

微波消解-ICP-MS 法测定葵花籽壳、仁中 Mg、Al 含量

秦庆芳

(柳州食品药品检验所,广西 柳州 545006)

摘要: 建立微波消解-ICP-MS 法同时测定葵花籽壳、仁中 Mg、Al 的含量。方法:采用微波消解系统进行前处理,以 ^{45}Sc 作为 Mg、Al 的内标元素控制分析信号的动态漂移,用 ICP-MS 法同时测定葵花籽壳、仁中 Mg、Al 的含量。Mg、Al 的回收率在 95%~105%之间;Mg、Al 的检出限分别为 0.01 mg/kg、0.001 mg/kg;线性相关系数均为 1.000 0;RSD/% $\leq$ 2%。准确度良好,测得值在其标准值范围内。该法检出限、精密度、准确度试验的结果均满足要求,可用于测定葵花籽壳、仁中 Mg、Al 的含量,为完善葵花籽产品的质量标准化提供依据。

关键词: 葵花籽;葵花籽壳;葵花籽仁;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);微波消解;镁(Mg)、铝(Al)

中图分类号:O 657.63 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2015)10—1114—06

Determination of Mg and Al Contents in Sunflower Seed Shells and Nuts by Microwave Digestion-ICP-MS

QIN Qingfang

(Liuzhou Institutes for Foods and Drug Control, Liuzhou 545006, China)

Abstract: This study was to establish a microwave digestion-ICP-MS method for the simultaneous determination of Mg and Al contents in sunflower seeds (shells and nuts). With a microwave pre-digestion, ^{45}Sc as internal standard to control the dynamic drift of the signal and an ICP-MS analytical method, Mg and Al recoveries were between 95%~105%, detection limits were separately 0.01 mg/kg and 0.001 mg/kg, and linear correlation coefficient was 1.000 0 (RSD $\leq$ 2%). The values obtained through the same method for the National Standard Rice [GBW10010 (GSB-1)] were also within the standard range. Therefore, the detection limit, precision and accuracy of the method meet the requirements for determination of Mg and Al contents in sunflower seed shells and nuts, and this method supports to improve quality control standards for sunflower.

Keywords: sunflower seeds, sunflower seed shells, sunflower seed nuts, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), microwave digestion, magnesium (Mg), aluminum (Al)

毒瓜子中明矾中的铝(Al)被人体大量吸收后很难排出,会损害大脑及神经细胞,导致记忆力衰

退,严重的还会引起脑萎缩、痴呆等症状;滑石粉中的镁(Mg)则能让瓜子表面更光滑好看,但其中含有

收稿日期:2014-08-18

作者简介:秦庆芳(1971—),女,壮族,广西桂林人,副主任药师,主要从事食品药品检测和质量标准研究。E-mail:465764508@qq.com

致癌物质^[1]。明矾(铝含量)和滑石粉(镁含量)目前并不在国家标准对坚果和籽类的检测项目之列。现行国家标准^[2-3]中:对Al的测定有ICP-MS法;对Mg的测定只有原子吸收分光光度法(AAS)、原子荧光光度法(AFS)、比色法。目前还没葵花籽系列项目的Mg、Al元素检测的文献报道,作者采用微波消解-ICP-MS法检测了葵花籽系列产品(生葵花籽壳及其仁、炒葵花籽壳及其仁、红葵花籽壳及其仁、绿葵花籽壳及其仁)Mg、Al含量,补充了国家标准^[4]中元素测定范围,为完善葵花籽产品的质量提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

生葵花籽、炒葵花籽、红葵花籽、绿葵花籽。该葵花籽系列产品为本所抽检样品,来源于广西柳州市某家食品生产企业,其中生葵花籽为未经加工的天然产品。

硝酸:优级纯;异丙醇:优级纯;Mg、Al标准溶液(质量浓度均为1 000 μg/mL):国家钢铁材料测试中心冶金部钢铁研究总院提供;国家标准物质大米:(来源:地球物理地球化学勘查研究所 批号:GBW10010 (GSB-1));质谱最佳化调谐液:1 μg/L Ge、Co、Li、Mg、Tl、Y,由美国安捷伦公司提供;内标溶液及应用液浓度:取100 mg/L的Bi、Ge、In、Li⁶、Lu、Rh、Sc、Tb的混合内标溶液:美国安捷伦公司提供。

