

利用 IC-ICP-MS 快速分析虾肉中的多聚磷酸盐



作者

曾梦，严冬
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文建立了一种基于离子色谱-电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 联用技术快速测定虾肉中五种多聚磷酸盐的新型分析方案。该方案的创新性主要体现在：1) 利用 ICP-MS 对磷 (P) 元素的专属选择性，彻底排除了复杂基质在电导检测器上的非特异性响应干扰；2) 引入在线钪 (Sc) 内标实时校正机制，有效克服了高浓度 KOH 流动相梯度洗脱及长时间分析基体富集所带来的基线波动难题。经方法优化后，单个样品的分析时间大幅缩短至 18 min；虾肉基质加标样品中五种多聚磷酸盐的回收率达到 99%-106%，且实测含量 RSD < 2.6%。该方案为高效、精准地监测水产品中的复合磷酸盐保水剂提供了有力的技术支撑，对于保障食品安全具有重要的参考价值。

前言

常见的多聚磷酸盐包括正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐和六偏磷酸盐等，其作为常用的食品添加剂，在水产品加工过程中应用较为广泛，可保持水产品水分、改善口感，同时提高产品的出成率。然而，过量食用多聚磷酸盐会对人体健康产生负面影响，例如影响人体钙的吸收，且过量摄入磷有可能导致心血管疾病。因此，国内外针对水产品中多聚磷酸盐的使用有明确的禁用和限量规定。例如，欧盟法规 (EC) No 1333/2008 规定，水产品中磷酸盐 (E338-E452) 限量分档：鱼糜 1.0 g/kg (以 P_2O_5 计)，冷冻软体动物/甲壳类及湿腌鳕鱼 5.0 g/kg (以 P_2O_5 计)^[1]我国《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760-2024)^[2] 规定冷冻水产品中的磷酸盐限量为 5.0 g/kg (以磷酸根计)。

据文献报道，目前针对水产品中多聚磷酸盐的分析方法主要包括分光光度法^[3]、薄层色谱法^[4]和离子色谱法^[5]等。近年来，离子色谱法凭借高效、灵敏、准确等诸多优势，迅速发展成为水产品中多聚磷酸盐测定的重要技术手段。现有标准《食品安全国家标准食品中多种磷酸盐的测定》(GB 5009.256-2016)^[6]即采用配备电导检测器的离子色谱作为检测手段。尽管该标准方法为规范食品添加剂的使用提供了技术支撑，但在应对虾肉等复杂的水产品基质时，传统电导检测方法暴露出以下两大瓶颈：(1) 抗干扰能力弱，易出现假阳性：传统的电导检测器对所有导电物质均有响应，而虾肉等水产品中富含大量有机酸会导致色谱基线畸变或产生假阳性结果，影响定量的准确性；(2) 检测效率低下：单针样品分析时间长达约 60 min，极大地限制了实验室的高通量分析能力。

为突破上述瓶颈，本文采用离子色谱与电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 联用技术测定冷冻虾中的多聚磷酸盐。

实验部分

试剂和样品

实验用水为 Millipore 系统现制备的超纯水；KOH 为电子级，购于安谱公司；5 种磷酸盐标准溶液，购于国家标准物质研究中心；Sc 标准溶液 10000 mg/L，由安捷伦提供。

仪器和设备

采用 Agilent 7850 ICP-MS 系统，配备标准样品引入系统、Prin-Cen 离子色谱仪和 APS-22-1 色谱柱。

样品前处理

参照《食品安全国家标准食品中多种磷酸盐的测定》(GB 5009.256-2016)，称取 2.5 g 样品 (精确至 0.001 g)；用 50 mmol/L 氢氧化钠溶液洗入 100 mL 比色管中；混匀，定容至刻度；在 80 °C 超声提取 30 min，每隔 5 min 振摇一次，保持固定相完全分散；冷却至室温后，溶液经滤纸过滤；取滤液，在 4 °C 下以 8000 r/min 离心 10 min，取上清液备用。

标准品制备

制备 3 种不同浓度的校准标样 (含五种磷酸根)：2.5 ppm、5 ppm 和 10 ppm，其中磷酸根、焦磷酸根、三偏磷酸根和三聚磷酸根为混标，六偏磷酸根为单标。

IC-ICP-MS 操作条件

IC 和 ICP-MS 使用控制线完成控制联接，使用 PEEK 管路完成流路联接；IC 采用梯度洗脱；ICP-MS 采用 He 模式在线加内标方式进行分析。具体操作条件见表 1。

