

微波密闭消解-ICP-AES同时测定贼小豆中18种矿物质元素

高向阳^{1,2}, 张 娜¹, 韩 帅²

(1. 郑州科技学院食品科学与工程学院, 河南 郑州 450064; 2. 河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 为探讨郑州地区野生贼小豆中微量元素的组成、含量和分布特性, 充分开发利用贼小豆自然资源, 用微波密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定了贼小豆样品中Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg等18种微量元素。结果表明: 在优化条件下, 待测各元素间相互干扰较小, 18种元素在一定范围具有良好的线性关系, 相关系数(r)均不小于0.995 0, 检出限范围为0.000 1~0.035 $\mu\text{g/mL}$, 定量限范围为0.000 17~0.058 $\mu\text{g/mL}$, 平均回收率为97.08%~113.06%, 相对标准偏差为0.14%~3.2% ($n=6$)。该法所用样品和消解剂量少, 消解完全、快速省时, 待测元素不易挥发损失, 可同时测定18种矿物质元素, 工作效率较高, 用于贼小豆样品的测定, 结果令人满意。

关键词: 贼小豆; 微波密闭消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 矿物质元素

Simultaneous Determination of Eighteen Mineral Elements in *Vigna minima* Seeds by ICP-AES with Microwave Digestion

GAO Xiang-yang^{1,2}, ZHANG Na¹, HAN Shuai²

(1. School of Food Science and Engineering, University for Science and Technology Zhengzhou, Zhengzhou 450064, China;

2. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the composition, contents and distribution characteristics of mineral elements in *Vigna minima* seeds. The contents of eighteen mineral elements such as Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, etc were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES) after microwave digestion. The results showed that no significant mutual interference was found among the tested elements. Good linear relationship was found for all of them ($r \geq 0.995$). The limits of detection and quantization were 0.000 1~0.035 $\mu\text{g/mL}$ and 0.000 17~0.058 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The average recovery rates were 97.08%~113.06%, with a relative standard deviation of 0.14%~3.2% ($n=6$). *Vigna minima* seeds contained significant amounts of beneficial trace elements including Mg, Ca, Fe, Na, Zn and Mn. Generally, the ICP-AES method was fast, sensitive and simple, and could be used to simultaneously determine eighteen mineral elements in *Vigna minima* seeds with satisfactory analytical results.

Key words: *Vigna minima*; microwave digestion; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES); mineral elements

中图分类号: S529

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)02-0227-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201402044

矿物质元素具有参与生物体代谢的调控、酶的合成、呼吸链的组成、免疫系统的生长发育等生理功能, 其含量的高低对人体健康有重大影响^[1-2], 是生命活动及繁衍等不可缺少的物质^[3-4]。贼小豆(*Vigna minima*)又名山绿豆, 为双子叶植物纲, 豆科菜豆亚组、豇豆属一年生缠绕草本植物, 国内外均有分布^[5], 我国主产于北部、东南部至南部的旷野、草丛或灌丛中。贼小豆中的矿物质元素对其品质有较大影响, 目前, 贼小豆中矿物质元素尚未见有关文献报道。测定贼小豆中矿物质元素

的分布情况, 为该自然资源的营养特性的科学评价、合理开发和充分利用提供依据, 具有一定的现实意义。

电感耦合等离子体-原子发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)法以其检出限低、动态线性范围宽、精密度高、基体效应小、分析速度快、工作效率高, 可同步测定多元素的主量、微量和痕量共存组分^[6]等优点, 已广泛应用于食品、中药等样品分析^[7-14]。本实验利用微波密闭消解技术消解样品, 用ICP-AES法同时测定了贼小豆中的Ca、

收稿日期: 2013-04-20

基金项目: 河南省重点学科建设项目(10466-X-082301)

作者简介: 高向阳(1949—), 男, 教授, 本科, 主要从事食品分析、食品新资源开发研究。E-mail: ndgaoxy@163.com

Co、Cr、Cu、Fe、Al、Ba、Cd、Hg等18种矿物质元素,方法快速省时,样品消解不污染环境,也不易被环境所污染,工作效率高,为评价野生贼小豆的食用安全性,更好地开发利用这一自然植物资源提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

贼小豆:灰黑色小豆,平均千粒质量27.3250 g,2012年秋季采集于郑州龙子湖高校园区(113°42'E;34°44'N,由河南农业大学生命学院朱长山教授鉴定);取完整、饱满籽粒依次用蒸馏水、超纯水快速淋洗3遍后于60℃烘箱中烘干,备用;郑州绿豆,产地河南省新郑市;南阳绿豆,采集于南阳市唐河县桐寨铺镇。

