

微波消解-ICP-AES 分析青海藜麦中锌和镁

邵明风¹, 窦俊峰², 杨玲³ (1. 青海省地质矿产测试应用中心, 青海西宁 810008; 2. 青海省水文地质工程地质环境调查院, 青海西宁 810008; 3. 中国建筑材料工业地质勘查中心青海总队, 青海西宁 810008)

摘要 [目的]研究电感耦合等离子体光谱法青海藜麦中锌和镁含量的测试方法。[方法]通过对藜麦样品加工制备、加工过程带来污染、加工时间、样品制备方法、消解方法、加标回收情况、检出限、有证标准物质测试进行研究。[结果]在使用电感耦合等离子体光谱法测定青海海西藜麦中锌和镁中使用微波消解的方式效果很好,方法检出限锌达 0.5 mg/kg, 镁达 1.0 mg/kg; 小麦标准物质 GBW10046 的测试值锌为 12.6 μg/g, 镁为 475.0 μg/g, 全部在不确定度范围, 锌和镁的加标回收率分别为 97.6%、102.0%。[结论]该研究为藜麦中锌和镁的检测提供了方法。

关键词 微波消解-ICP-AES; 藜麦; 锌; 镁

中图分类号 TS 210.7 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)36-0182-03

Analysis of Zinc and Magnesium in Qinghai *Chenopodium quinoa* by Microwave Digestion ICP-AES

SHAO Ming-feng¹, DOU Jun-feng², YANG Ling³ (1. Qinghai Geological and Mineral Application Center, Xining, Qinghai 810008; 2. Qinghai Institute of Hydrogeological Engineering and Geological Environment, Xining, Qinghai 810008; 3. Qinghai Corps of China Building Materials Industry Geological Exploration Center, Xining, Qinghai 810008)

Abstract [Objective] The research aimed to study the determination of zinc and magnesium contents in *Chenopodium quinoa* in Qinghai Province by inductively coupled plasma spectrometry. [Method] The pollution caused by the preparation of *Chenopodium quinoa* samples, processing process, processing time, sample preparation method, digestion method, recovery of standard addition, detection limit experiment and certified reference materials test were studied. [Result] Microwave digestion was used to determine zinc and magnesium in *Chenopodium quinoa* seaweed in Qinghai by inductively coupled plasma spectrometry. The detection limit of zinc and magnesium was 0.5 mg/kg and 1.0 mg/kg respectively. The test value of wheat standard material GBW10046 was 12.6 μg/g zinc and 475.0 μg/g magnesium, all in the uncertainty range. The recoveries of zinc and magnesium were 97.6% and 102.0%, respectively. [Conclusion] This study provides a method for the determination of zinc and magnesium in *Chenopodium quinoa*.

Key words Microwave digestion-ICP-AES; *Chenopodium quinoa*; Zinc; Magnesium

藜麦(*Chenopodium quinoa* Willd)最开始主要产于南美洲安第斯山区,是最初的印加土著居民的主要传统食物,种植藜麦 5 000~7 000 年的历史使得他们是最初的种植者,藜麦通过自己本身独特的功能和功效养育了印加土著民族,“粮食之母”是古代印加人对藜麦的尊称。黑、红、白等几种颜色是藜麦果实的主要颜色,其中黑色、红色的籽粒较小,白色口感较好。联合国粮农组织也把它选为人类唯一的全营养食物,十大健康食物之一。2013 年被联合国宣布为《国际藜麦年》从而世界推广。藜麦的蛋白质、矿物质、维生素、微量元素等营养成分很高且平衡,是所有食物中难有的,“营养黄金”“超级谷类”“宇航员食品”“素食之王”等称号是一些发达国家给予藜麦的。藜麦锌元素含量很高,很多谷物中几乎不含锌^[1-2]。在我国的主要产区为山西、吉林和青海。

人体重要微量元素之一包含了锌,参与酶的合成和代谢是锌的主要作用之一,体现在促进细胞再次分裂、生长和再生,提高人类生命机体的免疫力,能够有效地促进伤口或创伤的愈合,是人类健康生长和发育所必需的。有效地促进身体成长、智力发育、视力形成,加速身体生长也是锌的重要功能。同样的藜麦中元素镁的富集程度特别高,在人的身体中镁可以有效地阻止心血管组织对有害元素的吸收,特别是对铅和镉的吸收阻碍效果,从而达到保护心血管的作用。青海矿产资源特别丰富,土壤中锌和镁含量较高,特别是青海海

