

微波消解 ICP-AES 测定 7 种冻干水果中 13 种微量元素

冯颖俊¹, 杨理² (1. 河南地矿职业学院, 河南郑州 450007; 2. 河南科技学院, 河南新乡 453003)

摘要 [目的]建立微波消解结合电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定冻干水果中 As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn 共 13 种微量元素含量的分析方法。[方法]利用微波消解法处理样品,样品中的微量元素在消解过程中稳定存在,通过 ICP-AES 同时测定样品中 13 种微量元素含量。[结果]各待测微量标准溶液质量浓度在 0.01~8.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 呈良好的线性关系,决定系数(R^2)在 0.998 482~0.999 954,检出限为 0.000 6~0.364 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,添加回收率在 96.85%~101.28%,相对标准偏差(RSD)在 0.2%~4.9%。[结论]该方法适用于冻干水果中微量元素的测定,可依据微量元素含量判断其矿物质营养价值,对样品进行微量元素风险监控。

关键词 微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱;冻干水果;微量元素;含量测定

中图分类号 TS 255.7 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2022)07-0181-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2022.07.042



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of 13 Trace Elements in 7 Kinds of Freeze-dried Fruits by Microwave Digestion with ICP-AES

FENG Ying-jun¹, YANG Li² (1. Henan Geology Mineral College, Zhengzhou, Henan 450007; 2. Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003)

Abstract [Objective] To establish a method for simultaneous determination of As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn in freeze-dried fruits by microwave digestion and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). [Method] Microwave digestion method was used to treat the sample, and the trace elements in the sample were stable in the digestion process. The contents of 13 trace elements in the samples were simultaneously determined by ICP-AES. [Result] The mass concentration of each trace standard solution showed a good linear relationship in the range of 0.01~8.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the determination coefficient (R^2) was 0.998 482~0.999 954, the detection limit was 0.000 6~0.364 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the recovery was 96.85%~101.28%, and the relative standard deviation (RSD) was 0.2%~4.9%. [Conclusion] This method is suitable for the determination of trace elements in freeze-dried fruits. The nutritional value of minerals can be judged according to the content of trace elements, and the risk of trace elements can be monitored for the samples.

Key words Microwave digestion; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); Freeze-dried fruits; Trace elements; Content determination

随着社会的发展,人们的生活质量逐步提高,越来越重视饮食健康,对水果的需求越来越高。多数新鲜水果水分占 85%~90%,富含维生素、钾、镁和膳食纤维。增加摄入水果,可降低心血管疾病发病及死亡风险,降低消化道肿瘤的发病风险。受时空因素和储存条件的限制,许多盛产水果的地区都将新鲜水果制成水果干,加工技术主要有真空冷冻干燥、真空微波干燥、热风干燥和自然晾干或晒干。水果的真空冷冻干燥是将新鲜水果在低温(-50~-10 $^{\circ}\text{C}$)下冻结成固态,再在真空(1.3~13.0 Pa)下使其中的水分不经液态直接升华成气态,脱除水分,保留大部分营养物质。冻干水果体积小、重量轻、方便携带保存,富含果酸、氨基酸、维生素、膳食纤维、钾、镁、铁、锌等多种矿物质,花青素类抗氧化物质等,可改善贫血、滋润皮肤、保护消化道、降低胆固醇、促进血液循环、预防疾病和肿瘤^[1-4]。

冻干水果成分复杂,分析其中金属元素时,受机体干扰严重,选择合适的样品预处理方法和测定方法至关重要,常用植物样品预处理方法有干法灰化法、湿法消化法、微波消解法和悬浮液进样法,常用金属元素测定方法有原子发射光谱法、原子吸收光谱法、荧光光谱法^[5]。样品预处理采用微波消解法,即用微波加热封闭容器中的消解液,在高温高压下样品快速溶解,最终形成澄清的溶液以供测定^[6],该方法

消解样品快速充分,密闭系统很好,能够阻止元素的挥发,误差小,成本低,回收完全^[7-8]。王宝森等^[9]通过原子发射光谱测定茶叶中金属元素的含量,相对标准偏差(RSD)为 0.49%,含量较高者为好的茶叶。赵金伟等^[10]用 ICP-AES 直接测定润滑油中磨损金属元素含量,并优化分析条件,最终测出标准偏差小于 1%,回收率在 90%~105%,说明该方法的稳定性较好。杨理等^[11]将微波消解法和原子发射光谱法结合起来测定蜂胶等食品中常微量元素的含量,检测结果显示,对于微量和痕量元素而言,其线性范围广,灵敏度和准确度高。该研究以葡萄干、猕猴桃干、火龙果干、话梅干、柠檬干、哈密瓜干、芒果干 7 种常见冻干水果为样品,先利用微波消解法进行预处理,再用电感耦合等离子体原子发射光谱法^[12-13]同时测定样品中 As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn 共 13 种微量元素的含量,通过数据分析,可判断样品营养价值,对样品进行微量元素风险监控。