GBW07603(GSV-2)灌木枝叶成分分析标准物质、GBW10016茶叶标准物质、Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn等质量浓度均为1 g/L的18种待测元素标准储备液 国家标准物质研究中心;待测元素标准使用液:根据各元素的检出限,分别取一定量的各元素标准储备液于100 mL容量瓶中,用5 g/100 mL硝酸逐级稀释,配制成适用的元素混合标准溶液;68 g/100 mL优级纯硝酸、30 g/100 mL优级纯过氧化氢 烟台市双双试剂厂。

1.2 仪器与设备

710ES型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪 美国瓦里安公司;MARS5型微波消解系统 美国CEM公司;VIC-412型电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;EH20A(PLUS)数显防腐电热板 北京LabTech公司;Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司。

所用水均为超纯水(电阻率 $\geq 18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);玻璃器皿用10 g/100 mL硝酸浸泡过夜后,依次用去离子水、超纯水冲洗,晾干后备用。

1.3 方法

1.3.1 仪器工作参数

电感耦合等离子体发射光谱仪工作参数参考仪器给定的条件,适用多种待测元素的优化条件如表1所示。

表1 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of the instrument

仪器工作条件	参数值	仪器工作条件	参数值	仪器工作条件	参数值
射频发生器入射功率/kW	1.0	等离子气流量/(L/min)	15	辅助气流量/(L/min)	1.5
雾化气压力/kPa	200	进样延迟/s	15	仪器稳定延迟/s	10
一次读数时间/s	10	读数次数	3	泵速/(r/min)	15

1.3.2 样品的处理及测定

贼小豆样品按料液比20:1(g/mL)用超纯水润料,用竹牙签将豆皮与豆体分离后(全豆样品直接取样),分别于60℃恒温箱中烘干,用玛瑙研钵研成粉末,置广口瓶中,于干燥器中保存备用。准确称取0.3g左右(称准

至0.0001 g)置于聚四氟乙烯消解罐中,加68 g/100 mL硝酸7.00 mL、30 g/100 mL过氧化氢溶液2.00 mL,盖紧密封盖。按表2设定程序消解完毕后,冷至室温,于电热板上赶酸至约1 mL,用5 g/100 mL硝酸反复冲洗并移至25 mL容量瓶中定容,以5 g/100 mL硝酸为试剂空白,在与元素混合标准溶液完全相同的条件下,以ICP-AES法进行3次平行测定,取平均值报告。按下式计算试样中各元素的质量分数:

$$\omega/(\text{mg/kg}) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m}$$

式中: ω 为被测元素质量分数/(mg/kg); ρ 为被测试液中各元素的质量浓度/($\mu\text{g/mL}$); ρ_0 为空白溶液中各元素的质量浓度/($\mu\text{g/mL}$); V 为试液的体积/mL; m 为称取样品的质量/g。

表2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion program

消解程序	功率/W	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	1 600	5	120	3
2	1 600	3	150	5
3	1 600	3	180	10

2 结果与分析

2.1 分析波长的选择

电感耦合等离子体发射光谱仪具有同步背景校正功能,对各元素的测定可同时选择2~3条特征谱线,观察其强度、干扰情况及稳定性,选择干扰少、信噪比高的分析线工作,将待测液稀释到测定范围后,对样品溶液、标准溶液、空白溶液按表3所示波长进行测定。

表3 待测元素的分析波长

Table 3 Analytical wavelength for determining different elements

元素名称	分析波长/nm	元素名称	分析波长/nm	元素名称	分析波长/nm	元素名称	分析波长/nm
Al	396.152	Co	237.863	Hg	194.164	Ni	230.299
Ba	614.171	Cr	267.716	Mg	279.553	P	213.618
Ca	396.847	Cu	327.395	Mn	257.610	Pb	220.353
Cd	226.502	Fe	238.204	Mo	202.032	Sr	407.771
Sn	235.485	Zn	213.857				

2.2 消解剂的选择

称样0.3 g左右,按表2消解程序,7.00 mL硝酸和2.00 mL过氧化氢作为消解剂,样品经18 min消解,达到无色透明的良好效果。因此,选择7.00 mL硝酸和2.00 mL过氧化氢作为混合消解剂。

2.3 浸泡贼小豆料液比的选择

准确称取10 g左右的贼小豆放入培养皿中,分别按料液比10:1、20:1、30:1、40:1(g/mL)加入高纯水润料,考察贼小豆皮与豆体分离时的最佳料液比。结果表明:在室温条件下,按料液比20:1(g/mL)润料15 h即可使贼小豆皮与豆体很好分离。

