

ICP-AES 测定酱油样品中多元素含量

ICP-140

摘要：参考食品安全国家标准《GB 5009.268-2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定》，利用岛津 ICPE-9820 测定了酱油样品的 K、Ca、Na、Mg 等常量元素含量，以及 Se、Cd、As、Ni 和 Cr 等微量元素含量。两小时后重复测定样品验证仪器的稳定性，并通过加标回收率实验对方法的准确性进行验证。实验结果表明，仪器稳定性良好，酱油样品两次测定结果 RSD 在 0.09%~3.13% 之间，结果重现性良好；样品加标回收率在 90.0%~109.7% 之间，该方法适用于酱油样品中多元素的含量分析。

关键词：酱油 常量元素 微量元素 ICP-AES

酱油是以富含蛋白质的豆类和富含淀粉的谷类及其副产品为主要原料，在微生物的催化作用下分解热成并经浸提取的调味汁液。其生产过程中环境比较开放，且周期性长，容易产生或引入有毒有害元素，危害人体健康。国家标准《GB 2717-2003 酱油卫生标准》规定了酱油中理化指标相应要求，其理化指标中元素含量测定参照《GB 5009.268-2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定》相应规定。

本文参照方法 GB 5009.268-2016，采用微波消解法，使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICPE-9820)，测定了酱油样品及酱油加标样品中 K、Ca、Na、Mg 等常量元素含量，以及 Se、Cd、As、Ni、Cr 等微量元素含量，两小时后重复测定样品，验证仪器稳定性，并通过加标回收率实验对方法的准确性进行验证。实验结果表明，仪器稳定性良好，方法操作简单，精密度高，适用于酱油样品中金属元素的含量分析。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿，均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验用硝酸和双氧水均为优级纯；实验用水均为去离子水。

1.3 样品处理

移取 0.3 g (精确至 0.0001 g) 酱油样品，于聚四氟乙烯微波消解罐中。加入 10 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 ，盖上消解盖，预消解 2-3 小时后，放入微波消解仪中消解，消解程序见表 1。消解结束后冷却至室温，将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀。每 10 mL 样品加入 50 μL 浓度为 1000 mg/L 的 Y 溶液，相同的方法制取空白样品和加标回收样品。

表1 微波消解程序

| | 步骤 | 控制温度(°C) | 升温时间 | 恒温时间 |
|------|----|----------|-------|--------|
| 消解程序 | 1 | 120 | 5 min | 5 min |
| | 2 | 150 | 5 min | 10 min |
| | 3 | 190 | 5 min | 20 min |

1.4 仪器参数

仪器参数如下(表2)

表2 仪器参数表

| 观测方向 | 雾化器类型 | 炬管类型 | 雾化室 | 辅助气流速(L/min) | 等离子气流速(L/min) | 载气流速(L/min) | 高频频率(MHz) | 高频输出功率(KW) |
|-------|-------|------|-----|--------------|---------------|-------------|-----------|------------|
| 轴向/径向 | 同心 | 标准 | 旋流 | 1.2 | 14 | 0.7 | 27.12 | 1.2 |

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用1%硝酸配制K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Zn、S、P、Pb、B、Ba、Se、Cd、As、Ni和Cr的混合标准溶液系列，浓度分别为0、0.05、0.1、0.5、1、5、10和50 mg/L，每10 mL标准溶液加入50 μL浓度为1000 mg/L的Y溶液做为内标。轴向径向同时观测，内标法测定。标准溶液浓度见表3：