西的类似资源丰富。藜麦生长在锌和镁含量高的土壤中,通过根系吸收,将有益元素吸收富集在果实中,从而青海产的藜麦具有空气污染小、锌等矿物质自然本底高的特点,对人类的作用很大。

电感耦合等离子光谱在石化、矿业、地质、有色、冶金、食品卫生等行业广泛使用,具有检出限低、线性范围广、同时检测项目多、成本低等优势,被分析者广泛应用。经过资料查询,很多分析者在各种食品、农产品检测中都使用了电感耦合等离子体光谱^[3-13]。笔者通过研究藜麦的样品加工方式、样品消解制备方法、样品测试方法,进行标准物质的测试,得出藜麦中锌和镁的分析测试方法。

1 材料与方法

1.1 仪器设备 电感耦合等离子光谱(美国热电 6300 型带全谱扫描);微波消解仪(海能 Tank plus 高通量带程序升温功能);电子天平(PTX-FA110X,感量为 0.1 mg);温控电热板(可在 100~300 °C 控温);小钢磨(九阳 JYL-Y915);烘箱(可在 40~150 °C 控温)。

1.2 试剂 盐酸、硝酸,优级纯;锌标准溶液(GBW08620, 1 000 μg/mL,购于国家标准物质中心);镁标准溶液(GBW(E) 080262, 100 μg/mL,购于国家标准物质中心);氦气(99.99%)。该方法所用试剂盒水均指优级纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的一级水,试验所用试剂在没有指明方法时均按照 GB/T 602 规定制备。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理。

1.3.1.1 样品加工。收集青海主要种植藜麦的海东地区、海

作者简介 邵明风(1970—),女,山东枣庄人,工程师,从事地质试验测试、蒸馏水制备、标准制备工作。*通讯作者,工程师,从事地质、食品试验测试研究。

收稿日期 2018-08-03

南地区、海西地区的样品各 200 g,把样品放入 60 ℃ 的烘箱中直到烘干。取烘干后的藜麦样品 10 g 放入小钢磨中,启动设备粉碎 10 min,弃去样品,重复 3 次。取 30 g 藜麦样品放入小钢磨中,启动设备粉碎 15 min,把样品转移至棕色瓶中待分析。

1.3.1.2 样品制备。取 0.2 g 样品放置于微波消解罐中,加入 6 mL 硝酸,按照设定好的消解程序进行样品消解,具体消解条件见表 1。待消解完全后取下冷却取出消解罐,在温控电热板上,于 180 ℃ 驱赶硝酸剩下大约至 1 mL,转移溶液至 25 mL 塑料比色管中,用少量清洗消解罐 3 次,合并洗涤液于比色管中,定容备测。同时制备空白样品。

表 1 微波消解仪设置升温程序

Table 1 Setting up heating program of microwave digestion instrument

步骤 Step	设置温度 Set temperature//℃	升温时间 Temperature rise time//min	加热时间 Heating time//min
1	105	8	5
2	160	8	12
3	190	8	15

1.3.2 工作标准系列的制备。将锌标准溶液和镁标准溶液逐步稀释,最终配制锌(0、0.02、0.02、0.10、0.20、0.50 mg/L)和镁(0、0.5、1.0、2.0、4.0、10.0 mg/L)的工作标准系列。备测。

1.3.3 样品测试。打开电感耦合等离子光谱仪,预热至光室温度达 38 ℃,打开氩气 30 min 后打开循环水和通风设施,安装好进样管和排液管,点着等离子体。待等离子体稳定 30 min 按照表 2 条件测试工作标准系列,再测试空白试样和样品,由计算机直接得出结果见表 3。

表 2 ICP-AES 工作条件设置

Table 2 ICP-AES working conditions setting

序号 No.	项目 Item	设定值 Set value	备注 Note
1	高频发生器功率	1.05 kW	
2	等离子气流量(氩气)	16 L/min	
3	辅助气流量(氩气)	1.0 L/min	兼做冷却气
4	雾化器压力	0.2 MPa	
5	蠕动泵转速	75 r/min	50~75 r/min
6	观测高度	12 cm	
7	积分时间	14 s	
8	雾化器	水溶液雾化器	不可用高盐类雾化器
9	进样管	水溶液进样管	

表 3 样品测试结果

Table 3 Sample test result mg/kg

样品 Sample	Zn	Mg
海东样品 Haidong sample	15.6	426.0
海南样品 Hainan sample	17.4	475.0
海北样品 Haibei sample	28.6	368.0
空白 Blank	0.2	0.2