2.4 线性关系、检出限和定量限

将18种矿物质元素标准储备液配成质量浓度分别为0.00、5.00、10.00、20.00、25.00、50.00 mg/L的系列混合标准工作溶液,按1.3节方法进行测定,以质量浓度为横坐标,各元素的峰信号强度为纵坐标作标准曲线,并按表1仪器参数对样品空白溶液进行11次测定,以3倍标准偏差计算各元素的检出限(limit of detection, LOD),以5倍标准偏差计算各元素的定量限^[15](limit of quantization, LOQ),结果见表4。

表4 待测各元素的质量浓度范围、相关系数、检出限和定量限
Table 4 Linear equations with regression coefficients (r) and linear ranges, LOD, and LOQ for 18 trace elements

元素	线性方程	相关系数(r)	质量浓度范围/(μg/mL)	LOD/(μg/mL)	LOQ/(μg/mL)
Al	$y=17\ 633.8x-161\ 718$	0.998 7	0.01~50.00	0.000 5	0.000 83
Ba	$y=4\ 143\ 049x-390\ 212$	0.995 9	0.03~50.00	0.005	0.008 3
Ca	$y=1\ 531\ 163x-10\ 859.9$	0.995 0	0.05~50.00	0.01	0.017
Cd	$y=26\ 118x-24\ 724.5$	0.995 8	0.06~50.00	0.014	0.023
Co	$y=1\ 261.3x-1\ 164.9$	0.995 8	0.10~50.00	0.035	0.058
Cr	$y=19\ 180.5x-17\ 997$	0.996 1	0.03~50.00	0.006	0.01
Cu	$y=12\ 455x-11\ 705.3$	0.995 9	0.01~50.00	0.000 2	0.000 33
Fe	$y=32\ 874.9x-30\ 458.8$	0.995 8	0.02~50.00	0.003	0.005
Hg	$y=723x-56.5$	0.995 8	0.02~50.00	0.004	0.006 7
Mg	$y=83\ 313.8x-77\ 468.5$	0.995 8	0.01~50.00	0.000 1	0.000 17
Mn	$y=93\ 041.2x-88\ 030.4$	0.995 8	0.01~50.00	0.000 5	0.000 83
Mo	$y=786.2x-734.8$	0.995 8	0.01~50.00	0.000 9	0.001 5
Ni	$y=542.2x-494$	0.995 8	0.01~50.00	0.000 5	0.000 83
P	$y=7x+8.8$	0.995 8	0.20~50.00	0.035	0.058
Pb	$y=118.5x-63.3$	0.996 0	0.06~50.00	0.014	0.023
Sn	$y=46.4x-39.0$	0.996 0	0.03~50.00	0.006	0.010
Sr	$y=782\ 395.3x-739\ 903.9$	0.995 9	0.02~50.00	0.003	0.005
Zn	$y=14\ 386.7x-13\ 550$	0.995 8	0.04~50.00	0.007	0.012

由表4可知,18种元素在一定范围内与各元素的峰信号强度呈良好的线性关系,相关系数均不小于0.995 0。检出限范围为0.000 1~0.035 μg/mL,定量限范围为0.000 17~0.058 μg/mL。

2.5 加标回收率和精密度

表5 各元素的回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 5 Recovery rates and relative standard deviations (RSD) for eighteen trace elements (n = 6)

元素	添加1.0 mg/L		添加5.0 mg/L		添加10.0 mg/L	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
Al	99.65	1.3	97.98	1.7	97.61	0.59
Ba	99.38	0.78	99.20	1.6	98.56	2.6
Ca	98.95	0.98	103.54	0.92	98.79	0.95
Cd	98.64	1.9	98.16	2.0	97.88	0.85
Co	99.50	1.2	100.03	2.2	100.4	1.0
Cr	100.28	1.6	98.66	1.5	100.27	0.93
Cu	97.89	0.59	99.39	1.9	97.64	0.89
Fe	97.08	0.65	97.97	0.56	99.46	0.80
Hg	100.30	1.3	98.60	1.5	99.10	2.0
Mg	97.53	2.1	98.56	1.9	113.06	0.67
Mn	103.36	1.4	98.34	1.4	100.63	0.36
Mo	110.62	1.5	105.13	3.2	99.84	1.6
Ni	99.92	0.29	100.69	1.3	98.67	0.69
P	100.21	0.22	99.88	1.0	99.70	0.61
Pb	97.89	0.66	100.91	2.2	98.56	0.55
Sn	98.50	0.21	103.0	0.58	97.80	0.63
Sr	109.61	0.14	98.26	0.30	100.28	1.1
Zn	98.68	2.3	98.68	2.6	98.15	2.3