表3 标准溶液浓度及分析波长

| 元素 | 波长(nm) | 标准曲线浓度(mg/L) | | | | | | | | |
|-----|---------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 | STD7 | STD8 | STD9 |
| Al | 394.403 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | --- | --- | --- |
| As | 193.759 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | --- | --- | --- | --- |
| B | 249.773 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | --- | --- | --- | --- |
| Ba* | 455.403 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | --- |
| Ca* | 422.673 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | 50 |
| Cd | 226.502 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr | 206.149 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Fe | 259.940 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | --- | --- | --- | --- |
| K* | 766.490 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | 50 |
| Mg* | 383.826 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | 50 |
| Na* | 588.995 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | 50 |
| Ni | 341.476 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | --- | --- | --- | --- | --- |
| P | 178.287 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | 50 |
| Pb | 220.353 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | --- | --- | --- | --- | --- |
| S | 180.731 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | --- |
| Se | 203.985 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Zn | 206.200 | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.0 | --- | --- | --- | --- |

备注：*为径向观测。

2.2 部分元素标准曲线

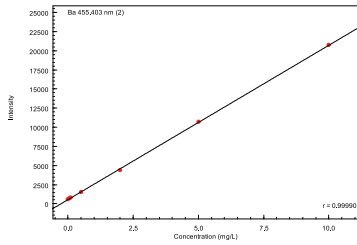


图1 Ba元素的标准曲线 r=0.99990

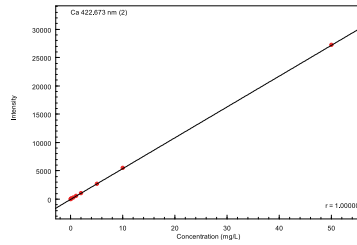


图2 Ca元素的标准曲线 r=1.00000

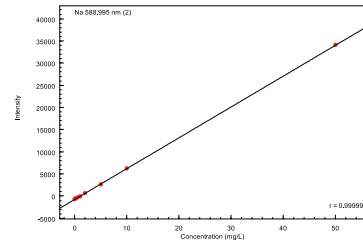


图3 Na元素的标准曲线 r=0.99990

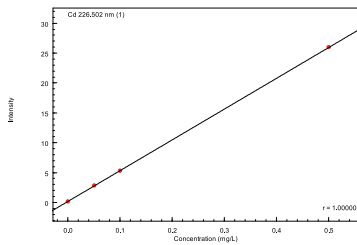


图4 Cd元素的标准曲线 r=1.00000

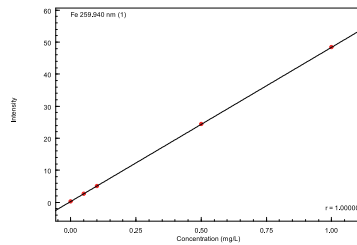


图5 Fe元素的标准曲线 r=1.00000

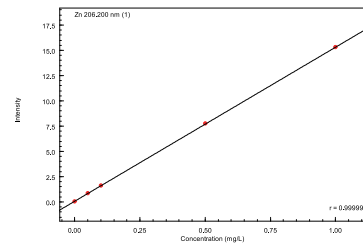


图6 Zn元素的标准曲线 r=0.99999

备注: 条件1为轴向观测, 条件2为径向观测。

2.3 部分元素质量轮廓图

B 249.773 Best
条件1

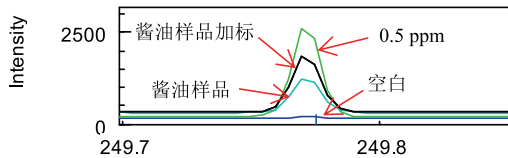


图7 B元素谱峰轮廓图

Cr 206.149 Best
条件1

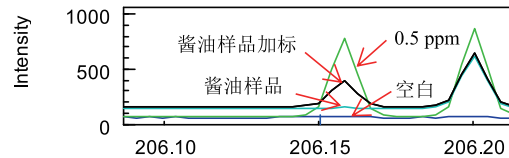


图8 Cr元素谱峰轮廓图

