

食品防腐剂丙酸钙中杂质元素的光谱分析

符 靛

(长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

摘要: 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法同时测定食品防腐剂丙酸钙中Mg、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb共12种杂质元素。样品用5%硝酸稀释后直接进行测定, 对分析谱线、基体效应和等离子体参数等进行分析, 确定仪器的最佳工作条件。结果表明: 该方法的相对标准偏差均在3.9%以下, 通过加标回收实验, 各元素的回收率为91.2%~110.6%, 与传统分析方法相比较, 该方法具有良好的准确度和精密性, 能同时进行多元素测定等优点, 可用于丙酸钙的质量控制和安全评价。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱; 食品防腐剂; 丙酸钙; 杂质元素

Determination of Impurity Elements in Food Preservative Calcium Propionate by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

FU Liang

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

Abstract: The contents of impurity elements including Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb from the food preservative calcium propionate were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Samples were dissolved and diluted with 5% (V/V) HNO₃ before ICP-OES analysis. Detection wavelength, matrix effects and plasma parameters were explored and the optimal working conditions for ICP-OES were established. The recovery rates for spiked samples were between 91.2% and 110.6%, with relative standard deviation less than 3.9%. This method was simple, sensitive and precise and was successfully applied to simultaneous determination of impurity elements in calcium propionate.

Key words: inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES); food preservative; calcium propionate; impurity elements

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)12-0234-03

doi:10.7506/spkx1002-6630-201312048

丙酸钙是一种新型食品添加剂, 在酸性条件下, 产生游离丙酸, 具有抗菌作用, 对各类霉菌、革兰氏阴性杆菌或好氧芽孢杆菌有较强的抑制作用, 还可以抑制黄曲霉素的产生, 而对酵母菌无害。丙酸是人体代谢过程中的一种产物和反应物, 丙酸钙分解后的Ca可被吸收^[1], 因此丙酸钙是世界卫生组织(WHO)和联合国粮农组织(FAO)批准使用的安全可靠食品防腐剂和食品防腐剂。

丙酸钙由丙酸与碳酸钙或氢氧化钙进行反应制得^[2-4], 由于产品原材料不同和生产过程中的环境因素的影响, 可能会引入微量杂质元素, 从而直接影响丙酸钙的食用安全。目前, 有关丙酸钙中杂质元素的研究很少, 采用的研究方法主要为传统的分光光度法和原子吸收法^[5-6], 存在元素需逐个分析、操作复杂繁琐、分析周期长、线性范围窄、试剂消耗量大等缺点, 不易推广。多元素的同

时测定主要采用电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)法, 在各个领域的应用已有大量研究报道^[7-11], 但有关丙酸钙中多种杂质元素的研究尚未见报道。本实验建立ICP-OES法测定丙酸钙中多种杂质元素的分析方法, 样品用硝酸稀释后直接进样测定, 可以同时测定丙酸钙中的Mg、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb共12种杂质元素, 方法快速准确, 为丙酸钙中杂质元素的质量控制提供了一种新的分析手段。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

标准溶液: 1000 μ g/mL的Mg、Al、Ti、Cr、Mn、

收稿日期: 2012-04-10

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目(KJ121311)

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

Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb单元素标准溶液(分析纯), 购自国家标准物质研究中心。硝酸为优级纯; 实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

Optima 2100 DV型电感耦合等离子发射光谱仪 美国PE公司。

1.2 样品处理方法

准确称取0.5000g样品于50mL容量瓶中, 用5%(68%硝酸稀释20倍, 下同)硝酸溶解并稀释至刻度, 定容, 摇匀, 即为待测样液, 同时做试剂空白。

1.3 仪器测定

仪器工作参数: 射频功率1350W, 冷却气流量15.0L/min, 雾化气流量0.85L/min, 辅助流量0.2L/min, 轴向观测方式, 观测高度13mm, 溶液提升量1.5mL/min。

