

ICP-AES 内标法测定食品级高浓度磷酸中的杂质元素

ICP-077

摘要: 参考 SN/T 2049-2008《进出口食品级磷酸中铜、镍、铅、锰、镉、钛的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，将标准加入法改为内标法，采用 ICP-AES 内标法测定了食品级高浓度磷酸中的 10 种杂质元素，标准曲线线性良好，线性相关系数 r 值 0.99953~1，加标回收率从 87.3% 到 110%，仪器的检出限均低于 0.04 mg/L，完全满足该行业对杂质元素的监控要求。

关键词: ICP 食品级磷酸 杂质元素 内标法

磷酸在食品工业中用作酸味剂、营养发酵剂，用于面包烘焙、果蔬罐头的特色保水剂，抑制微生物生长，延长保质期；用于饮料、果汁、可可制品、乳酪和食用油等之中。可用于干酪涂味的乳化作用和酸化。在食品加工中一般添加 3~5‰。根据 GB3149-2004《食品添加剂-磷酸》的规定，要求砷 $\leq 0.00005\%$ ，重金属以铅计 $\leq 0.0005\%$ ，但该检测方法分别以分光光度法和比色法为主，方法操作繁琐、耗时，而且灵敏度不高。SN/T 2049-2008《进出口食品级磷酸中铜、镍、铅、锰、镉、钛的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》则规定了六种元素的分析方法，该标准采用标准加入法测定，要求的检出限锰为 0.1 mg/kg，其它元素为 1 mg/kg。本文采用 ICP-AES 内标法测定食品级高浓度磷酸中的杂质元素，方法操作简单，适用性好，很好的解决了杂质元素测试的难题。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称量样品 95% 含量磷酸 5 g，纯水定容至 50 mL，加入 1000 mg/L 的 Y (242.220 nm) 标液 0.1 mL。配制浓度分别为 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 mg/L 的 Al、As、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、S、Zn 的标准曲线，100 mL 容量瓶，加入 0.2 mL 的 1000 mg/L 的 Y 标液。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	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)
纵向轴向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

结果与讨论

2.1 标准曲线配制

表2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	分析波长 (nm)	观测方式	标准曲线浓度							单位
			STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	
Al	396.153	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
As	189.042	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
Cr	205.552	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
Cu	224.700	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
Fe	239.562	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
Mg	279.553	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L

Mn	260.569	纵向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
Ni	231.604	纵向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
S	180.731	轴向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L
Zn	206.200	纵向	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	mg/L