1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体质谱分析仪:ICP-MS 7700,美国安捷伦公司产品;实验室超纯水器:元素820a,上海摩尔公司产品;微波消解仪:Multiwave 3000,奥地利安东帕公司产品;恒温消解仪:BHW-09A,上海博通公司产品;前处理和上机所用的器皿均用10%硝酸浸泡过夜,用超纯水冲洗3次,以超纯水代替样品检测,其Mg、Al含量低于检出限后再用超纯水冲洗3次,凉干备用。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理 取葵花籽样品剥开得壳、仁,分别置食品粉碎机中粉碎得壳粉、仁粉,混匀,分别称取壳粉、仁粉各0.1 g置消解罐中,精密加入8 mL硝酸,盖好安全阀后,将消解罐放入消解系统中,按照表1设置微波消解的最佳分析条件,至消解完

全,用体积分数2%硝酸溶液将内容物转入50 mL塑料量瓶中并定容至刻度,混匀。

以上述为壳、仁基底物质进行加标、不加样品、精密称取国家标准物质大米0.1g同时同法制备加标样品溶液、样品空白溶液、标准物质溶液。

表1 微波消解程序(压力控制程序)

Table 1 Microwave digestion procedure (pressure control program)

步骤	功率/W	爬坡时间/min	保持时间/min	风扇数量
1	600	15	15	1
2	1 200	15	15	1
3	0	0	15	3

1.3.2 上机测定 用调谐液对仪器进行最佳化调谐,其优化后的调谐参数达到表2的要求后进样测定。进样采用两路蠕动泵进样,氦碰撞模式,雾化前混合的方法。一路进标准系列、样品空白、样品、加标样品、国家标准物质大米,另一路始终进内标。内标溶液分两种:①有体积分数2%异丙醇的内标溶液(质量浓度为1 mg/L);②未加异丙醇的内标溶液(质量浓度为1 mg/L)。加异丙醇时测国家标准物质大米;不加异丙醇时测标准系列、样品空白、样品、加标样品。由仪器分析数据,绘制标准曲线,收集所测得的数据,并根据样品量和稀释倍数计算结果。

表2 ICP-MS的调谐参数

Table 2 ICP-MS Tuning Parameters

测试项目		规定值
计数(0.1s, 1×10 ⁻⁹)		Li(7)≥3 000
		Y(89)≥10 000
		Tl(205)≥6 000
氧化物(CeO/Ce)		≤2.0%
双电荷(Ce ²⁺ /Ce)		≤3.0%
10%峰宽		0.68~0.80
轴	Li(7)	±0.05
	Y(89)	±0.05
	Tl(205)	±0.05

2 结果与分析

2.1 消解方式选择

据文献^[5]报道及日常工作经验得知密闭式微波消解法,相对于传统的敞开式消解法、开放式消解法有以下优、缺点:优点:(1)高温,消解完全、快速。(2)试剂消耗少,酸简单。(3)无挥发损失,污染少。缺点:(1)有限的样品量。(2)设备成本高。(3)

较耗时。作者采用密闭式微波消解法,使用硝酸消解,并且硝酸不会为 ICP-MS 带来额外的多原子干扰。经优化后的消解程序(见表 1),该程序耗时 75 min,最多可以消解 5 g 样品,消解效率令人满意。

2.2 元素同位素、内标的选择及标准曲线范围

元素同位素的质量数选择按照干扰小、丰度大的原则,列于表 3。内标元素选择按照与待测元素质量相近的原则。作者以 ^{45}Sc 作为 Mg、Al 的内标,补偿待测元素随浓度倍增的干扰,改善了精确度,具体对应列于表 3。标准曲线范围确定是根据样品 Mg、Al 的浓度来确定浓度上限,同时为了达到精密密度要求,在丰度较低的同位素上和灵敏度较低的元素上保持足够的计数时间。具体数据列于表 3。每个样品测定 3 次后,由系统自动给出一个平均值,每个样品要 2 个平均值,这样按 6 次计算:一次需 12 S,测定一个样品耗时 72 S。