精密称取已知含量的同一样品6份,分别加入质量浓度为1.0、5.0、10.0 mg/L的混合标准溶液,按1.3.2节方法制成供试溶液,各进行6次加标平行测定,检验无可疑值后,取平均值。由表5可知,各元素加标回收率在97.08%~113.06%之间,相对标准偏差(RSD)为0.14%~3.2%。

2.6 样品测定结果

取2012年9、10月和11月份采集样品各20 g,充分混合后,用玛瑙研钵研碎,按1.3.2节方法处理并分别进行3次平行测定,检验无可疑值后,取平均值报告。各样品中18种矿物质元素的测定结果如表6所示。

表6 样品中元素的测定结果
Table 6 Analytical results for eighteen elements in samples

	mg/kg								
	2012年9月份 贼小豆全粉	南阳绿 豆全粉	郑州绿 豆全粉	2012年 9月份	2012年 10月份	2012年 11月份	2012年 9月份	2012年 10月份	2012年 11月份
Al	114.557	92.780	70.188	128.315	158.876	99.682	102.435	193.721	192.761
Ba	42.974	16.299	101.148	54.093	55.697	40.741	42.528	45.672	55.356
Ca	6806.959	5 407.748	4 273.046	7 881.528	8 326.806	6 453.384	686.682	723.619	751.871
Cd	0.215	0.331	0.070	0.490	0.051	0.110	0.117	0.185	1.298
Co	0.351	0.497	0.243	0.052	0.085	0.231	0.424	0.826	1.882
Cr	48.520	50.817	16.074	13.977	15.577	48.981	57.318	57.548	78.935
Cu	86.421	70.089	27.491	20.748	24.534	68.779	93.618	93.686	136.221
Fe	121.318	97.797	68.126	98.541	116.836	90.618	198.271	155.649	152.530
Hg	0.305 2	0.018 87	0.009 89	0.059 5	0.046 7	0.259 3	0.354 0	0.657 0	0.316 3
Mg	3 806.345	3 306.340	3 210.139	4 419.263	4 235.597	8 241.615	2 849.750	2 708.558	1 753.638
Mn	93.313	46.977	23.386	15.997	18.367	53.279	106.525	104.349	120.364
Mo	37.179	10.310	3.483	1.629	1.889	24.251	78.598	84.982	95.048
Ni	26.855	41.788	10.279	7.787	9.301	37.289	30.143	26.064	80.872
P	96 853.534	87 241.414	73 887.667	33 689.984	36 044.047	44 725.394	161 140.360	127 194.428	10 864.594
Pb	2.414	2.831	1.815	1.604	2.342	3.428	3.865	3.157	2.823
Sn	30.583	33.077	12.161	19.240	20.319	42.268	32.881	29.835	28.433
Sr	44.788	22.415	93.600	154.221	144.590	85.613	38.681	50.085	34.359
Zn	119.639	123.492	49.182	16.366	19.162	73.214	162.506	162.953	125.281

由表6可知,2012年9月份采集的贼小豆果实全粉中18种矿物质元素,含量由大到小依次为:P>Ca>Mg>Fe>Zn>Al>Cr>Mn>Cu>Sr>Ba>Mo>Sn>Ni>Pb>Co>Hg>Cd。其中,常量元素P、Mg、Ca含量较高;人体所必需矿物质元素中Fe、Zn、Cu、Mn含量相对较高。贼小豆果实中Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、P明显高于郑州绿豆和南阳绿豆。贼小豆豆皮、豆体中均含有丰富的Cu、Ca、Mg、P和Zn等元素,皮中Ca、Mg、Sr等元素含量较贼小豆果实高,说明这些元素被吸收后主要转运、累积于果实皮部。而贼小豆中Cr、Pb、Cd、Hg等有毒元素超过国家颁布限量标准^[16],其生长环境可能受到污染,存在一定的食用安全隐患和危险性^[17-19]。

2.7 标准物质的验证分析

分别对GBW07603(GSV-2)灌木枝叶成分分析标准物质中的Ba、Ca、Mo、Mg、Ni 5种元素和GBW10016茶叶标准物质中的Pb、Cu、Cr 3种元素用本方法进行5次平行测定,检验无可疑值后,取平均值,结果见表7。