2 结果与分析

2.1 加工设备检验与加工时间确定

2.1.1 加工设备检验。针对小麦类的样品破碎行业内一般

选择破壁机、小钢磨等设备进行加工。考虑到藜麦样品比一般的小麦样品更加坚硬,因此需要检验加工设备可能给样品带来污染。因为无空白的藜麦样品供选择,而且也无基体和硬度合适的其他不含有锌和镁的试样供选择,试验组考虑如果带来污染则其污染程度会随着加工时间的加长而变大,因此试验组选择了此次试验的海东样品在不同加工时间进行检测,得到了较稳定的结果(表 4),证明加工过程不存在污染。由以上不同加工时间的结果分析发现没有明显的变化,可以认定此设备不会给藜麦样品的加工过程带来污染。

表 4 加工污染验证结果

Table 4 Verifying results of processing pollution mg/kg

加工时间 Processing time	Zn	Mg
10	15.1	415
15	15.4	422
20	15.3	423
25	15.7	419
60	15.2	427

2.1.2 加工时间。根据食品和农产品的化学分析,试样一般应达到 0.150 mm 的粒度才适合分析。把藜麦样品放入小钢磨中加工 10 min 能全通过 100 目塞(0.150 mm),试验组选择了加工时间为 15 min,确保能够把样品破碎完全。

2.2 准确度验证 藜麦没有化学成分分析的标准物质。为验证测试方法的准确性,选取了组成类似的小麦标准物质 GBW10046(GSB-24)按照“1.3.1”设定样品消解和“1.3.3”设定样品测试过程进行试验,得到测试结果见表 5。由表 5 可见,2 种元素的分析结果全部在不确定度误差范围内,方法可靠。

表 5 标准物质测试结果

Table 5 Test result of standard material mg/kg

指标 Index	测试值 Test value	推荐值 Recommended value
Zn	12.6	12.4±0.6
Mg	475	480±20

2.3 精密度的试验 为了验证该方法的精密度的,因为没有藜麦成分分析的标准物质,试验组选取组成基体类似的小麦标准物质 GBW10046(GSB-24)和海东藜麦样品按照“1.3.1”的样品前处理条件进行样品前处理和“1.3.3”进行样品测试,得到结果见表 6。由表 6 可见,锌和镁 2 个元素的精密度无论标准物质还是实际样品其相对标准偏差均在 3% 以内,精密度很高。

表 6 精密度的试验结果

Table 6 Experimental results of precision

指标 Index	含量 Content//mg/kg						RSD %
	1	2	3	4	5	6	
GSB-24-Zn	12.3	12.6	12.7	12.8	12.1	12.4	2.11
GSB-24-Mg	469	473	478	492	486	497	2.28
海东-Zn Haidong-Zn	15.3	15.2	15.7	15.6	15.4	15.6	1.27
海东-Mg Haidong-Mg	423	419	426	431	429	428	1.03

2.4 检出限 为了得到该方法的检出限,试验组选取了一个

待分析元素含量很低的样品进行试验,按照“1.3.1”设定的条件进行样品前处理,按照“1.3.3”进行样品测试,共测试了7次,计算其标准偏差,以3倍标准偏差为检出限,结果见表7。把4倍检出限作为测定下限,锌为2 mg/kg,镁为4 mg/kg。根据藜麦中锌和镁含量来看,该方法的检出限和测定下限足够作为青海藜麦中锌和镁的测试使用。

表7 检出限试验结果

Table 7 Test result of detection limit mg/kg

指标 Index	含量 Content							检出限 Detection limit
	1	2	3	4	5	6	7	
Zn	2.01	2.24	2.46	2.19	2.28	2.34	2.09	0.5
Mg	10.3	10.3	10.4	10.3	11.0	10.1	10.9	1.0

2.5 加标回收试验 试验组选择海东藜麦样品按照“1.3.1”设定的条件进行了加标试验,加入量为锌2 μg、镁100 μg。结果发现,锌和镁的加标回收率分别为97.6%、102.0%。

3 结论

该试验收集青海主要种植藜麦的海东地区、海南地区、海西地区的样品,对青海省藜麦样品比较有代表性。选择合适的样品加工设备和加工时间,验证加工设备带来的污染情况。分析样品前处理过程和测试可能带来的影响,完成了方法检出限、加标回收试验、精密度试验、准确度试验,得到了较好的试验条件。

(上接第181页)