2.2 部分元素的标准曲线

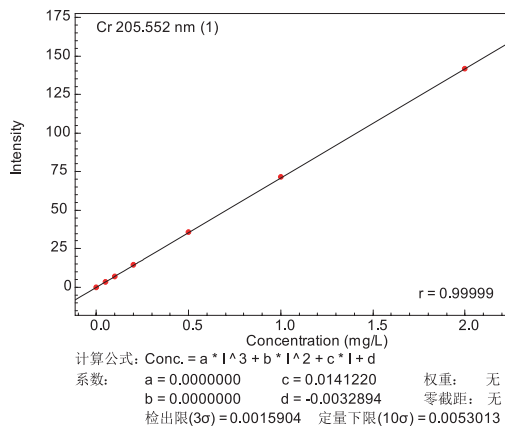


图1 Cr的标准曲线

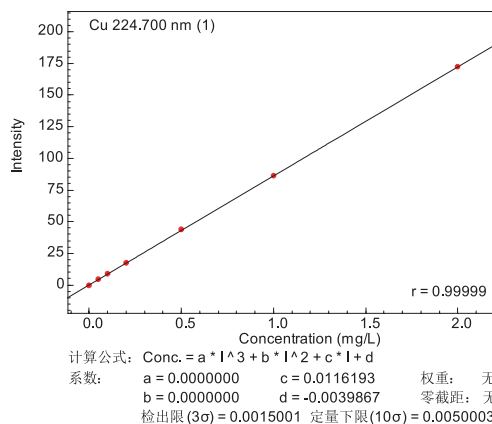


图2 Cu的标准曲线

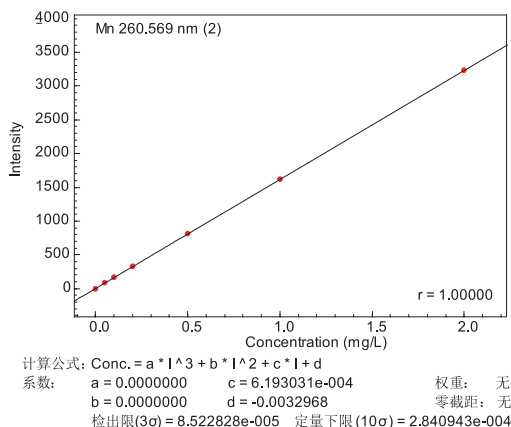


图3 Mn的标准曲线

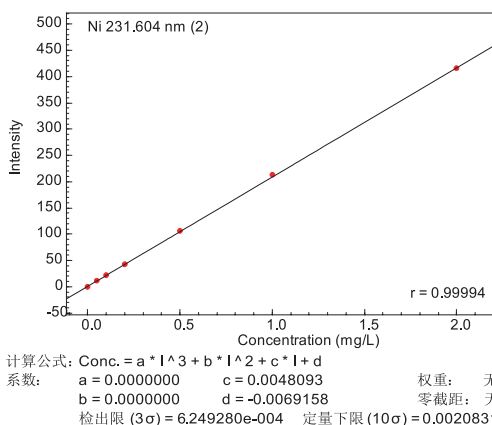


图4 Ni的标准曲线

2.3 部分元素标准曲线谱峰轮廓图

Cr 205.552 Best

条件1

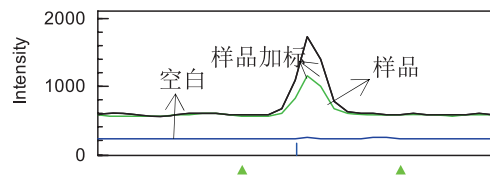


图5 Cr的谱峰轮廓图

Cu 224.700 Best

条件1

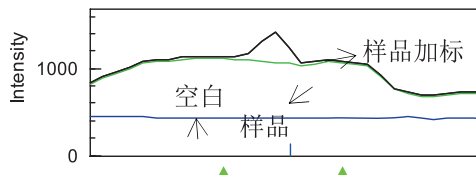


图6 Cu的谱峰轮廓图

Mn 260.569 Best

条件2

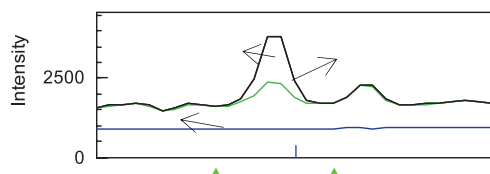


图7 Mn的谱峰轮廓图

Ni 231.604 Best

条件2

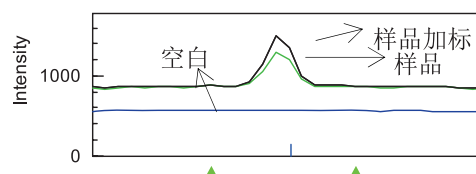


图8 Ni的谱峰轮廓图

2.4 样品分析及方法检出限

使用 ICP-AES 法直接测量蜂蜜样品，对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，见表 3。

表3 磷酸样品分析及检出限

元素	测定数据 (mg/L)	RSD (%)	检出限 (mg/L)	磷酸中含量 (mg/Kg)
Al	0.276	0.33	0.002	2.76
As	0.0727	15.17	0.039	0.727
Cr	0.0947	0.74	0.002	0.947
Cu	0.0223	1.64	0.002	0.223
Fe	1.55	0.03	0.001	15.5
Mg	0.0202	0.95	0.00039	0.202
Mn	0.0104	0.49	0.00008	0.104
Ni	0.0574	0.61	0.0002	0.581
S	1.02	4.62	0.016	10.2
Zn	ND	13.73	0.0005	ND

注：ND=No Detected

2.5 样品加标回收率

准确称量三份 5 g 的磷酸于 50 mL 容量瓶，分别加入 1000 mg/L 的 Y 0.1 mL，分别取 0.15、0.5、2.5 mL 10 mg/L 混标溶液于三个样品中，以纯水定容至 50 g 加标回收率结果见表 4。

表4 样品回收率值

元素	加标前含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后含量 (mg/L)	回收率 (%)
Al	0.276	0.500	0.789	102.6
As	0.073	0.030	0.103	101.0
Cr	0.095	0.100	0.190	95.3
Cu	0.0223	0.030	0.0497	91.3
Fe	1.550	0.500	2.000	90.0
Mg	0.0202	0.030	0.0496	98
Mn	0.010	0.030	0.039	94.7
Ni	0.0574	0.030	0.0836	87.3
S	1.020	0.500	1.570	110.0
Zn	ND	0.100	0.091	91.4

结论

采用 ICP-AES 内标法测定了食品级高浓度磷酸中的 10 种杂质元素，标准曲线线性良好，线性相关系数 r 值 0.99953~1，加标回收率从 87.3% 到 110%，仪器的检出限均低于 0.04 mg/L，很好的满足了测试的要求。