

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0021 - 04

微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法 分析食品中的总硼

林 立, 杨彦丽, 周谔非, 田艳玲, 张曼玲
(国家食品质量监督检验中心, 北京 100083)

摘要: 采用微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - OES)测定了不同食品中总硼的含量。对微波消解样品前处理条件和仪器参数进行了选择和优化。方法对硼元素的检出限为 0.10 mg/kg。方法的精密度(RSD, $n=6$)为 1.6% ~ 6.8%;回收率为 96.5% ~ 104.0%。方法用于分析国家一级标准参考物质 GBW 07605(茶叶)、GBW 08501(桃叶)、面粉与鱿鱼粉中的硼,测定值与标准值或参考值吻合。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 硼; 食品

中图分类号: 0657.31; 0613.81 文献标识码: B

Determination of Total Boron in Foods by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion Sample Preparation

LIN Li, YANG Yan-li, ZHOU An-fei, TIAN Yan-ling, ZHANG Man-ling
(China Food Quality Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100083, China)

Abstract: A method for the determination of boron in foods by microwave sample digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry was proposed. The conditions for sample digestion and instrumental parameters were optimized by the experiments. The detection limit of the method for boron is 0.10 mg/kg and the recovery is 96.5% ~ 104.0% with precision of 1.6% ~ 6.8% RSD ($n=6$). The method has been applied to the determination of boron in National Standard Reference Materials GBW 07605 (tea), GBW 08501 (peach leaf) and flour, sleeve fish powder samples. The results are in good agreement with the certified or reference values.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; boron; food

硼是人体生长必需的元素,也是植物生长调节必需的元素。然而近年来毒理学试验表明,大量摄入硼酸及其盐类对人体健康的危害性很大。人体本来对少量的有毒物质可以自行分解排出体外,但是硼砂进入体内后经过胃酸作用就转变为硼酸,而硼酸在人体内有积存性,虽然每次的摄取量不多,但积

少而成多,连续摄取会在体内蓄积,妨害消化道酶的作用,引起食欲减退、消化不良、抑制营养素之吸收,促进脂肪分解,因而使体重减轻,其急性中毒症状为恶心、呕吐、腹泻、红斑、循环系统障碍、休克、昏迷等所谓“硼酸症”。硼砂的成人中毒剂量为 1 ~ 3 g,成人致死量为 15 g,婴儿致死量为 2 ~ 3 g^[1]。目前仍

收稿日期: 2007-06-28; 修订日期: 2007-08-15

作者简介: 林立(1977 -),女,四川宜宾市人,工程师,分析化学专业。E-mail: linli77422@yahoo.com.cn。

有些不法分子为了使产品煮不糊、韧性好、得率高,在制作腐竹、豆腐皮、米棕、米粉干和面条等粮食制品中添加硼砂,严重地危害了消费者的身心健康。

食品中总硼的含量现有分析方法多为分光光度法,包括甲亚胺-H分光光度法^[2-5]、姜黄素分光光度法^[6-7]、胭脂红分光光度法^[8]和荧光光度法等^[9]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[10-13]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[14]等。微波消解法进行样品前处理具有简便、快速、空白低等优点,而ICP-AES法具有较高的灵敏度与较宽的线性范围,能够满足各种含量的分析要求。二者相结合,可以很好地解决食品中总硼的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 2000 DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国PerkinElmer公司)。十字交叉雾化器,石英炬管,1.8 mm陶瓷中心管。测量波长:硼249.772 nm或249.677 nm、钇371.029 nm,功率300 W,进样速率1.5 mL/min,载气流量0.8 L/min,辅助气流量0.2 L/min,冷却气流量15 L/min。

CEM MARS5 微波消解仪(美国CEM公司),包括微波炉、聚四氟乙烯-四氟乙烯(PTFE-TFE)高压消解罐及固定装置。有可编程温度/压力-时间监控功能,可以在消解过程中监测温度。

Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司)。

1.2 主要试剂及样品

1000 mg/L硼标准储备溶液。标准溶液系列由硼标准储备溶液逐级稀释配得,介质为0.82 mol/L HNO₃;100 mg/L钇标准溶液(作为内标,校正基体效应的影响和仪器灵敏度的漂移);HNO₃(优级纯,美国Merck公司);H₂O₂(MOS级)。超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm):由Milli-Q超纯水系统制得,用于配制所有标准溶液与样品溶液。

国家一级标准参考物质GBW 07605(茶叶)与GBW 08501(桃叶)。

1.3 样品处理

准确称取制备均匀的固体样品0.5000 g(液体样品1.0000 g),置于酸煮洗净的聚四氟乙烯消解罐中,加入3 mL浓HNO₃和2 mL H₂O₂。按照预先设定好的消解程序加热消解。消解完毕后,冷却至室温,打开密闭消解罐,样品消解液转移至干净