3 结论

通过试验可以看出,婴幼儿营养米粉和大米、肉制品、菊花采用微波消解后,分别用电感耦合等离子体质谱和石墨炉原子吸收光谱法测定样品中镉的含量并考察了2种方法的线性范围、检出限、精密度及加标回收率。结果表明,采用微波消解方法处理样品消解速度快、前处理简单;ICP-MS方法采用氦气碰撞模式和内标校正法测定样品,检出限低、准确度和精密度较高,可用于婴幼儿营养米粉和大米、肉制品、菊花等各类食品中镉含量的常规分析。与国标测定方法原子吸收光谱法的对比试验结果表明测定结果没有显著性差异,标准物质的测定值均在标准值范围内,2种方法的测定值基本吻合。微波消解样品后,用ICP-MS法测定与GFAAS相比均有简便快捷、准确、灵敏度高、重复性好的特点,而ICP-MS法具有更宽线性范围的优势。综上所述,ICP-MS法测定食品中的镉含量操作简单,方法的检出限和线性范围均优于GFAAS法,能应用于食品中镉的测定。

参考文献

[1] 李文智. 镉——危及人体健康的有毒元素(综述)[J]. 中国环境卫生,

参考文献

- [1] 刘珍珍. 海西州藜麦产业发展的现状及建议初探[J]. 青海农林科技, 2017(4): 42-43.
- [2] 郝晓华, 任美艳. Cu²⁺ 单独污染对藜麦种子萌发及部分生理指标的影响[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(11): 16-20.
- [3] 李鲤. 食用菌中微量元素硒含量测定方法的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [4] 田鹏, 张辉, 段纪东, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食用菌中微量元素的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3): 667-670.
- [5] 齐景凯, 张玉芬, 李春茹. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱测定5种食用菌中微量元素[J]. 分析科学学报, 2014, 30(2): 287-290.
- [6] 李新丽, 刘庆玲, 唐健. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定黑莓中微量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(7): 839-840.
- [7] 祖文川, 武彦文, 汪雨, 等. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定竹叶中9种必需微量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(1): 76-78.
- [8] 甘志勇, 彭靖茹, 李鸿, 等. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定植物中9种必需元素[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(8): 722-724.
- [9] 郑琳, 峰山. 用微波消解电感耦合等离子体原子发射光谱法测定藏药中微量元素[J]. 药学服务与研究, 2009, 9(1): 3-8.
- [10] 白锁柱, 张玉芬, 于小敏, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定两种奶茶粉中微量元素[J]. 分析科学学报, 2012, 28(5): 721-723.
- [11] 陈奕睿, 屈海云, 吴冬梅, 等. 微波消解-端视电感耦合等离子体原子发射光谱法测定虎毛中的微量元素[J]. 分析科学学报, 2009, 25(6): 726-728.
- [12] 高向阳, 王银娟, 卢彬. 微波消解-连续光源原子吸收法快速顺序测定枸杞果中的6种金属元素[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 229-232.
- [13] 王春云, 闫新豪, 符纯美. 基于甘蔗渣生物吸附重金属污染物的研究[J]. 当代化工, 2017, 46(1): 61-63, 67.
- [14] 戴素春. 石墨炉原子吸收分光光度法检测食品中镉[J]. 中外企业家, 2015(30): 175.
- [15] 梁晓聪, 朱参胜, 李天来, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定食品中镉[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(3): 49-50.
- [16] 庞艳华, 肖珊珊, 孙兴权, 等. 应用ICP-MS和GFAAS测定藻类食品中铅、镉的方法研究及比较[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 230-234.
- [17] 毛红, 刘丽萍, 张妮娜, 等. 应用ICP-MS与AAS测定食品中铅、镉、铜方法研究及比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 1954-1955, 2079.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品中多元素的测定; GB 5009.268—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [19] 蒋小良, 张燧昊, 莫梁君, 等. 冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定大米中痕量镉[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(5): 574-576.
- [20] 赵小学, 张霖琳, 张建平, 等. ICP-MS在环境分析中的质谱干扰及其消除[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 101-106.
- [21] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 113-120.
- [22] 陈银花, 周曼. 样品测定中加标量的确定及加标回收率计算中注意事项的探讨[J]. 污染防治技术, 2016, 29(6): 75-77.

本刊提示 参考文献只列主要的、公开发表的文献,序号按文中出现先后编排。著录格式(含标点)如下:(1)期刊——作者(不超过3人者全部写出,超过者只写前3位,后加“等”)。文章题名[J].期刊名,年份,卷(期):起止页码。(2)图书——编著者.书名[M].版次(第一版不写).出版地:出版者,出版年:起止页码。(3)论文集——析出文献作者.题名[C]//.主编.论文集名.出版地:出版者,出版年:起止页码。