表7 标准物质测定结果

Table 7 Analytical results obtained for standard reference materials by the method in comparison with the actual values

标准物质	元素	推荐标准值	mg/kg
			本法测定值
GBW07603 (GSV-2)	Ba	18±2	19
	Ca	1.68±0.11	1.60
	Mo	0.28±0.05	0.32
	Mg	0.48±0.04	0.45
GBW10016	Ni	1.7±0.3	1.6
	Pb	1.5±0.2	1.5
	Cu	18.6±0.7	19.7
	Cr	0.45±0.10	0.48

由表7可知, 本方法的平行测定结果与标准物质的推荐值很吻合, 均在推荐标准值范围之内。

3 结 论

将硝酸-过氧化氢微波密闭、程序消解样品技术与ICP-AES分析方法有效结合, 同时测定了贼小豆样品中18种矿物质元素, 使两者的优点得到了充分发挥。样品不污染环境也不被环境所污染、操作简便、消解完全, 工作效率大大提高。用于实际样品的测定, 各元素加标回收率在97.08%~113.06%之间, RSD为0.14%~3.2%, 检出限为0.000 1~0.035 μg/mL, 定量限为0.000 17~0.058 μg/mL。用该法验证GBW07603 (GSV-2) 和GBW10016标准物质, 测定结果与推荐的标准值十分吻合。结果表明: 2012年9月份采集的郑州地区野生贼小豆果实全粉中所含18种矿物质元素的质量分数, 由大到小依次为P>Ca>Mg>Fe>Zn>Al>Cr>Mn>Cu>Sr>Ba>Mo>Sn>Ni>Pb>Co>Hg>Cd。

贼小豆中对人体有益元素如Fe、Zn、Cu、Mn、P、Ca、Mg等含量相对较高, 但Hg、Pb、Cd等有毒重金属元素超过国家限量标准, 表明郑州地区野生贼小豆生长环境可能受到重金属物质一定程度的污染, 经常采集野生贼小豆食用存在一定的安全隐患。

参考文献:

[1] 钟秀倩, 钟俊辉. 矿物质元素与人体健康[J]. 现代预防医学, 2007, 34(1): 61-63.

[2] MÜLLER A, HERRINGTON R, ARMSTRONG R, et al. Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stock work veins of Mongolian porphyry-style deposits[J]. Miner Deposita, 2010, 45(7): 707-727.

[3] 李淑芹, 翟俊民. 矿物质元素与人体健康的关系[J]. 中国地方病防治杂志, 2008, 23(6): 433-434.

[4] NNOROM I C, OSIBANJO O, OJI-NNOROM C G. Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria[J]. African Journal of Biotechnology, 2005, 4(10): 1133-1138.

[5] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第41卷[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 285.

[6] 中国安全生产科学研究院. 职业病危害因素监测[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2012: 94-95.

[7] 陈月, 林勤保, 吴海军. 电感耦合等离子体-质谱法测定陈醋中14种微量矿物质元素[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 237-240.

[8] 张岚, 刘莹, 宋春梅. ICP-AES测定长白山酸浆果实无机元素[J]. 光谱试验室, 2010, 27(3): 888-891.

[9] 严睿文. ICP-AES法测定黄山香榧中17种元素[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2007, 31(3): 76-78.

[10] 孙勇, 张金平, 杨刚, 等. ICP-AES法测定玉米中的矿物质元素含量[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 236-237.

[11] ORMAN S, HUSEVIN O K. Effects of sulphur and zinc applications on growth and nutrition of bread wheat in calcareous clay loam soil[J]. African Journal of Biotechnology, 2012, 11(13): 3080-3086.

[12] LI Zigang, BIAN Chuazhou, JIE Xiaolei. Characteristic of Cd sorption in the copper tailings wasteland soil by amended dissolved organic matter from fresh manure and manure compost[J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6(3): 227-234.

[13] BINGOL M, YENTUR G, ER B, et al. Determination of some heavy metal levels in soft drinks from turkey using ICP-AES method[J]. Czech Journal Food Science, 2010, 28(3): 213-216.

[14] 宋晓寒, 高向阳, 李向军. 微波程序消解-ICP-AES测定栎果与黄山栎果中14种元素[J]. 天然产物研究与开发, 2011(23): 1118-1121.

[15] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 153.

[16] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[17] 苏春田, 唐健生, 潘晓东, 等. 重金属元素在玉米植株中分布研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(8): 323-327.

[18] 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.

[19] 鲁燕骅. ICP-AES分析河蚌肉中14种矿物质元素[J]. 光谱试验室, 2011, 28(2): 878-884.