表 3 元素测定质量数、内标元素以及标准曲线范围的选择
Table 3 Choice of elements mass number, internal standard element, standard curve range

元素	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)	相关系数	积分时间/s	内标
Mg	1~15 000	1.000 0	0.2	^{45}Sc
Al	1~500	1.000 0	0.2	^{45}Sc

2.3 干扰及其校正

ICP-MS 中的干扰有 3 种:物理性干扰、质谱干扰、基体效应。

2.3.1 减少物理性干扰 前处理和上机所用的器皿均用体积分数 10%硝酸浸泡过夜,用超纯水冲洗 3 次,以超纯水代替样品检测,其 Mg、Al 质量分数低于检出限后再用超纯水冲洗 3 次,凉干备用。这样减少了器皿因素带来的物理性干扰。

2.3.2 补偿基体效应 选用 ^{45}Sc 作为 Mg、Al 内标

元素,使其信号与分析信号变化相似,即两元素被干扰的情况相似,两者信号比不因基体的存在而变化,用信号比作为定量分析的依据,从而补偿基体效应。

2.3.3 避免 C 元素干扰 国家标准物质 {大米 [GBW10010(GSB-1)]} 含有 50 多种元素,消解后颜色较深,本底中受到残留的 C 元素干扰,造成测定结果偏高或偏低,回收率通常在 80%~110% 范围外。据文献[6]报道,作者采用体积分数 1%异丙醇(体积比)作为测国家标准物质大米中 As、Pb、Ba 的基体改进剂,回收率结果得到满意的改善。采用低含量的异丙醇溶液是因为 ICP-MS 更适合于测定有机物含量较低的溶液。

2.4 元素回收率试验

取“1.3.1”项下样品溶液、加标样品溶液、样品空白溶液,按“1.3.2”项测定回收率其中加标样品溶液的加标量按现行国家标准^[7]规定,进行 3 水平加标试验设计。结果见表 4~表 11,结果表明:回收率良好,在 95~105%之间;精密密度良好, $\text{RSD} \leq 2\%$ 。

2.5 葵花籽系列产品中 Mg、Al 的质量分数

根据表 4~11 结果,取对应元素的本底平均值的最小值、最大值,按取样量 0.1g、定容体积 50 mL 将其表示单位由 (ng/mL) 折算为以 (mg/kg) 表示的数据,结果见表 12、表 13。以未经加工的天然产品生葵花籽的壳、仁中 Mg、Al 质量分数 (mg/kg) 为参照,结果说明:①葵花籽系列产品仁中 Mg、Al 的限量没有现行国家标准的规定。据文献[8~9]报道:Mg 的成人日摄入量应控制在 300 mg 以下,超过限量会破坏机体钙、镁平衡。据文献[8]报道:Al 的成人日摄入量应控制在 4 mg 以下,超过限量会产生神经毒性。葵花籽系列产品壳、仁中 Mg、Al 含量很高,不宜多吃,吃多了会对人体造成危害。②相对于天然产品生葵花籽来说,葵花籽加工产品壳、仁中 Mg、Al 质量

表 4 生葵花籽壳回收率试验结果 ($n=6$)

Table 4 Raw sunflower seed shells recovery test results ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	1 035.27	0.2	1 035.48	0.21	105	2.02
		200	1 238.25	202.98	101	1.37
		2 000	3 026.63	1 991.36	100	0.85
Al	15.18	0.2	15.38	0.20	100	1.69
		10	24.86	9.68	97	1.21
		200	216.32	201.14	101	0.66

表5 生葵花籽仁回收率试验结果 ($n=6$)