表 1. IC-ICP-MS 操作条件

Agilent 7850 ICP-MS 参数	
射频功率	1550 W
采样深度	10 mm
雾化气	0.9 L/min
蠕动泵	0.4 rps
雾化室温度	2 °C
补偿气	0.25 L/min
He 流量	4.5 mL/min
内标	在线加入 Sc 作为内标，实时校正基体波动
IC 参数	
色谱柱	APS-22-1, 4 mm × 150 mm
洗脱程序	梯度洗脱：35 mmol/L KOH，保持 7 min；70 mmol/L KOH，保持 6 min；35 mmol/L KOH，保持 5 min
进样体积	50 μL

结果与讨论

分离与定量

标样（进样量 50 μL ）的色谱图如图 1 所示。从图中可以看出，五种磷酸根均在 15 min 内得到良好分离。绘制的多聚磷酸盐校准曲线如图 2 所示。从图中可以看出，所分析的 5 种形态的线性相关性良好，相关系数 (R) 均大于 0.9999；

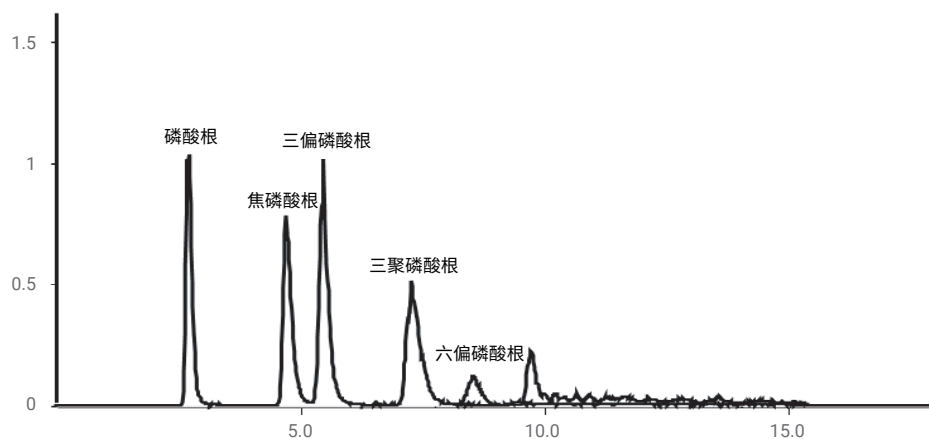


图 1. 2.5 ppm 多聚磷酸盐（以磷元素浓度计）混合物标准的色谱图

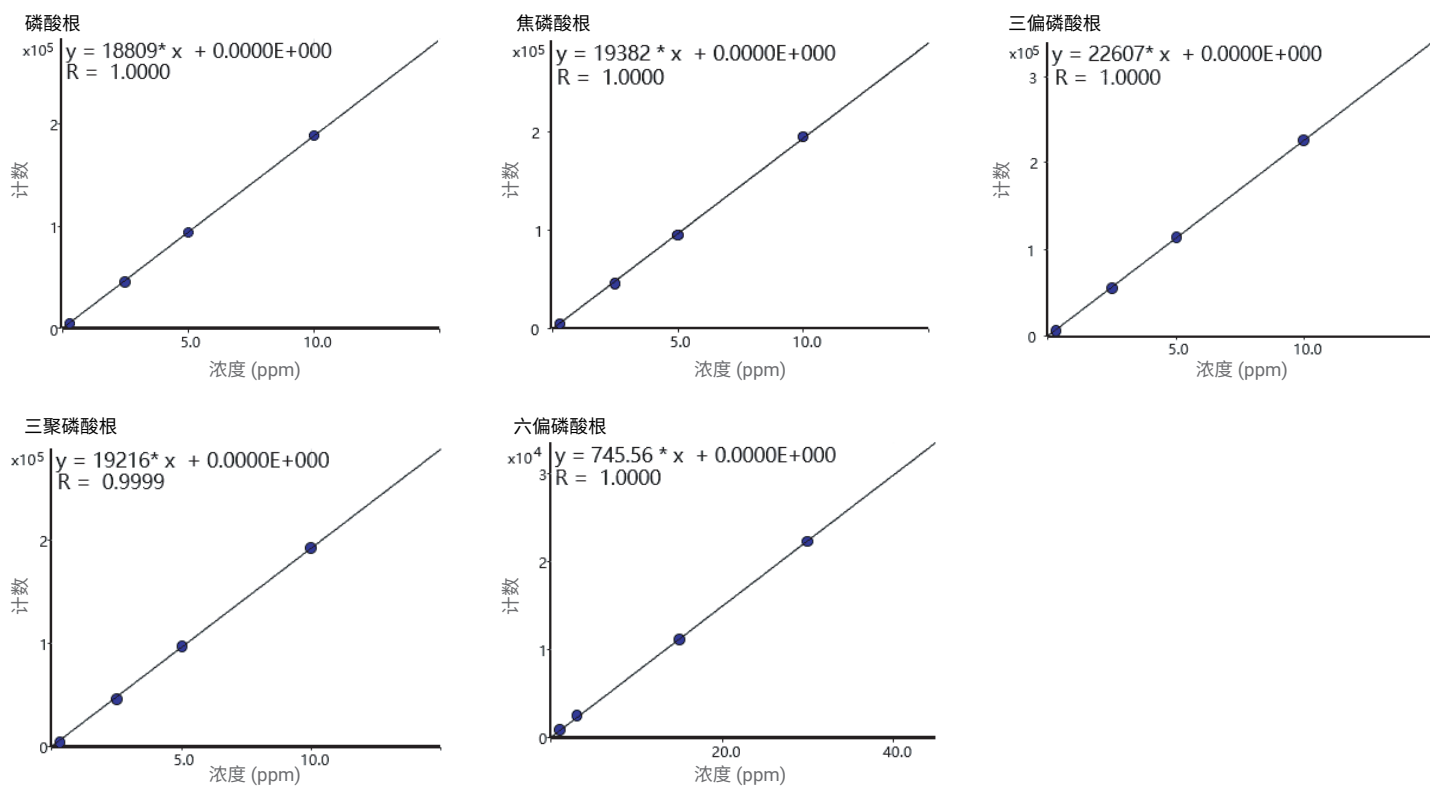


图 2. 磷酸根、焦磷酸根、三偏磷酸根、三聚磷酸根和六偏磷酸根的校准曲线