Fe 259.940 Best
条件1

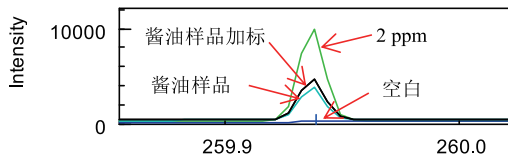


图9 Fe元素谱峰轮廓图

Ba 455.403 Best
条件2

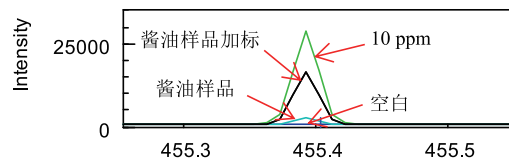


图10 Ba元素谱峰轮廓图

Ca 422.673 Best
条件2

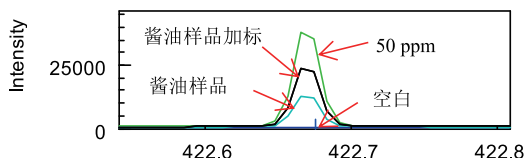


图11 Ca元素谱峰轮廓图

Mg 383.826 Best
条件2

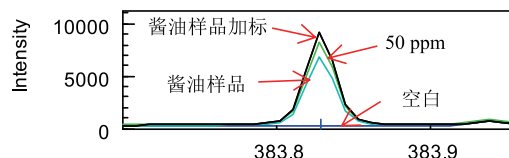


图12 Mg元素谱峰轮廓图

备注: 条件1为轴向观测, 条件2为径向观测。

2.4 方法检出限

按照实验方法分别对标准曲线空白和方法空白进行 11 次测定，以测定结果的 3 倍标准偏差计算仪器检出限和方法检出限，结果见表 4。

表4 仪器检出限和方法检出限

| 元素 | 仪器检出限(mg/L) | 方法检出限(mg/kg) |
|-----|-------------|--------------|
| Al | 0.0020 | 0.34 |
| As | 0.051 | 2.6 |
| B | 0.00012 | 0.020 |
| Ba* | 0.0078 | 1.3 |
| Ca* | 0.058 | 9.6 |
| Cd | 0.00076 | 0.13 |
| Cr | 0.0036 | 0.60 |
| Fe | 0.00025 | 0.041 |
| K* | 0.50 | 28 |
| Mg* | 0.13 | 22 |
| Na* | 0.032 | 5.4 |
| Ni | 0.0017 | 0.28 |
| P | 0.052 | 8.7 |
| Pb | 0.011 | 1.8 |
| S | 0.070 | 12 |
| Se | 0.022 | 3.6 |
| Zn | 0.0019 | 0.31 |

备注：*为径向观测。

2.5 样品分析结果

使用岛津 ICPE-9820 测定了酱油样品中 K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Zn、P、S、Pb、B、Ba、Se、Cd、As、Ni 和 Cr 元素含量，其中 K、Ca、Na、Mg、Ba 采用径向观测，Al、Fe、Zn、P、S、Pb、B、Se、Cd、As、Ni 和 Cr 采用轴向观测。使用内标法测定，两小时后重复测定样品。仪器性能稳定，两次测定结果 RSD 在 0.09%~3.13% 之间，结果重现性良好。酱油样品测定结果及 2 小时后重复测定结果见表 5：

表5 样品测定结果

| 元素 | 测定结果 (mg/L) | RSD (%) | 2h 后测定 (mg/L) | 两次测定 平均值(mg/L) | 两次测定 RSD (%) | 样品含量 (mg/kg) |
|-----|----------------|------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| Al | 0.059 | 2.38 | 0.057 | 0.058 | 1.71 | 9.67 |
| As | N.D | --- | N.D | --- | --- | --- |
| B | 0.22 | 0.44 | 0.23 | 0.23 | 3.13 | 38.3 |
| Ba* | 0.78 | 0.88 | 0.77 | 0.77 | 0.090 | 128 |
| Ca* | 16.5 | 1.25 | 16.3 | 16.40 | 0.86 | 2733 |
| Cd | N.D | --- | N.D | --- | --- | --- |
| Cr | N.D | --- | N.D | --- | --- | --- |
| Fe | 0.82 | 0.12 | 0.83 | 0.82 | 0.26 | 137 |
| K* | 242 | 0.96 | 238 | 240 | 1.18 | 40000 |
| Mg* | 42.0 | 0.77 | 41.4 | 41.7 | 1.02 | 6950 |
| Na* | 288 | 3.32 | 286 | 287 | 0.49 | 47833 |
| Ni | 0.14 | 0.80 | 0.14 | 0.14 | 0.52 | 23.3 |
| P | 98.2 | 0.39 | 97.2 | 97.7 | 0.72 | 16283 |
| Pb | N.D | --- | N.D | --- | --- | --- |
| S | 61.9 | 0.53 | 61.2 | 61.6 | 0.80 | 10267 |
| Se | N.D | --- | N.D | --- | --- | --- |
| Zn | 0.36 | 0.60 | 0.36 | 0.36 | 0.39 | 60.0 |