Table 5 Raw sunflower seed nuts recovery test results ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	2 238.48	0.2	2 238.68	0.20	100	1.53
		200	2 437.52	199.04	100	1.05
		2 000	4 222.36	1 983.88	99	0.59
Al	5.06	0.2	5.25	0.19	95	1.16
		10	15.08	10.02	100	0.43
		200	202.11	197.05	99	0.31

表6 炒葵花籽壳回收率试验结果 ($n=6$)

Table 6 Fried sunflower seed shells recovery test results ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	4 539.69	0.2	4 539.88	0.19	95	1.81
		200	4 735.17	195.48	98	1.00
		2 000	6 530.25	1 990.56	100	0.42
Al	235.81	0.2	236.01	0.20	100	1.33
		10	245.46	9.65	97	0.45
		200	433.22	197.41	99	0.26

表7 炒葵花籽仁回收率试验结果 ($n=6$)

Table 7 Fried sunflower seeds nuts recovery test results ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	11 028.49	0.2	11 028.70	0.21	105	2.31
		200	11 226.35	197.86	99	0.73
		2 000	12 977.46	1 948.97	97	0.62
Al	113.65	0.2	113.85	0.20	100	1.55
		10	123.49	9.84	98	0.63
		200	313.41	199.76	100	0.31

表8 炒红葵花籽壳回收率试验结果 ($n=6$)

Table 8 Fried red sunflower seed shells recovery test results ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	4 273.26	0.2	4 273.46	0.20	100	0.94
		200	4 471.93	198.67	99	0.75
		2 000	6 268.35	1 995.09	100	0.46
Al	264.74	0.2	264.95	0.21	105	2.22
		10	274.83	10.09	101	1.18
		200	465.10	200.36	100	0.25

表9 炒红葵花籽仁回收率试验结果 ($n=6$)

Table 9 Fried red sunflower seed nuts recovery test results ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	10 533.42	0.2	10 533.61	0.19	95	1.27
		200	10 729.43	196.01	98	0.55
		2 000	12 520.68	1 987.26	99	0.23
Al	138.26	0.2	138.46	0.20	100	0.88
		10	148.13	9.87	99	0.20
		200	337.85	199.59	100	0.28

表 10 炒绿葵花籽壳回收率试验结果 (n=6)

Table 10 Fried green sunflower seed shell recovery test results (n=6)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	3 982.53	0.2	3 982.74	0.21	105	1.67
		200	4 181.39	198.86	99	1.01
		2 000	5 966.71	1 984.18	99	0.54
Al	246.90	0.2	247.1	0.20	100	0.72
		10	256.85	9.95	100	0.43
		200	447.03	200.13	100	0.15

表 11 炒绿葵花籽仁回收率试验结果 (n=6)

Table 11 Fried green sunflower seed nuts recovery test results (n=6)

元素	本底值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Mg	10 927.19	0.2	10 927.4	0.21	105	2.13
		200	11 122.65	195.46	98	0.77
		2 000	12 910.21	1 983.02	99	0.41
Al	124.88	0.2	125.08	0.20	100	0.84
		10	Al	9.93	99	0.53
		200	325.16	200.28	100	0.29

分数约为其2 倍,说明其在生产过程中有加入滑石粉、明矾的嫌疑。③食品中 Al 的限量仅见于现行国家标准^[10]中对面制食品(≤100 mg/kg)的规定。以该限量为指标,天然产品葵花籽 Al 含量远低于该限量,但其加工产品壳中 Al 含量高于该限量、仁中 Al 含量接近该限量,进一步说明了其在生产过程中有加入明矾的嫌疑。

表 12 壳中 Mg、Al 质量分数 (mg/kg)

Table 12 Shell Mg, Al content (mg/kg)

样品名称	Mg 质量分数/(mg/kg)	Al 质量分数/(mg/kg)
生葵花籽壳	517.64	7.59
炒葵花籽壳	2 269.85	117.91
炒红葵花籽壳	2 136.63	132.27
炒绿葵花籽壳	1 991.27	123.45

表 13 仁中 Mg、Al 质量分数 (mg/kg)

Table 13 Nuts Mg, Al Content (mg/kg)

