



# 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定 食品膨松剂中的杂质元素

聂西度<sup>1</sup>, 谢华林<sup>2,\*</sup>

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

**摘要:** 建立高分辨电感耦合等离子体质谱法测定食品膨松剂碳酸氢钠中Be、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb杂质元素的分析方法。样品经硝酸密闭微波溶解后, 试液直接用高分辨电感耦合等离子体质谱法测定上述痕量元素。采用低分辨模式和中分辨模式有效地消除了多原子离子对待测元素的干扰, 以Ge、In、Bi为内标元素可明显改善长时间测定的稳定性和精密度水平。结果表明, 各元素的检出限在0.008~21.62 $\mu\text{g/L}$ 之间, 加标回收率在92.60%~110.00%之间, 相对标准偏差(RSD)为0.71%~2.38%之间。

**关键词:** 高分辨电感耦合等离子体质谱法; 食品膨松剂; 碳酸氢钠; 杂质元素

## Determination of Impurity Elements in Food Leavening Agent by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

NIE Xi-du<sup>1</sup>, XIE Hua-lin<sup>2,\*</sup>

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

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

**Abstract:** A method was proposed to determine impurity elements in sodium bicarbonate as a food leavening agent, including Be, Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). Samples were microwave-digested with  $\text{HNO}_3$  and diluted with ultrapure water before HR-ICP-MS analysis. Under low and medium resolution modes, interferences from multi-atomic ions were effectively eliminated. The stability and precision of successive determination were significantly improved by using Ge, In and Bi as internal standards. The limit of detection of HR-ICP-MS for 14 impurity ions ranged from 0.008 to 21.62  $\mu\text{g/L}$ . Their average spike recoveries were between 92.6% and 110.0%, with relative standard deviation (RSD) varying from 0.71% to 2.38% ( $n = 11$ ).

**Key words:** high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS); food leavening agent; sodium bicarbonate; impurity elements

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)02-0155-04

食用膨松剂碳酸氢钠, 俗名小苏打、苏打粉, 是食品工业中一种应用最广泛的膨松剂, 用于生产饼干、糕点、馒头、面包等, 是汽饮料中二氧化碳的发生剂。由于选用的原料和工艺不尽相同, 食用碳酸氢钠中微量杂质元素的含量存在显著差异, 但其可能存在的部分杂质元素对人体有害, 因此其食用安全问题受到人们的广泛关注。目前, 食用碳酸氢钠中杂质元素的研究主要局限于传统的分光光度法<sup>[1]</sup>, 存在操作繁琐、灵敏度低、分析周期较长、检测限高等缺点。电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)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点, 应用十分广泛<sup>[2-9]</sup>。但对于常规的四极杆质谱(quadrupole mass spectrometry, QMS)来说, 在质谱分析过程中所出现的多原子离子和同质异位元素干扰使其在实际样品分析中的应用受到一定的限制<sup>[10]</sup>。高分辨电感耦合等离子体质谱法(high resolution-ICP-MS, HR-ICP-MS)通过磁式质量分析器的引入实现待测元素与多原子离子干扰的有效分离, 达到改善信背比的目的, 使得测定结果更加准确<sup>[11-16]</sup>。本实验结合微波消解法, 建立HR-ICP-MS法同时测定食品膨松剂碳酸氢钠中14种杂质元素的分析方法。

收稿日期: 2011-11-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21075138); 湖南省自然科学基金项目(12JJ6010)

作者简介: 聂西度(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为光谱和质谱分析方法与应用。E-mail: nxd1922@vip.sina.com

\*通信作者: 谢华林(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为应用化学。E-mail: hualinxie@vip.163.com



## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

混合标准溶液: Be、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb单元素标准溶液(1000 $\mu$ g/mL); 内标溶液: Ge、In、Bi混合溶液(1000 $\mu$ g/mL) 国家标准物质研究中心。

HNO<sub>3</sub>为优级纯, 所有器皿均用20% HNO<sub>3</sub>浸泡6~8h使用, 实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

Plasma Trace 2高分辨电感耦合等离子体质谱仪 英国Micromass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

准确移取0.5000g碳酸氢钠样品于消解罐内, 加HNO<sub>3</sub> 1mL, 在消解罐上加上防爆膜旋紧顶盖放入微波炉内。微波消解程序: 功率300W、斜坡升温5min、压力300psi(1psi=6.89kPa)、温控160 $^{\circ}\text{C}$ 、保持时间15min, 消解完毕, 打开罐盖, 将样液放置通风橱内静置抽风, 直至清澈, 然后用超纯水转移至100mL容量瓶中, 定容。

#### 1.2.2 质谱仪工作参数

高频功率1.3kW、冷却气流速14.0L/min、辅助气流速0.8L/min、雾化气流速1.1L/min、采样镍锥体(孔板直径1.1mm)、截取镍锥体(孔板直径0.8mm)、采样深度12mm、进样速率0.25mL/min、采样时间20ms, 分辨率400~10000。

