

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定大豆中 14 种元素含量

许光¹, 邓全道¹, 罗虎¹, 李爱力¹, 林冠春¹, 梁德荣²

(1. 钦州出入境检验检疫局, 广西 钦州 535000; 2. 中国检验认证集团 广西有限公司钦州分公司, 广西 钦州 535000)

摘要: 将大豆样品置于密闭容器内, 加入一定量的硝酸和过氧化氢, 放在微波消解系统内进行消解。建立了用微波消解, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定大豆中的钙、钾、镁、磷、铁、锌、铅、镉、砷、汞、铬、铜、锰、锡的方法。研究结果显示: 该法测定精度高, 各元素的相对标准偏差 ($RSD, n=11$) 均小于 2.0%, 加标回收率为 93.4% ~ 109.1%, 具有消解所用试剂量少、操作简单、检测速度快、多元素同时测定和减少环境污染等优点。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 大豆; 元素测定

中图分类号: TS201.26

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2011)04-0676-04

Inductively Coupled Plasma-atomic Emissions Spectrometric Determination of Fourteen Element in Soybean with Microwave Sample Digestion

XU Guang¹, DENG Quan-dao¹, LUO Hu¹, LI Ai-li¹, LIN Guan-chun¹, LIANG De-rong²

(1. Qinzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China, Qinzhou 535000; 2. China Certification & Inspection (Group) Guangxi Co., Ltd. Qinzhou Branch, Qinzhou 535000, Guangxi, China)

Abstract: The soybean samples were dissolved by microwave digestion using nitric acid-hydrogen peroxide. After dilution, the calcium, potassium, magnesium, phosphorus, iron, zinc, stannum, lead, cadmium, arsenic, mercury, chromium, copper, manganese, and stannum in soybean were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The determination results were compared with those obtained by national standard method. It was found that the analytical results were consistent with those obtained by national standard method, the repeatability was good. The recoveries of the method for these elements were 93.4% ~ 109.1%, and relative standard deviation ($RSD, n=11$) were less than 2.0%. Compared with the commonly used single-element analytical techniques, the proposed method proved to be more reliable and efficient.

Key words: Microwave digestion; Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; Soybean; Element determination

大豆中含有多种对人体有益的微量元素, 其中钙的成分较其它食物丰富, 经常食用豆制品, 能够获得充足的钙, 以补充人体代谢的需要; 其丰富的磷是构成细胞膜和遗传物质 DNA、RNA 的必要成分, 可提高骨骼和牙齿的强度; 其中的镁、钾、铁、锌也是人体必须的元素。随着工业污染、土壤污染的加剧, 铅、镉、砷、汞等危害元素也可能随同进入大豆中, 随着食品出现质量问题的负面报道不断增加, 无论是国内还是国外对食品检测要求越来越严格。因此, 及时掌握我国加工用大豆中钙、钾、镁、磷、铁、锌、铅、镉、砷、汞、铬、铜、锰、锡等指标显得尤为重要。近年来, 国际和国内对食品安全特别重视, 大豆中重金属含量^[1]的检测也成为卫生质量的重要指标。若采用现行通用的分析方法测定大豆中的这些元素^[2-9], 操作复杂, 试剂消耗大, 准确性差, 分析周期长, 而且只能进行单元素的测定。电感耦合等离子体发射光谱法具有灵敏度高, 多元素同时快速检测的能力, 极大地缩短了检测时间。传

统的样品前处理^[10-12]采用湿法或干法处理样品, 过程复杂, 时间久, 试剂用量大, 对检测干扰严重。该文用微波消解样品后, 直接用电感耦合等离子体发射光谱法测定大豆中的钙、钾、镁、磷、铁、锌、铅、镉、砷、锡、汞、铬、铜、锰。方法简单, 快速, 准确度高。

1 材料与方法

1.1 仪器

全谱直读等离子发射光谱仪 (美国热电, ICAP6300); 微波消解仪 (美国 CEM, Mars5)。

1.2 试剂

去离子水 (电阻率: $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 20°C); HNO_3 (GR); H_2O_2 (GR); 钙、钾、镁、磷、铁、锌、铅、镉、砷、汞、铬、铜、锰、锡的单元素国家标准溶液: $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 发射光谱仪工作参数 功率: 1150 W , 辅助气