备注：*为径向观测。

同时，进行加标回收实验以验证方法的准确性，实验结果表明，各元素加标回收率均在 90.0%~109.7% 之间。两小时后重复测定加标样品，仪器性能稳定，两次测定结果 RSD 在 0.01%~3.86% 之间，结果重现性良好，酱油加标样品及 2 小时后重复测定结果见表 6：

表6 加标回收试验结果

| 元素 | 测定浓度 (mg/L) | RSD (%) | 2h 后测定 (mg/L) | 两次测定 平均值(mg/L) | 两次测定 RSD(%) | 加标量 (mg/L) | 回收率 (%) |
|-----|----------------|------------|------------------|-------------------|----------------|---------------|------------|
| Al | 3.46 | 0.54 | 3.41 | 3.44 | 1.03 | 3.50 | 96.5 |
| As | 0.14 | 2.82 | 0.13 | 0.13 | 1.06 | 0.15 | 90.0 |
| B | 0.38 | 0.35 | 0.38 | 0.38 | 0.010 | 0.15 | 100.7 |
| Ba* | 5.58 | 1.12 | 5.61 | 5.60 | 0.38 | 5.00 | 96.4 |
| Ca* | 31.3 | 1.08 | 31.3 | 31.3 | 0.010 | 15.0 | 99.3 |
| Cd | 0.11 | 0.34 | 0.11 | 0.11 | 0.010 | 0.10 | 105.0 |
| Cr | 0.20 | 0.78 | 0.20 | 0.20 | 0.35 | 0.20 | 100.3 |
| Fe | 1.02 | 0.14 | 1.03 | 1.03 | 0.69 | 0.20 | 100.3 |
| K* | 247 | 0.89 | 244 | 246 | 0.86 | --- | --- |
| Mg* | 56.8 | 0.88 | 56.8 | 56.8 | 0.010 | 15.0 | 100.7 |
| Na* | 275 | 1.06 | 281 | 278 | 1.53 | --- | --- |
| Ni | 0.30 | 0.69 | 0.30 | 0.30 | 0.47 | 0.15 | 109.7 |
| P | 98.2 | 0.19 | 97.2 | 97.7 | 0.72 | --- | --- |
| Pb | 0.15 | 4.50 | 0.16 | 0.16 | 1.82 | 0.15 | 103.3 |
| S | 62.3 | 0.13 | 61.7 | 62.0 | 0.68 | --- | --- |
| Se | 0.47 | 3.41 | 0.45 | 0.46 | 3.86 | 0.50 | 91.7 |
| Zn | 0.36 | 0.20 | 0.36 | 0.36 | 0.010 | --- | --- |

备注：*为径向观测。

■ 结论

使用岛津公司 ICPE-9820 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪测定了酱油样品中 K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Zn、S、P、Pb、B、Ba、Se、Cd、As、Ni 和 Cr 元素含量，同时分析加标样品，加标回收率均在 90.0%~109.7% 之间。两小时后重复测定样品，仪器性能稳定，结果重现性良好。该方法精密度高，分析速度快，操作简单，可满足酱油样品中多种金属元素同时分析的要求。软件后处理功能强大，可以实现元素波长的后添加；自动推荐最佳波长功能，保证了酱油类样品测定结果准确度和精密度。