的50 mL塑料瓶,以少量超纯水洗涤消解罐与盖子3~4次,洗液合并至塑料瓶中,同时加入0.50 mL 100 mg/L钇标准溶液(样品溶液中含有1.00 mg/L钇标准溶液),定重至50.00 g,混匀。随同样品进行空白试验。

1.4 标准曲线的绘制

分别用0.82 mol/L HNO₃将硼标准储备溶液逐级稀释为0.020、0.050、0.30、1.00、2.00 mg/L的硼标准溶液系列(标准溶液系列也应含有1.00 mg/L钇标准溶液),以0.8 mol/L HNO₃作为空白。在优化的实验条件下,采集空白及标准溶液系列,由硼元素与钇元素的强度比值绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择与优化

2.1.1 样品前处理方法

对于无机元素的测定,常见的前处理方法主要有干法灰化法、湿法灰化法与近年来逐渐普及的微波消解法。对硼的检测来说,微波消解法有其他方法不可比拟的优势,微波消解罐为聚四氟乙烯材料,可最大限度地减少由于前处理过程中器皿可能带来的硼的污染;且微波消解系统为全密闭方法,不至于造成硼元素的损失。因此,实验中选择微波消解法进行样品的前处理。

2.1.2 消解体系与试剂用量的选择

常规用于分解样品的无机酸中,浓HNO₃通常被认为是ICP-OES分析最理想的酸介质。其原因在于它不仅可以将许多样品中的无机元素释放出来,形成溶解度很高的硝酸盐,而且黏度小,在进样系统中流速比较稳定。H₂O₂是一种弱酸性氧化剂,在较低温度下即可分解成高能态活性氧,与浓HNO₃共用,可以大大提高混合液的氧化能力,完全破坏有机物。本实验选择HNO₃-H₂O₂作为消解酸体系,分别改变酸的用量与比例,考察了国家一级标准物质GBW 07605(茶叶)和其他各种样品(面粉、腐竹、肉丸、酱油等)的消解效果。结果表明,用3 mL HNO₃-2 mL H₂O₂可以完全消解0.5000 g样品,且空白满足实验要求。

2.1.3 消解程序的确定

微波消解条件优化后的程序见表1。实验表明,对于多数食品样品如面粉、腐竹、肉丸、酱油等选用程序1即可;而对于某些脂肪含量较高的样品,采

用程序 1 难以消解,程序 2 则可将其完全消解。

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave sample digestion

步骤	消解程序 1			消解程序 2		
	升温时间	升至温度	保温时间	升温时间	升至温度	保温时间
	t/min	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/min	t/min	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/min
1	5	120	5	5	120	2
2	5	150	10	5	170	8
3	-	-	-	5	180	5

2.1.4 待测液体系酸度的选择

考察了酸度变化对硼元素 ICP-OES 响应值的影响。图 1 表明,待测液中酸度的变化对硼元素在 ICP-OES 上的响应值有比较大的影响。当酸度在 1.6 mol/L 以内时,硼的强度值变化较小。本实验中,标准曲线和待测液的酸度均控制在 0.8 mol/L 左右。