收稿日期: 2011-05-12

第一作者简介: 许光 (1981-), 男, 学士, 助理工程师, 主要从事进出口食品、石油化工品、矿产品检测。E-mail: dengquandao@126.com。

流:0.5 L · min⁻¹,炬管高度:15 mm,泵速:50 r · min⁻¹,曝光时间:长波 15 s,短波 5 s。

1.3.2 微波消解仪工作参数 升温功率:1 200 W,升温时间:25 min,运行温度:190℃,运行时间:30 min。

1.4 样品处理

称取 0.50 g 试样,精确到 0.0002 g,于消解罐中,加入 HNO₃ 4 mL;H₂O₂ 3 mL;去离子水 1 mL,轻轻摇匀,盖紧消解罐的上盖,按照微波消解仪工作参数进行溶解,冷却后,用少量水冲洗罐盖和罐壁,继续在赶酸器上低温驱赶剩余酸,直至剩下约 1 mL,将消解液移入 10 mL 容量瓶中,用 1% 硝酸溶液少量多次洗涤罐,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,并随同试样做空白试验。再移取定容后的空白和待测液各 1 mL,用 1% 硝酸溶液定容至 10 mL,用于测定高含量的钙、镁、钾等元素。

1.5 混合标准系列的配制

使用各元素的标准储备液配制成相应的混合标准系列溶液,用 1% 的硝酸溶液作定容介质。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

共存元素激发产生谱线有可能引起光谱干扰,因此在选择分析谱线时,通常选择背景低,信背比

高,灵敏度高,基体对待测元素谱线不干扰或干扰很小,无自吸现象的谱线。该方法中,每个待测元素选择 5 条分析谱线,根据仪器信号值、谱图、灵敏度、相关系数、线性和重复性,确定了各待测元素的分析谱线,见表 1。

表 1 检测元素分析谱线

Table 1 Spectrum line for measured elements			
元素 Elements	波长 Wavelength/nm	级次 Order	
Ca	317.993	{ 106 }	
Cr	267.716	{ 126 }	
Cu	324.754	{ 104 }	
Fe	238.204	{ 141 }	
Fe	769.896	{ 44 }	
Mg	202.582	{ 466 }	
Mn	257.610	{ 131 }	
As	189.042	{ 478 }	
Hg	184.950	{ 482 }	
P	178.284	{ 489 }	
Cd	228.802	{ 447 }	
Sn	283.999	{ 119 }	
Pb	220.353	{ 453 }	
Zn	213.856	{ 457 }	

2.2 酸度的影响

测定 0.50 μg · mL⁻¹ 的混合标准溶液,在不同硝酸酸度下,分析被测元素在测定中产生的影响。结果表明,钙、钾、镁、磷、铁、锌、铅、镉、砷、汞、铬、铜、锰、锡在硝酸浓度为 1% ~ 5% 时,对测定结果影响不大(表 2),因此,选用 1% 硝酸浓度。

表 2 不同硝酸酸度对测定影响

Table 2 Effect of nitric acid anuntration on detected element content		元素含量 Element content/μg · mL ⁻¹													
硝酸浓度 Nitric acid concentration/%		Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	As	Hg	P	Cd	Sn	Pb	Zn
1		0.502	0.498	0.497	0.496	0.499	0.498	0.496	0.498	0.496	0.501	0.503	0.497	0.499	0.499
2		0.498	0.499	0.503	0.499	0.503	0.496	0.499	0.502	0.497	0.498	0.501	0.498	0.501	0.504
3		0.499	0.496	0.498	0.498	0.501	0.498	0.502	0.503	0.497	0.499	0.496	0.495	0.497	0.501
4		0.497	0.501	0.496	0.498	0.499	0.499	0.502	0.501	0.497	0.502	0.498	0.496	0.503	0.503
5		0.496	0.498	0.499	0.495	0.501	0.503	0.496	0.499	0.499	0.501	0.498	0.499	0.501	0.501

2.3 微波消解

进行消解时,将升温功率设为 1 200 W,采用程序升温的方式,升温速率为 7℃ · min⁻¹,升温时间 25 min,最终运行温度 190℃,终温运行时间 30 min,逐步对样品进行消解,再确保安全性的同时,使样品消解得更完全。