根据测定需要, 配制不同质量浓度的上述12种元素的单元素标准溶液和多元素混合标准溶液, 贮存于聚四氟乙烯瓶中。

2 结果与分析

2.1 观测方式的选择

实验所用仪器为水平炬管设置, 具有轴向、径向、轴向衰减和径向衰减4种观测模式, 轴向观测是沿等离子体的中心通道观测, 增大了观测的光程路径, 相应的发射强度增大, 与径向、轴向衰减和径向衰减3种观测模式相比, 相应的灵敏度和检出限均得到了显著的改善, 但由于轴向观测的范围大, 路径长, 能观测到所有测定过程中的化学效应, 产生的物理干扰、化学干扰、光谱干扰和电离效应也是4种观测模式中最严重的^[12-14]。因此, 复杂基体和高含量元素的分析不宜采用轴向观测工作模式。本实验所测样品中主要基体元素为Ca, 基体组成单一, 而杂质元素的含量均很低, 为提高微量杂质元素的检出能力, 实验确定观测模式为轴向观测。

2.2 溶液酸度的影响

丙酸钙样品极易溶于硝酸, 但由于在不同的酸度中溶液的提升量和雾化效率不同, 对待测元素的谱线强度产生影响。分别研究了不同酸度介质中各待测元素的强度变化, 结果表明, 硝酸在0~5%变化范围内, 所有待测元素的谱线强度均呈现下降趋势, 硝酸变化范围在5%~10%时下降趋势得到缓和, 呈稳定状态, 因此, 本实验过程中所有溶液的酸度均选择5%的硝酸介质。

2.3 仪器工作条件的优化

2.3.1 射频功率的选择

由于各待测元素的第一电离能存在差异, 所以各元素信号的响应也不同。采用含有一定量钙基体的混合标准溶液, 研究了不同功率的对各待测元素谱线强度的影响。结果表明, 随着射频功率从1100~1400W的逐渐升高, 各元素分析谱线的强度逐渐增强, 背景强度也增大, 但各待测元素谱线的信噪比有所不同, 由于射频功

率的增大导致等离子炬管损坏的机率也越大, 折中考虑信噪比和发射强度, 本实验选取射频功率1350W。

2.3.2 雾化气流量的选择

雾化气流量不仅影响单位时间内进入等离子炬样品的量和雾化效率, 而且还影响各待测元素在ICP通道内的停留时间。在选定的射频功率下, 考察了不同雾化气流量对待测元素分析信号的影响。结果表明, 在0.7~1.1L/min范围内, 随着雾化气流量增加, 各待测元素的谱线强度迅速增强, 但大于0.85L/min后, 绝大多数待测元素的谱线强度逐渐降低, 相应的光谱背景的发射强度也随之降低, 雾化气流量在0.85~0.90L/min时, 多数待测元素的信噪比达到了最大, 本实验选择雾化气流量为0.85L/min。

2.3.3 其他参数的选择

辅助气的流量及试液的提升量随谱线强度的变化趋势与雾化气流量相似, 谱线强度先增大后减小, 但相对变化幅度较小, 本实验设定辅助气的流量为0.2L/min, 试液的提升量为1.5mL/min, 观测高度13mm。

2.4 分析线的选择

本实验中待测元素均存在有多条灵敏线, 参考仪器所提供的各待测元素分析线的信背比以及受干扰情况分别选择多条谱线, 通过对每条谱线进行标准溶液与样品空白扫描后的图谱的对比, 选择对待测元素干扰少、谱线强度高、信背比大的谱线作为分析线, 各待测元素分析线见表1。

表1 元素的分析线、线性范围、线性相关系数及检出限
Table 1 Detection wavelengths, linearity ranges, linear correlations and detection limits of trace elements

元素	分析线/nm	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性相关系数(R^2)	检出限/($\mu\text{g/L}$)
Mg	279.077	10.00~500.00	0.9999	3.06
Al	396.153	10.00~500.00	1.0000	3.41
Ti	334.940	7.00~500.00	0.9998	2.12
Cr	267.716	4.00~500.00	0.9999	1.36
Mn	228.616	8.00~500.00	0.9997	2.34
Fe	239.562	13.00~500.00	1.0000	4.05
Ni	251.611	2.00~500.00	0.9998	0.43
Cu	327.393	2.00~500.00	0.9999	0.57
Zn	206.200	1.00~500.00	1.0000	0.28
As	188.979	8.00~500.00	0.9999	2.26
Cd	214.440	1.00~500.00	1.0000	0.17
Pb	220.353	2.00~500.00	0.9998	0.59