样品名称	Mg 质量分数/(mg/kg)	Al 质量分数/(mg/kg)
生葵花籽仁	1 119.24	2.53
炒葵花籽仁	5 514.25	56.83
炒红葵花籽仁	5 266.71	69.13
炒绿葵花籽仁	5 463.60	92.44

2.6 最低方法检出限及最低方法定量限

最低方法检出限的测定方法按试剂空白液重

复测定 20 次所得到的标准偏差的 3 倍值来确定,结果列于表 13。前处理按 0.1 g 样品,定容 50 mL 计算,对应样品中元素的含量的最低方法定量限也列于表 14。

表 14 最低方法检出限及最低方法定量限

Table 14 Minimum detection limits and minimum limit of quantification

元素	最低仪器检出限/(ng/mL)	最低方法检出限/(mg/kg)
Mg	0.002	0.001
Al	0.002	0.001

2.7 标准物质的结果

通过测定国家标准物质大米[GBW10010(GSB-1)],对方法的准确性进行了分析验证,分析结果列于表 15。结果表明:标准参考物质中元素的测定值在标准值范围内,本法准确度良好。

表 15 大米标准样品的测定结果

Table 15 Results of standard rice sample

元素	测定值	标准值范围
Mg	405	350~470
Al	391	386~394

3 结 语

从作者检测结果来看,葵花籽加工产品的质量不容乐观,其准有害元素 Al 接近甚至超过了以现

行国家标准^[9]对面制食品(≤ 100 mg/Kg)为限量参考的规定;其有益元素Mg在壳、仁中含量很高,吃多了也会造成危害。作者采用密闭式微波消解系统消解葵花籽系列产品,再用美国安捷伦公司电感耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS7700),以 ^{45}Sc 作内标元素控制分析信号的动态漂移,从而建立密闭式微

波消解-ICP-MS法同时测定葵花籽中Mg、Al含量的方法。方法准确度良好,经国家一级标准物质验证,测定结果在其标准值范围内;方法精密度良好,RSD值 $\leq 2\%$;样品回收率良好,在95%~105%之间。因此本法完全适用于测定葵花籽中的Mg、Al的含量,并为完善葵花籽质量标准提供依据。

参考文献:

- [1] 商场现代化编辑部. 毒瓜子再次拷问不在检测项目之列[J]. 商场现代化, 2013(5): 16-19.
Market Modernization Editorial Department. Poisonous seeds out in the torture again not test items [J]. **Market Modernization**, 2013(5): 16-19. (in Chinese)
- [2] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21913—2008: 食品中铝的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21913—2008: 食品中滑石粉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. NY 5319—2006: 绿色食品 瓜子[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 李鹏飞, 李小莉, 李崎, 等. 不同前处理方法测定啤酒中钠、钾、钙和镁含量的比较研究[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(5): 91-94.
LI Pengfei, LI Xiaoli, LI Qi, et al. A comparative study on determination of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} in beer by different pre-treatment methods[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(5): 91-94. (in Chinese)
- [6] 杨振宇, 唐建民. 开放式微波消化-ICP-MS法快速测定食品中多种微量元素[J]. 光谱实验室, 2005, 22(2): 322-328.
YANG Zhenyu, TANG Jianmin. Rapid determination of trace elements in food by open microwave digestion-ICP-MS [J]. **Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory**, 2005, 22(2): 322-328. (in Chinese)
- [7] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检验[S].
- [8] 高勇伟. 56味常用药食同源中草药中镁元素含量特征及保健功能应用研究[J]. 搏击(体育论坛), 2012, 4(1): 87-89.
GAO Yongwei. Magnesium content features and application of herbal health functions in 56 commonly used medicinal and edible herbs[J]. **Sports Forum**, 2012, 4(1): 87-89. (in Chinese)
- [9] 伍娟娟. 镁、铝与人体健康[J]. 世界今日医学杂志, 2002, 3(6): 506.
WU Juanjuan. Magnesium, Aluminum and Human Health [J]. **World Journal OF Medicine Today**, 2002, 3 (6): 506. (in Chinese)
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 2762-2012. 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.