2.4 标准工作曲线和检出限

采用空白溶液和混合标准溶液的 5 个浓度点绘制标准工作曲线,连续测定空白溶液 11 次,以其 3 倍标准偏差计算方法的检出限。由表 3 可知,该方法的线性和检出限较好,各元素相关系数均大于 0.999918。

2.5 方法精密度

按照上述样品前处理方法和仪器工作条件,对样品连续测定 11 次,结果见表 4。各元素的 RSD 均小于 2.0%,结果满意。

表 3 元素的线性范围和检出限

Table 3 Linear rang,correlation and detection limit of the method			
待测元素 Element	线性范围 Linear range /mg · L ⁻¹	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit /mg · L ⁻¹
Ca	0 ~ 10.00	0.999958	0.596
Cr	0 ~ 1.00	0.999924	0.006
Cu	0 ~ 10.00	0.999967	0.012
Fe	0 ~ 10.00	0.999956	0.084
K	0 ~ 20.00	0.999985	0.126
Mg	0 ~ 50.00	0.999947	0.154
Mn	0 ~ 10.00	0.999962	0.027
As	0 ~ 0.50	0.999954	0.012
Hg	0 ~ 0.20	0.999918	0.009
P	0 ~ 30.00	0.999987	0.279
Pb	0 ~ 0.50	0.999959	0.016
Sn	0 ~ 1.00	0.999973	0.005
Cd	0 ~ 0.50	0.999963	0.007
Zn	0 ~ 5.00	0.999991	0.042

表 4 方法精密度

Table 4 Precision test of the method

待测元素 Element	测定值 Measured value/mg · kg ⁻¹											平均值 Mean/mg · kg ⁻¹	RSD/%
	1315	1317	1326	1336	1316	1311	1289	1298	1309	1287	1339	1313	
Ca	1315	1317	1326	1336	1316	1311	1289	1298	1309	1287	1339	1313	1.30
Cr	0.933	0.967	0.962	0.934	0.951	0.964	0.947	0.971	0.956	0.923	0.928	0.95	1.80
Cu	8.462	8.523	8.333	8.492	8.456	8.449	8.514	8.368	8.331	8.319	8.417	8.42	0.89
Fe	82.49	81.96	80.92	79.64	78.16	81.52	80.6	78.6	78.18	81.4	80.1	80.3	1.90
K	2499	2482	2477	2494	2486	2487	2496	2483	2479	2477	2489	2486	0.31
Mg	2968	2896	2999	2967	2942	2963	2996	2856	2952	3001	2889	2948	1.60
Mn	24.29	23.67	24.95	23.96	24.68	24.93	24.87	24.16	24.77	24.69	24.85	24.5	1.80
As	0.346	0.342	0.341	0.346	0.348	0.341	0.345	0.359	0.346	0.341	0.337	0.34	1.70
Hg	0.286	0.277	0.291	0.289	0.284	0.291	0.279	0.285	0.287	0.288	0.281	0.28	1.60
P	5216	5219	5369	5241	5417	5396	5311	5416	5307	5312	5249	5314	1.40
Pb	0.376	0.379	0.376	0.399	0.377	0.378	0.379	0.387	0.382	0.381	0.388	0.38	1.80
Sn	0.329	0.328	0.337	0.336	0.332	0.328	0.334	0.342	0.329	0.347	0.336	0.33	1.80
Cd	0.265	0.257	0.264	0.259	0.261	0.273	0.269	0.264	0.269	0.261	0.264	0.26	1.80
Zn	34.77	36.61	35.66	35.84	36.98	35.94	35.59	35.27	35.48	35.81	35.47	35.7	1.70