2.5 共存元素的干扰

元素分析谱线的选择最大程度地避免了分析谱线与干扰谱线的重叠, 消除大量的光谱干扰。待测溶液中基体元素Ca对待测元素的干扰实验结果表明, Ca对待测元素有轻微的抑制作用, 本实验采用基体匹配法配制各待测元素标准溶液, 并通过仪器自带的应用软件, 在分析线两侧的适当位置应用离峰背景扣除法进行背景扣除, 从而避免了基体元素Ca的干扰。其他共存元素由于在待测溶液中的含量很低, 相互之间基本无干扰, 可直接进行分析。

2.6 内标元素的选择

由于溶液物理化学性质的不同以及实验条件的会影响

给实验带来误差,加入内标可以有效地校正这些误差^[15-19]。理想的内标元素不仅可以用来补偿ICP中激发条件的波动,也可以校正分析物引入ICP的速率以及分析元素在ICP中分布的变化。内标元素一般选择谱线稳定性好、干扰极少且试样中不含有的元素^[20]。本实验以Y为内标元素,考察了有无内标条件下各待测元素的加标回收率和相对标准偏差。实验结果表明,内标元素Y的加入可显著提高待测元素的回收率,并改善测定的精密度。因此,选择Y为内标元素。

2.7 方法的分析性能

2.7.1 线性范围、相关系数及检出限

吸取10.00、20.00、50.00、100.00、500.00 $\mu\text{g/L}$ 的各元素标准溶液,按照仪器设定的工作条件待仪器稳定后以各元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标绘制标准曲线。用空白溶液连续测定计算其相对标准偏差,取3倍标准偏差所对应的质量浓度为各元素的检出限。各待测元素的线性范围、线性相关系数及检出限见表1。

2.7.2 方法准确度及精密度

按照1.2节中样品处理方法制备样液,并加入内标元素Y,在选定的ICP-OES操作参数条件下连续测定某丙酸钙样品11次,并进行加标回收实验,见表2,可以看出,各待测元素的加标回收率在91.2%~110.6%,相对标准偏差在1.1%~3.8%之间。

表2 精密度和回收率实验
Table 2 Precision and recovery of the method

元素	测定值/ $(\mu\text{g/g})$	加入量/ $(\mu\text{g/g})$	测得总量/ $(\mu\text{g/g})$	回收率/%	RSD/%
Mg	3.77	5.00	8.46	93.8	2.1
Al	2.62	5.00	7.85	104.6	1.3
Ti	1.89	5.00	7.33	108.8	3.4
Cr	4.18	5.00	8.81	92.6	3.7
Mn	1.35	5.00	6.12	95.4	1.8
Fe	5.64	5.00	11.17	110.6	2.2
Ni	ND	5.00	4.61	92.2	2.6
Cu	1.69	5.00	6.88	103.8	1.1
Zn	7.13	5.00	11.94	96.2	2.5
As	1.27	5.00	6.05	95.6	3.8
Cd	0.46	5.00	5.02	91.2	3.1
Pb	1.93	5.00	7.15	104.4	2.0

注:ND.未检出。表3同。

2.8 样品分析

表3 样品分析结果($n=11$)
Table 3 Analytical results for real samples ($n=11$)

		$\mu\text{g/g}$							
元素	样品1	样品2	样品3	样品4	元素	样品1	样品2	样品3	样品4
Mg	3.77	8.21	4.63	9.75	Ni	ND	0.51	0.88	ND
Al	2.62	1.34	4.08	1.28	Cu	1.69	2.39	0.90	1.71
Ti	1.89	3.16	6.06	2.79	Zn	7.13	16.04	12.31	5.52
Cr	4.18	4.72	2.33	0.91	As	1.27	1.86	0.56	1.03
Mn	1.35	0.84	2.45	2.26	Cd	0.46	ND	ND	1.25
Fe	5.64	11.32	8.09	13.68	Pb	1.93	0.77	1.43	0.91

