )。对于高盐样品同时采用稀释法可克服基体干扰,基体硝酸体积分数控制在 2%~10%。该方法简单快速、准确度高、精密度高,是测定水产品中铝含量的一种有效分析方法。通过对水产品中铝含量的检测分析,为水产品的食用安全性提供了检测数据,同时也可为水产品的养殖和加工业的质量控制提供借鉴。

参考文献:

[1] 张书文,张燕,李燕,等.对食品中铝含量国标测定方法的改进[J].化学分析计量,2009,18(2):57-59.  
[2] 方圆,李佳莉,赵玉叶,等.近几年食品中铝含量测定的研究进展[J].轻工科技,2010,138(5):9-10,27.  
[3] 尹素娟,潘艺,杨文杰.分光光度法和 ICP-AES 法对面制食品中铝含量的测定效果比较[J].广东农业科学,2008(12):137-139.  
[4] 蔡继哈,李凯,郑向勇,等.水产养殖重金属污染现状及治理技术研究进展[J].水产科学,2010,29(12):749-752.  
[5] 叶嘉荣,任露陆,郭新东,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定水果中 19 种元素[J].食品与机械,2012,28(3):76-79.  
[6] 侯冬岩,回瑞华,李铁纯,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定正山小种红茶中 18 种微量元素[J].中国无机分析化学,2012,2(2):52-56.