## 2 结果与分析

### 2.1 定性扫描

在高分辨等离子质谱测定中, 提高质谱分辨率可有效地分离分析物谱线与干扰物谱线, 但提高仪器分辨率需通过调节狭缝宽度等来优化仪器参数, 耗时较长, 而高分辨与灵敏度是一对矛盾, 提高分辨率将降低离子传输率, 最终导致灵敏度及检出限受到损失。

本实验通过对待测样品进行定性扫描, 确定两种质谱分辨率模式: 低分辨率模式(low resolution mode,

LRM,  $M/\Delta M=400$ )和中分辨率模式(medium resolution mode, MRM,  $M/\Delta M=4000$ ), 根据待测元素的质谱干扰情况选择不同的质谱分辨率模式。

### 2.2 质谱干扰和质谱分辨率的选择

质谱干扰是由于干扰成分的质谱与被分析元素同位素的质谱发生重叠时, 对后者的测量产生影响。当分析元素的质量数和干扰组分的质量数差值大于仪器的分辨能力时, 干扰组分不对分析组分产生影响, 反之, 则存在质谱干扰。基体Na虽然只有一个同位素, 但溶液中Na离子浓度很高, 与Ar、O、H、N、C等ICP中的主要元素结合所形成的多原子离子质谱干扰较复杂, 必须给予充分的关注, 各待测元素主要质谱干扰见表1。

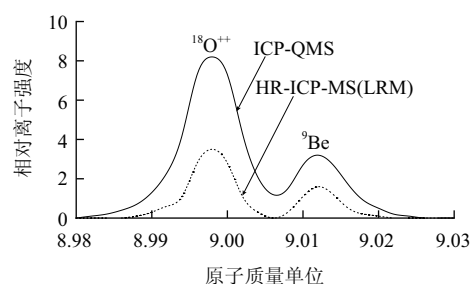


图1  $^9\text{Be}$ 四极杆质谱和高分辨电感耦合等离子体(低分辨率模式)质谱图

Fig.1 ICP-QMS and HR-ICP-MS (LRM) mass spectra of  $^9\text{Be}$

Be元素只有一个同位素 $^9\text{Be}$ , 其干扰离子峰就来源于 $^{18}\text{O}^{++}$ , 可以看出,  $^9\text{Be}$ 质谱峰与干扰离子峰 $^{18}\text{O}^{++}$ 相隔较远, 并且 $^{18}\text{O}$ 的同位素丰度仅为0.200%, 相对含量低, 产生的干扰效应小, 选择LRM就可达到完全分离,  $^9\text{Be}$ 在四极杆质谱仪和高分辨质谱仪上的对比质谱图见图1。与 $^9\text{Be}$ 相似, 待测同位素 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 和 $^{206}\text{Pb}$ 均选择LRM进行分析。

Mg有3同位素, 其丰度比为 $^{24}\text{Mg}:^{25}\text{Mg}:^{26}\text{Mg}=78.99:10.00:11.01$ ,  $^{24}\text{Mg}$ 具有丰度大、干扰小的特点, 最为适合。 $^{24}\text{Mg}$ 干扰离子的质量数分别为 $^{23}\text{Na}^1\text{H}$ 、 $^{12}\text{C}_2$ 和 $^7\text{Li}^{17}\text{O}$ , 在待测溶中Li含量极低, 且 $^{17}\text{O}$ 的丰度也很低, 相应的质谱干扰可以忽略不计, 而离 $^{24}\text{Mg}$ 最近的 $^{12}\text{C}_2$ 离子峰和高浓度的 $^{23}\text{Na}^1\text{H}$ 干扰是不容忽视的, 选择LRM对 $^{24}\text{Mg}$ 进行质谱扫描表明, 在低分辨率下 $^{24}\text{Mg}$ 与干扰峰 $^{12}\text{C}_2$ 、

表1 同位素、分辨率模式和主要质谱干扰  
Table 1 Isotopes, mass resolution and some potential mass interferences