基线波动消除与稳定性提升

为了分离多聚磷酸盐，需要采用不同浓度的 KOH 作为流动相进行洗脱，其通常会导致高灵敏度 ICP-MS 的基线产生波动。本研究通过在线加入内标（以元素 Sc 作为内标）的方式进行点对点校正基体波动，所得样品中多聚磷酸盐的谱图如图 3 所示，图 3 下方为内标 Sc 的谱图，对应上方为点对点校正后的 P 谱图。该方法在分析大量真实水产样品时具有以下优势：(1) 有效消除离子抑制器饱和或损坏时，高浓度 KOH 流动相带来的基线漂移；(2) 有效消除样品基体不断富集带来的信号漂移，确保实测结果的长期稳定性。

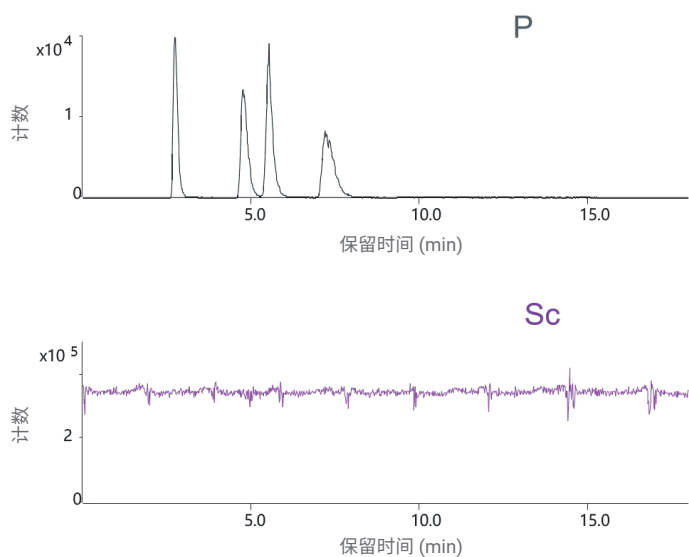


图 3. 采用 Sc 实时校正基体波动所得到的多聚磷酸盐分析谱图

加标回收率和精密度

考察了加标虾肉样品中五种多聚磷酸盐的回收率。将磷酸根、焦磷酸根、三偏磷酸根、三聚磷酸根和六偏磷酸根的混合液以 5 ppm 的浓度加标至市售冷冻虾提取物中，按照上述样品前处理流程处理后进样分析。所得结果如图 4 所示，从图中可以看出，虾肉样品与 5 ppm 加标样品中分析物的色谱保留时间完全吻合。另外，加标样品中磷酸根、焦磷酸根、三偏磷酸根、三聚磷酸根和六偏磷酸根均获得良好的回收率，回收率分别为 105%、105%、99%、106% 和 101%。