2.6 方法回收率

在样品中加入不同浓度的被测元素,按试验方法进行溶样测定,得到各个元素的回收率为93.4%~109.1%(表5),结果理想。

表 5 加标回收试验

Table 5 The addition recovery result

待测元素 Element	本底值 Background	加标量 Added value	测出总量 Total amount	回收率 Recovery
	value/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/%
Ca	6.57	2.00	8.534	98.2
		4.00	10.710	103.5
Cr	0.048	0.05	0.095	93.9
		0.10	0.148	99.7
Cu	0.421	0.50	0.914	98.6
		1.00	1.405	98.4
Fe	4.01	2.00	5.998	99.4
		4.00	8.022	100.3
K	12.4	10.0	22.260	98.6
		20.0	32.580	100.9
Mg	14.7	10.0	24.040	93.4
		20.0	33.840	95.7
Mn	1.22	1.00	2.193	97.3
		2.00	3.190	98.5
As	0.017	0.02	0.036	93.6
		0.04	0.055	94.1
Hg	0.014	0.02	0.036	109.1
		0.04	0.057	107.2
P	26.6	10.0	36.960	103.6
		20.0	47.740	105.7
Pb	0.019	0.02	0.041	108.4
		0.04	0.062	106.7
Sn	0.017	0.02	0.036	94.2
		0.04	0.055	95.1
Cd	0.013	0.02	0.032	94.3
		0.04	0.051	95.6
Zn	1.78	1.00	2.764	98.4
		2.00	3.774	99.7

2.7 方法准确度

用该法测定 2 个样品,同时与国标方法的测定值进行比较。由表 6 可以看出,该方法的测定值与国标测定方法检测值相符合,均在国家标准允许范围内。

表 6 本法测定值与国标方法测定结果对比

Table 6 Comparison of measured results by the method of experimental and national standards

样品编号 No.	待测元素 Element	测定值 Measured value/mg · kg ⁻¹	
		本法 Proposed method	国标法 National standard method
1	Ca	1313	1294
	Cr	0.95	0.86
	Cu	8.42	9.10
	Fe	80.3	85.6
	K	2486	2312
	Mg	2948	3156
	Mn	24.5	23.7
	As	0.34	0.32
	Hg	0.28	0.27
	P	5314	5216
	Pb	0.38	0.39
	Sn	0.33	0.31
	Cd	0.26	0.26
	Zn	35.7	35.9
2	Ca	1611	1725
	Cr	0.78	0.73
	Cu	20.6	21.5
	Fe	60.3	56.7
	K	1893	1994
	Mg	2232	2106
	Mn	37.8	35.3
	As	0.27	0.26
	Hg	0.16	0.15
	P	3364	3124
	Pb	0.17	0.16
	Sn	0.54	0.51
	Cd	0.17	0.19
	Zn	40.2	41.9

3 结 论

研究了利用微波消解处理大豆样品,采用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定大豆中的钙、钾、镁、磷、铁、锌、铅、镉、砷、汞、铬、铜、锰、锡 14 种

元素,溶样流程简单,所用试剂少,线性关系好,方法精确度高,不污染环境,同时具备多元素同时检测能力,提高了检测效率,缩短了检测时间,适合日常检验的需要。

参考文献

- [1] GB 1352-2009 大豆[S]. (GB 1352-2009 soybean[S].)
- [2] GB 5009. 12-2010 食品中铅的测定[S]. (GB 5009. 12-2010 Determination of lead in foods[S].)
- [3] GB/T 5009. 15-2003 食品中镉的测定[S]. (GB/T 5009. 15-2003 Determination of cadmium in foods[S].)
- [4] GB/T 5009. 90-2003 食品中铁、镁、锰的测定[S]. (GB/T 5009. 90-2003 Determination of iron, magnesium, manganese in foods[S].)
- [5] GB/T 5009. 13-2003 食品中铜的测定[S]. (GB/T 5009. 13-2003 Determination of copper in foods[S].)
- [6] GB/T 5009. 14-2003 食品中锌的测定[S]. (GB/T 5009. 14-2003 Determination of zinc in foods[S].)
- [7] GB/T 5009. 16-2003 食品中锡的测定[S]. (GB/T 5009. 16-2003 Determination of stannum in foods[S].)
- [8] GB/T 5009. 11-2003 食品中总砷及有机砷的测定[S]. (GB/T 5009. 11-2003 Determination of total arsenic and abio-arsenic in foods[S].)
- [9] GB/T 5009. 17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S]. (GB/T 5009. 13-2003 Determination of total mercury and organic-mercury in foods[S].)
- [10] 李丽华,任苏凤,刘礼彬. 微波消解-AAS 法测定果蔬罐头中镉、铅、铜、锌[J]. 理化检验-化学分册,1999,35(7):309-311. (Li L H, Ren S F, Liu L B. AAS determination of cadmium, lead, copper and zinc in canned fruits and vegetables by microwave-acid digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 1999, 35(7):309-310.)
- [11] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2004:3. (Xin R X. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry analysis[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004: 3.)
- [12] 邓全道,许光,林冠春,等. 微波消解-耐氢氟酸系统进样电感耦合等离子体发射光谱法测定锰矿中铝、磷、镁、铁、锌、镍[J]. 冶金分析,2011,31(1):35-39. (Deng Q D, Xu G, Lin G C, et al. Determination of aluminum, phosphorus, magnesium, iron, zinc, nickel in manganese ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydrofluoric acid resistant sampling system after microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(1): 35-39.)