同位素	主要质谱干扰	分辨率模式	同位素	主要质谱干扰	分辨率模式
$^9\text{Be}$	$\text{O}^{++}$	LRM	$^{60}\text{Ni}$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 $^{59}\text{Co}^1\text{H}$ 、 $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$	MRM
$^{24}\text{Mg}$	$^{12}\text{C}_2$ 、 $^{23}\text{Na}^1\text{H}$ 、 $^7\text{Li}^{17}\text{O}$ 、 $^{48}\text{Ti}^{++}$ 、 $^{48}\text{Ca}^{++}$	MRM	$^{63}\text{Cu}$	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}$	MRM
$^{27}\text{Al}$	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ 、 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^1\text{H}$	LRM	$^{64}\text{Zn}$	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 、 $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{32}\text{S}_2$ 、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ 、 $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$ 、 $^{128}\text{Ba}^{++}$	MRM
$^{40}\text{Ca}$	$^{23}\text{Na}^{17}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 、 $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ 、 $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$	MRM	$^{75}\text{As}$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ 、 $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$ 、 $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2$	MRM
$^{52}\text{Cr}$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}$	MRM	$^{111}\text{Cd}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 、 $^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{79}\text{Br}^{32}\text{S}$	LRM
$^{55}\text{Mn}$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$ 、 $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$ 、 $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}_2$ 、 $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}$	MRM	$^{202}\text{Hg}$	$^{180}\text{W}^{16}\text{O}$	LRM
$^{56}\text{Fe}$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}$ 、 $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}$ 、 $^{112}\text{Cd}^{++}$	MRM	$^{206}\text{Pb}$	$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}$	LRM

$^{23}\text{Na}^1\text{H}$ 存在谱重叠现象,而在MRM下则完全可以将 $^{24}\text{Mg}$ 与两个干扰离子峰区别开来,与 $^{24}\text{Mg}$ 的干扰情况相似,待测同位素 $^{40}\text{Ca}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{64}\text{Zn}$ 和 $^{75}\text{As}$ 均选择MRM进行分析。

2.3 内标元素的选择

多元素的质谱分析存在长时间连续测定,由于待测样品基体组成单一,试样溶液中高浓度基体钠在截取锥附近,环境温度相对较低,停留时间长,使得基体在采样锥和截取锥的锥孔处沉积下来,导致锥孔孔径变小,分析信号会随时间而发生漂移,被测物信号会出现抑制或增强效应。基体效应的校正最常用的方法有基体匹配法、标准加入法和内标法。基体匹配法是校正基体效应最有效的方法,但由于较难找到相匹配的基体而限制了其应用;内标法在改善精密度同时,还能有效补偿随浓度倍增产生的干扰,但在多元素分析过程中,部分元素由于无法找到合适的内标元素而使基体效应得不到校正<sup>[17]</sup>;标准加入法与内标法相反,当仪器出现漂移时,标准加入法无法保证测定结果的准确度和精密度<sup>[18]</sup>。

本实验采用内标法对基体效应进行校正。针对多元素的分析时,部分元素由于无法找到合适的内标元素而使基体效应得不到校正这一情况,本实验采用多内标元素Ge、In、Bi大大改善了连续检测的精密度水平,有效地消除了接口锥变化的影响,在测定过程中内标元素Ge对Be、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As,In对Cd,Bi对Hg和Pb分别起到了稳定作用。

2.4 标准曲线和检出限

在优化的实验条件下,用试剂空白溶液连续测量11次,其测量结果标准偏差3倍所对应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。

表2 线性范围、线性相关系数及检出限

Table 2 Linearity ranges, linear correlations and detection limits of 14 metal elements

元素	线性范围/ ( $\mu\text{g/L}$ )	线性相关 系数( $r$ )	检出限/ ( $\mu\text{g/L}$ )	元素	线性范围/ ( $\mu\text{g/L}$ )	线性相关 系数( $r$ )	检出限/ ( $\mu\text{g/L}$ )
Be	0.0~100.0	0.9999	0.008	Ni	0.0~100.0	0.9999	0.076
Mg	0.0~100.0	0.9998	0.634	Cu	0.0~100.0	1.0000	0.021
Al	0.0~100.0	1.0000	0.019	Zn	0.0~100.0	0.9999	0.13
Ca	0.0~100.0	0.9999	21.62	As	0.0~100.0	0.9998	0.067
Cr	0.0~100.0	1.0000	0.032	Cd	0.0~100.0	0.9999	0.032
Mn	0.0~100.0	0.9997	0.043	Hg	0.0~100.0	0.9999	0.20
Fe	0.0~100.0	1.0000	0.22	Pb	0.0~100.0	1.0000	0.045

用5%  $\text{HNO}_3$ 介质将混合标准溶液逐级稀释为10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液系列,并用内标校

正,以待测元素与内标元素的信号值(counts per second, CPS)比值与待测元素质量浓度建立标准曲线。结果表明,各待测元素线性关系良好,线性相关系数均不低于0.9997,见表2。

2.5 样品分析

由于缺乏碳酸氢钠标准参考物质,选择1个食品级碳酸氢钠样品做加标回收实验,考察方法的精密度和准确度。按分析步骤和仪器最佳工作条件,采用HR-ICP-MS对样品平行测定11次,并进行加标回收,计算回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表3。

表3 样品的分析结果

Table 3 Recoveries and RSD for 11 replicate determination of 14 metal elements in commercial food-grade sodium bicarbonate