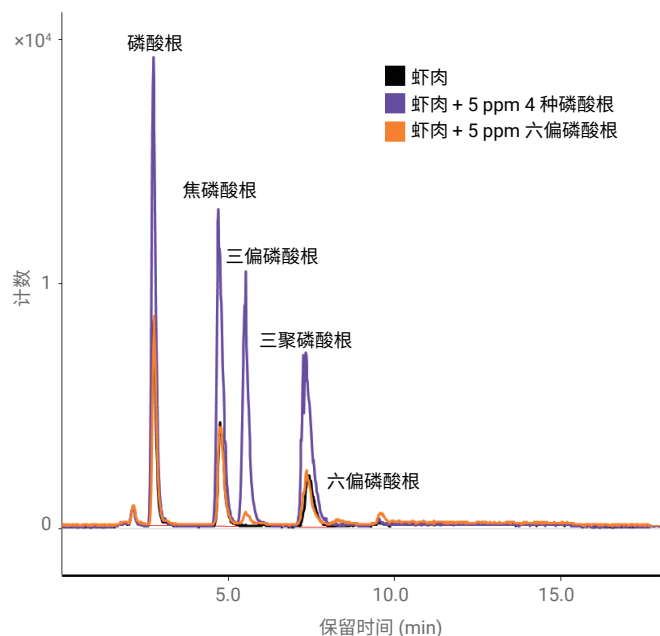


图 4. 虾肉样品和加标虾肉样品（五种多聚磷酸盐加标浓度为 5 ppm）的色谱图

将虾肉萃取物连续进样 3 次，对方法精密度进行考察。表 2 列出了多聚磷酸盐实测结果。从表中可以看出，磷酸根、焦磷酸根、三聚磷酸根的实测含量 RSD < 3%，表明该方法具有良好的稳定性。

表 2. 方法准确度和精密度考察结果

项目	磷酸根 (ppm)	焦磷酸根 (ppm)	三偏磷酸根 (ppm)	三聚磷酸根 (ppm)	六偏磷酸根 (ppm)
虾肉-1	3.94	2.73	nd	1.97	nd
虾肉-2	4.12	2.78	nd	2.04	nd
虾肉-3	4.12	2.72	nd	2.05	nd
平均值	4.06	2.74	nd	2.02	nd
RSD (%)	2.58	1.14	nd	2.25	nd

备注：nd 为未检出

结论

本实验采用 IC-ICP-MS 联用技术并结合实时内标校正方式,对虾肉中的多聚磷酸盐进行定量分析。该方法展现出突出的优势:单针分析仅需 18 min 即可完成,与国标方法(分析周期 60 min)相比,分析效率提升为国标方法的 3 倍以上;借助 ICP-MS 的高专属性,避免了假阳性风险;虾肉样品中五种磷酸根的加标回收率均在 99%–106% 之间,且 RSD 在 1%–2.6% 之间,准确度和精密度出色。由此可见,所开发的 IC-ICP-MS 方案突破了传统分析方法的局限,为准确测定水产品中的多聚磷酸盐含量提供了一种更高效、抗干扰能力更强的分析手段,有望为保障食品安全做出贡献。

参考文献

1. European Parliament and Council. Regulation (EC) No 1333/2008 of 16 December 2008 on food additives[S]. Official Journal of the European Union, 2008, L354:16-33
2. 中华人民共和国国家卫生健康委员会. GB 2760-2024 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2024
3. 王庆霞, 苏苓. 孔雀绿体系流动注射光度法测定水中正磷酸盐. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 28-33
4. 曾汉和, 卢康全. 薄层色谱法测定肉类罐头中的多聚磷酸盐. 食品与发酵工业, 1987, (02): 47-52
5. 王雪, 陈笑梅, 朱岩. 离子色谱法测定冷冻水产品中的多聚磷酸盐. 分析实验室, 2008, 27(7): 82-84
6. 中华人民共和国国家卫生健康委员会. GB 5009.256-2016 食品安全国家标准 食品中磷酸盐的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE-014850

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2026
2026年5月18日, 中国出版
5994-9159ZH-CN