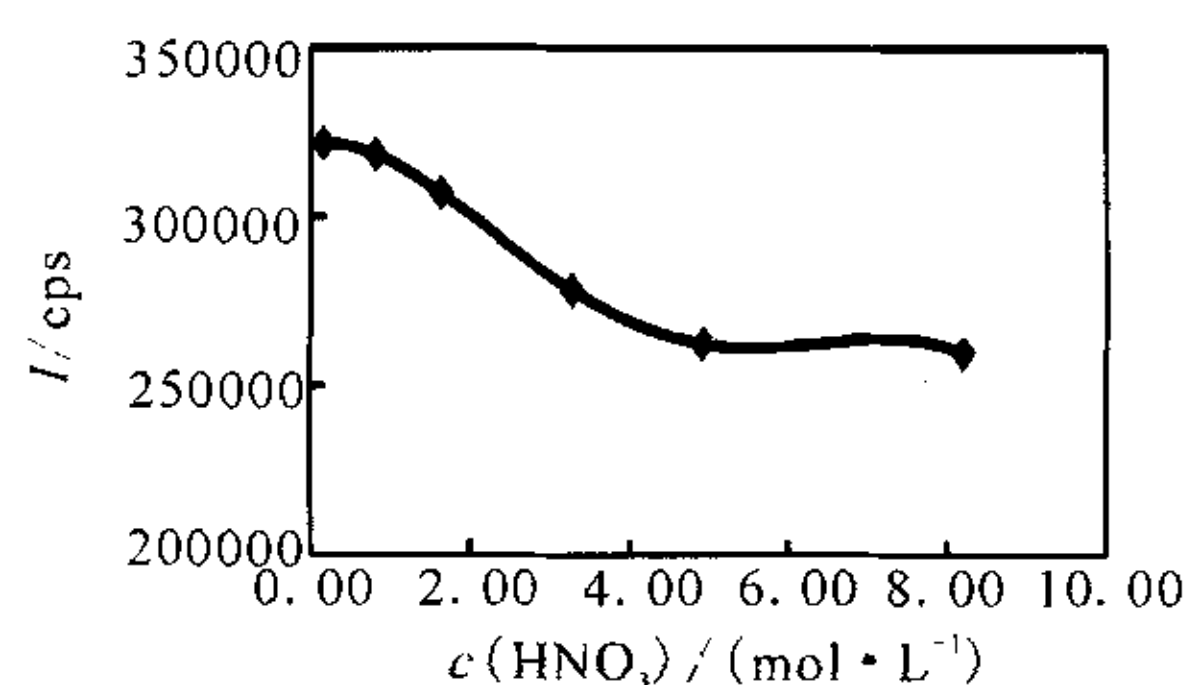


图 1 酸度对硼元素响应值的影响

Fig. 1 Effect of solution acidity on signal of boron

2.2 仪器参数的选择与优化

2.2.1 波长的选择和共存元素的干扰

在仪器允许的 6 条可选波长中,选择灵敏度相对较高的 4 条谱线(B 249.677 nm、B 249.772 nm、B 208.889 nm 和 B 208.957 nm)进行了条件考察。实验表明, B 249.772 nm 谱线的灵敏度最高,约为 B 249.677 nm 谱线的 2 倍;而 B 208.889 nm、B 208.957 nm 谱线的灵敏度相对较差。采用不同波长测定时,测定值无显著性差异,因此选择灵敏度较高的 B 249.677 nm 和 B 249.772 nm 两条谱线进行测定。

谱线干扰是可预见的。Sn 249.677 nm、Tc 249.677 nm、Hg 249.678 nm、Cr 249.681 nm 可能对 B 249.677 nm 产生干扰;Fe 249.772 nm、Sn 249.772 nm、Hg 249.777 nm、Mn 249.779 nm 对 B 249.772 nm 产生干扰。针对这些可能产生的干扰

和食品中含量高的 K、Ca、Na、Mg 进行了干扰试验。在可能产生的各干扰元素中,Fe 含量在样品中普遍较高,同时从表 2 可以看出,当 Fe 在溶液中的含量超过 1000 mg/L 时,在 Fe 249.772 nm 处产生相当于约 0.18 mg/L B 的吸收值,所以当 Fe 的浓度过高时,可选择 B 249.677 nm 进行检测;但对于食品中 B 的测定,Fe 在待测液中的含量一般比较低,所以两条谱线均满足实验的要求。表 2 也表明,食品中含量较高的 K、Ca、Na、Mg 等元素对 B 的 ICP-OES 检测无显著性影响。

表 2 硼元素测定干扰试验

Table 2 Interference test of boron determination

共存元素	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		1 mg/L B 实测值 $\rho(B)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	浓度	硼元素本底值	B 249.677 nm	B 249.772 nm
K	1000	0.012	1.023	1.025
Na	1000	0.011	1.01	1.015
Ca	1000	0.005	1.034	1.029
Mg	1000	0.01	1.019	1.021
Cu	1000	0.013	1.012	1.015
Fe	1000	0.009	1.037	1.189
P	1000	0.001	1.057	1.042
Hg	1000	0.003	1.011	1.016
Mn	1000	0.012	1.019	1.015
Cr	1000	0.007	1.035	1.021
Sn	1000	0.009	1.023	1.017

2.2.2 内标元素对基体效应和仪器灵敏度漂移的校正

在本实验中,由于样品中基体对 Y 元素和 B 元素的影响相似,且 Y 元素在 ICP-OES 上的灵敏度较高,通常在食品中的含量极低,所以本实验采用 Y 元素来校正仪器灵敏度漂移对测定的影响。

2.3 硼的污染与记忆效应的克服

玻璃器皿极易引入硼的污染,因此尽量使用塑料器皿,并在使用前彻底清洗干净。此外,在整个试验过程中应尽量选用不含硼或硼含量低的试剂,以最大程度地降低其本底值。

硼易累积于仪器的进样系统产生记忆效应。在实验过程中,亦发现上述现象的存在。因此,在测定硼含量高的溶液后,采用 0.8 mol/L HNO₃ 冲洗进样系统。

2.4 方法的检出限和回收率

检出限为全流程空白溶液 11 次测量值的标准偏差的 3 倍(3 σ)所对应的浓度。本法硼的检出限为 0.10 mg/kg。

用本底值接近于 0 的面粉样品分别进行 0.10 mg/L 和 5.00 mg/L 两个水平的硼元素加标回收测定($n = 6$)。由表 3 结果可见,方法回收率为 96.5% ~ 104.0%。