元素	本底值/ $(\mu\text{g/g})$	加标值/ $(\mu\text{g/g})$	加标值测定值/ $(\mu\text{g/g})$	加标回收率/%	RSD/%
Be	0.075	0.050	0.123	96.00	1.35
Mg	221.51	500.00	715.73	98.84	1.78
Al	11.39	50.00	62.50	102.22	0.89
Ca	1860.41	2000.00	3932.56	103.61	2.13
Cr	1.07	5.00	5.93	97.20	1.52
Mn	6.89	10.00	17.14	102.50	0.71
Fe	5.26	5.00	9.89	92.60	1.64
Ni	0.045	0.050	0.099	108.00	2.05
Cu	1.79	5.00	6.72	98.60	1.36
Zn	187.40	500.00	671.43	96.81	1.10
As	0.069	0.050	0.122	106.00	0.73
Cd	0.031	0.050	0.078	94.00	2.38
Hg	0.046	0.050	0.101	110.00	1.41
Pb	0.083	0.050	0.136	106.00	0.94

3 结论

本实验结合微波消解技术,应用高分辨电感耦合等离子体质谱法测定了食用膨松剂碳酸氢钠中Be、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 14种杂质元素。采用密闭微波消解法,防止了分析元素在预处理分离过程中的挥发损失,应用高分辨双聚焦磁质谱技术,有效地消除了多原子离子对待测元素的干扰,以多内标元素分段校正了信号漂移及基体效应。本法不经分离富集可直接测定食用碳酸氢钠中14种杂质元素的含量,检出限在0.008~21.62 $\mu\text{g/L}$ 之间,相对标准偏差在0.71%~2.38%之间,加标回收率在92.60%~110.00%之间。方法具有操作方便、样品处理简单、分析时间短、方法准确、灵敏度高、精密度高、重现性好的优点,完全能满足食用膨松剂碳酸氢钠中杂质元素的分析要求。



## 参考文献:

- [1] GB1887—1998 中华人民共和国国家标准食品添加剂碳酸氢钠[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [2] MEERAVALI N N, JIANG S J. Interference free ultra trace determination of Pt, Pd and Au in geological and environmental samples by ICP-QMS after a cloud point extraction[J]. J Anal At Spectrom, 2008, 23(6): 854-860.
- [3] NAKATSUKA S, OKAMURA K, NORISUYE K, et al. Simultaneous determination of suspended particulate trace metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in seawater with small volume filtration assisted by microwave digestion and flow injection inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Anal Chim Acta, 2007, 594(1): 52-60.
- [4] GARCIA C C, LINDNER H, NIEMAX K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development[J]. J Anal At Spectrom, 2009, 24(1): 14-26.
- [5] 杨海友, 于水. 电感耦合等离子体质谱在环境放射化学研究中的应用[J]. 质谱学报, 2008, 29(3): 172-184.
- [6] CICRI E, RECCHIA S, DOSSI C, et al. Validation of an isotope dilution, ICP-MS method based on internal mass bias correction for the determination of trace concentrations of Hg in sediment cores[J]. Talanta, 2008, 74(4): 642-647.
- [7] 解楠, 葛宇, 徐红斌, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定香辛料中铅砷镉铬铜锰锌和镍[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 195-197.
- [8] 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.
- [9] TANG Yurong, JIAO Xue, LIU Rui, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of total urinary protein with CdTe quantum dots label[J]. J Anal At Spectrom, 2011, 26(12): 2493-2499.
- [10] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 258-259.
- [11] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 85-93.
- [12] ELWAER N, HINTELMANN H. Comparing the precision of selenium isotope ratio measurements using collision cell and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2008, 75(1): 205-214.
- [13] KRYSTEK P, RITSEMA R. An incident study about acute and chronic human exposure to uranium by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICPMS)[J]. Int J Hyg Environ Health, 2009, 212(1): 76-81.
- [14] 李月芳, 姚檀栋, 李真, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱仪测定中亚山地冰川雪冰中超痕量元素[J]. 分析化学, 2007, 35(1): 37-42.
- [15] NONOSE N, KUBOTA M. Non-spectral and spectral interferences in inductively coupled plasma high-resolution mass spectrometry. part I. Optical characteristics of micro-plasmas observed just behind the sampler and the skimmer in inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 2001, 16(6): 551-559.
- [16] 聂玲清, 纪红玲, 陈英颖, 等. 基体未分离高分辨电感耦合等离子体质谱法测定钢中痕量元素[J]. 冶金分析, 2007, 27(2): 18-23.
- [17] 胡净宇, 王海舟. ICP-MS测定铜锌合金中痕量元素[J]. 冶金分析, 2004, 24(6): 1-5.
- [18] XIE Hualin, NIE Xidu. Quantification of trace amounts of impurities in high purity cobalt by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Chem Lett, 2006, 17(8): 1077-1080.