应用上述方法通过在线加入内标元素Y,对来自4个不同厂家的食品添加剂丙酸钙进行分析,表3结果表明,

所有丙酸钙中12种杂质元素的含量均低于 $20\mu\text{g/g}$,其中重金属元素的含量均在 $5\mu\text{g/g}$ 以下,低于我国食品添加剂中重金属元素的限量标准。

3 结论

本实验应用电感耦合等离子体发射光谱法测定了新型食品添加剂丙酸钙中Mg、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb12种杂质元素的含量,优化了仪器的工作参数,选择Y为内标元素校正了由于溶液物理化学性质的不同以及实验条件的影响给实验带来误差,采用基体匹配法并结合离峰背景扣除法,消除了基体元素Ca的干扰。研究结果显示,丙酸钙中12种杂质元素的含量均低于 $20\mu\text{g/g}$,其中重金属元素的含量均在 $5\mu\text{g/g}$ 以下。本方法简单,快速,准确度高,精密度好,可以满足食品添加剂丙酸钙中杂质元素的快速检测要求。

参考文献:

- [1] 严成. 丙酸钙对牛肉保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(14): 300-303.
- [2] 高新, 杨德玉, 王小刚, 等. 无毒食品防腐剂丙酸钙的制备[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 89-93.
- [3] 李涛, 马美湖, 蔡朝霞, 等. 废弃鸡蛋壳中碳酸钙制取丙酸钙的工艺条件[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 508-512.
- [4] 王岁楼, 李和平. 利用氧化钙为钙剂制备食品添加剂丙酸钙的反应条件研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1998, 19(1): 24-27.
- [5] 张小燕, 张勤, 杨德玉, 等. 食品防腐剂丙酸钙中微量元素铬的测定[J]. 食品科学, 2003, 24(2): 115-118.
- [6] 武耐英, 杨德玉, 卢德华, 等. 双表面活性剂增敏光度法测定丙酸钙中的痕量铅[J]. 食品工业科技, 2005, 26(2): 161-163.
- [7] 孙涛, 龙丹凤, 辛国省, 等. 微波消解ICP-AES法测定鸡肌肉无机元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1965-1967.
- [8] TAVAKOLI L, YAMINI Y, EBRAHIMZADEH H, et al. Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 737-743.
- [9] 刘华, 谢灵芝, 李健. ICP-OES测定奶茶粉中的常量、微量元素[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 179-182.
- [10] CASTRO G R, CRISTANTE V M, PADILHA C C F, et al. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-aminothiazole[J]. Microchim Acta, 2008, 160(1/2): 203-209.
- [11] 石元值, 冯启华, 马立峰, 等. ICP-OES法同时测定茶叶中La、Ce、Pr、Sm、Nd五种稀土元素[J]. 食品科学, 2008, 29(4): 310-313.
- [12] REZIC I, ZEINER M, STEFFAN I. Determination of 28 selected elements in textiles by axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Talanta, 2011, 83(3): 865-871.
- [13] REZIC I, STEFFAN I. ICP-OES determination of metals present in textile materials[J]. Microchim J, 2007, 85(1): 46-51.
- [14] STEPAN M, MUSIL P, POUSSSEL E, et al. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Spectrochim Acta B, 2001, 56(4): 443-453.
- [15] SULEIMAN J S, HU B, PENG H, et al. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol- II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES[J]. Talanta, 2009, 77(5): 1579-1583.
- [16] 聂西度, 谢华林. 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[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 155-158.
- [17] 符靓, 唐有根. 电感耦合等离子体质谱法测定食品添加剂中的微量元素[J]. 食品工业科技, 2012, 33(9): 362-365.
- [18] 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: 124-128.
- [19] 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.
- [20] LANTE A, LOMOLINO G, CAGNIN M, et al. Content and characterization of minerals in milk and in Crescenza and Squacquerone Italian fresh cheeses by ICP-OES[J]. Food Control, 2006, 17(3): 229-233.