表 3 回收率试验
Table 3 Recovery test of the method

$\rho(B)/(mg \cdot L^{-1})$								回收率 $R/\%$
添加量	分次测定值						\bar{x}	
0.10	0.088	0.110	0.100	0.097	0.089	0.095	0.097	96.5
5.00	5.35	5.20	4.94	5.36	5.09	5.26	5.20	104.0

3 样品分析

按照所建立的方法分别测定了不同基体的标准参考物质与实际样品,由表 4 中 ICP - OES 测定结果可见,测定值与标准值或参考值吻合。方法的精密度(RSD, $n = 6$)为 1.6% ~ 6.8%。

表 4 样品分析结果
Table 4 Analytical results of National Standard Reference Materials and practical samples

样品	$w(B)/(mg \cdot kg^{-1})$						RSD/%
	标准值或 参考值	分次测定值				\bar{x}	
GBW 07605 (茶叶)	15.00	15.08	14.87	15.50		14.98	2.1
		14.71	15.06	14.63			
GBW 08501 (桃叶)	45.8	43.36	42.57	44.69		43.25	2.0
		42.15	43.53	43.20			
鲑鱼粉	4.31 ^①	4.89	4.32	4.67		4.53	6.8
		4.86	4.17	4.27			
大豆粉	27.02 ^①	28.57	28.32	29.36		28.83	1.6
		28.42	29.37	28.95			
酱油	-	3.07	2.98	3.15		3.09	2.7
		3.20	3.01	3.12			

① 多家实验室比对结果。

4 结语

本文选择了微波消解进行样品前处理,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)作为分析手段,优化了微波消解与 ICP - OES 的实验条件,实现了对不同种类食品中总硼的测定。方法具有准确、快速、检出限低、灵敏度高等优点。采用标准参考物质

测定和加标回收进行方法验证,结果令人满意。

5 参考文献

[1] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(两部) 临床用药须知[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1989:639.

[2] Wimmer M A, Goldbach H E. A Miniaturized Curcumin Method for the Determination of Boron in Solutions and Biological Samples[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 1999, 162(1): 15 - 18.

[3] 张文德, 赵纳鹏. 3 - 甲氧基 - 甲亚基 H 光度法测定饮用天然矿泉水中硼酸[J]. *环境与健康杂志*, 2001, 18(3): 172 - 173.

[4] 李在均, 朱振中, 陈烨璞, 等. 3 - 甲氧基 - 甲亚基 H 光度法测定化妆品硼的研究[J]. *应用日用化学工业*, 1999(1): 45 - 46.

[5] 闫剑勇, 胡子谦, 姚科. 3 - 甲氧基 - 甲亚基 H 光度法测定食品中的硼酸[J]. *现代预防医学*, 2005, 32(6): 651 - 655.

[6] Sah R N, Brown P H. Boron Determination—A Review of Analytical Methods [J]. *Biochemical Journal*, 1997, 56: 285 - 304.

[7] 吴本复, 叶红鹰. 姜黄素法测定微量硼[J]. *理化检验: 化学分册*, 1996, 32(4): 236 - 237.

[8] 杨海云, 李海民, 孟瑞英. 微量硼的分析方法比较[J]. *盐湖研究*, 2005, 13(4): 58 - 61.

[9] 吴芳英, 黄坚锋, 嵇志琴. 荧光法测定硼的研究[J]. *分析试验室*, 1998, 17(6): 17 - 19.

[10] 项征. ICP - AES 法测定硼化无灰中硼元素含量[J]. *渤海大学学报*, 2004, 25(2): 112 - 114.

[11] 汪静玲, 钟汉鹏. ICP - AES 法测定腐竹中硼的研究[J]. *光谱实验室*, 1998, 15(4): 79 - 83.

[12] 魏玉芝, 周伟, 李文婧, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中硼的方法研究[J]. *食品与发酵工业*, 2006, 32(9): 130 - 133.

[13] Sun DaHi, Waters J K, Mawhinnay T P. Determination of Boron in Paints and Plant-derived Food by Ultrasonic Nebulization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Addition of Mannitol [J]. *Journal of AOAC International*, 1997, 80(1): 20 - 24.

[14] 杨红霞, 马新荣, 李冰, 等. 电感耦合等离子体光谱/质谱法测定环境样品中的硼[J]. *岩矿测试*, 2004, 23(4): 273 - 277.