(上接第 675 页)

参考文献

- [1] Wang H J, Murphy P A. Isoflavone content in commercial soybean foods[J]. Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(8): 1666-1673.
- [2] 孙君明,丁安林,张艳,等. 大豆异黄酮的研究概况[J]. 大豆科学,1995,14(2):160-166. (Sun J M, Ding A L, Zhang Y, et al. General review in the study of the soybean isoflavone[J]. Soybean Science, 1995, 14(2):160-166.)
- [3] Lo F H, Mak N K, Leung K N. Studies on the anti-tumor activities of the soyisoflavone daidzein on murine neuroblastoma cells[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2007, 61(9):591-595.
- [4] Watanabe S, Uesugi S, Kikuchi Y. Isoflavones for prevention of cancer, cardiovascular diseases, gynecological problems and possible immune potentiation[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2002, 56(6):302-312.
- [5] Aedin C, Bryn H, Rosa M. Isoflavones, lignans and stilbenes-origins, metabolism and potential importance to human health[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80: 1044-1047.
- [6] Gardner C D, Chatterjee L M, Franke A A. Effects of isoflavone supplements vs soy foods on blood concentrations of genistein and daidzein in adults[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2009, 20(3):227-234.
- [7] 王春娥,赵团结,盖钧镒. 大豆异黄酮组分 HPLC 快速分析技术及其在豆腐加工中的应用[J]. 作物学报,2010,36(12):2062-2072. (Wang C E, Zhao T J, Gai J Y. Establishment of a rapid HPLC method for quantifying isoflavone components and its application in tofu processing[J]. Acta Agronomica Sinica, 2010, 36(12):2062-2072.)
- [8] 宋志峰,王丽,孟凡钢,等. 吉林省普通大豆品种(系)异黄酮含量分析[J]. 大豆科学,2009,28(6):1076-1080. (Song Z F, Wang L, Meng F G, et al. Analysis of isoflavones content in normal soybean varieties (lines) in Jilin province[J]. Soybean Science, 2009, 28(6):1076-1080.)
- [9] 孙君明,丁安林,东惠茹. 高效液相色谱(HPLC)技术检测大豆异黄酮含量[J]. 大豆科学,2000,19(1):15-20. (Sun J M, Ding A L, Dong H R. High performance liquid chromatographic determination of isoflavone content in soybean test sample[J]. Soybean Science, 2000, 19(1):15-20.)
- [10] Kudou S, Fleury Y, Welt D, et al. Malony isoflavone glucosides in soybean seeds (*Glycine max* Merri.)[J]. Agricultural and Biological Chemistry. 1991, 55(9):2227-2233.
- [11] 孙君明,丁安林,常汝镇,等. 中国大豆异黄酮含量的初步分析[J]. 中国粮油学报,1995,10(4):51-54. (Sun J M, Ding A L, Chang R Z, et al. The survey of content of soybean isoflavone in china[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 1995, 10(4):51-54.)
- [12] 董李平,吴珍龄,易泽林. 大豆结实前异黄酮积累规律的研究[J]. 西南农业大学学报(自然科学版),2004,26(6):756-758. (Dong L P, Wu Z L, Yi Z L. Studies on isoflavone distribution and variation before seed-setting in soybean (*Glycine Max* L. Merri)[J]. Journal of Southwest Agricultural University (Natural Science), 2004, 26(6):756-758.)
- [13] 张晓波,吴岩,林红. 高效液相色谱法测定水解大豆中异黄酮方法研究[J]. 粮食与油脂,2006(4):19-21. (Zhang X B, Wu Y, Lin H. Study on method of hydrolyze isoflavone in soybean by HPLC[J]. Cereals & Oils, 2006(4):19-21.)