1 材料与方法

1.1 仪器 MAS 微波消解仪(美国);电热鼓风干燥箱(天津市实验仪器总厂);TJ-EHP1000 电加热平板(太极计算机公司分析仪器部);BS2240S 电子天平;OPTIMA 2100 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(US. PerkinElmer)。

1.2 试剂 K、Na、Ca、Mg、Cu、Fe、Zn、Mn、As、Ni 等标准储备液,浓度均为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (德国默克公司);硝酸(HNO_3);超纯水(GER SG 公司);纯净水。

1.3 标准溶液的配制 将 K、Na、Ca、Mg、Cu、Fe、Zn、Mn、As、

作者简介 冯颖俊(1982—),女,河南郑州人,副教授,硕士,从事环境科学研究。

收稿日期 2021-08-13

Ni 等标准储备液用 2% 的 HNO_3 逐级稀释,按 0.01、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 梯度进行配制。

1.4 样品及预处理方法 先将准备好的葡萄干、猕猴桃干、火龙果干、芒果干、话梅干、柠檬干、哈密瓜干 7 种冻干水果切好,烘箱 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 30 min,各准确称量 0.600 0 g 左右,分别加入 7 根消化管中,再向每个消化管中加入 10 mL 浓 HNO_3 和 2 mL H_2O_2 ,室温静置 24 h 后,使用微波消解仪将样品进行消化,待消化完全后,分别转移至 7 个 100 mL 烧杯中,置于 170 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上进行赶酸,酸完全被赶尽时,冷却至室温,分别转移至 7 个 25 mL 容量瓶,用 2% 的 HNO_3 溶液进行定容,静置 2 h 等待测定。

2 结果与分析

2.1 样品预处理试剂和微波消解参数的选择 选用硝酸作为消解剂,是因为它在分解基体和微波消解时都是反应物^[14]。经多次试验对比,发现用 HNO_3 和 H_2O_2 (10+2) 作消解液消解效果最好。消解完成后,观察消解液清澈透明、无杂质、无沉淀,说明样品消解完全。考虑升温功率、升温时间、运行温度、运行时间等影响,微波消解参数优化如表 1 所示。

表 1 微波消解参数优化选择

Table 1 Optimization selection of microwave digestion parameters

程序 Program	升温功率 Heating power W	升温时间 Heating time min	运行温度 Operating temperature $^{\circ}\text{C}$	运行时间 Operating time min
1	400	4	100	5
2	400	2	120	15

2.2 光谱操作参数的确定 考虑 ICP-AES 测定条件对元素测定的影响^[15-16],仪器工作参数优化为功率 1.3 kW、辅助气流量 0.2 L/min、冷却气流量 15.0 L/min、雾化气流量 0.8 L/min。

2.3 元素分析波长的选择 用 ICP-AES 法测定元素时,可同时选择多条特征谱线,且具有校正功能^[5]。检测元素分析波长的选择,直接决定检测结果的灵敏度和精确度。为得到最佳检测结果,经对比分析,得到各元素的最优分析波长,结果如表 2 所示。

表 2 各元素最优分析波长

Table 2 Optimal analysis wavelength of each element

元素 Element	波长 Wavelength/nm	元素 Element	波长 Wavelength/nm
As	193.696	Mg	285.213
Ca	317.933	Mn	257.610
Cd	228.802	Na	589.592
Cr	267.716	Ni	231.604
Cu	327.393	Pb	220.353
Fe	238.204	Zn	213.857
K	766.490		

2.4 元素的相关系数及线性方程 从表 3 可以看出,各待测标准溶液质量浓度在 0.01~8.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 呈良好的线性关系,决定系数(R^2)在 0.998 482~0.999 954。

表 3 各元素的线性方程及决定系数

Table 3 Linear equations and determination coefficients of each element

元素 Element	线性方程 Linear equation	决定系数 Determination coefficient(R^2)
As	$Y=573.8X+221.2$	0.999 539
Ca	$Y=2 177X+127.9$	0.999 894
Cd	$Y=1 210X+7.3$	0.999 123
Cr	$Y=646.7X+5.1$	0.998 482
Cu	$Y=16 880X+964.6$	0.999 900
Fe	$Y=8 977X+357.3$	0.999 952
K	$Y=856.34X+74.3$	0.999 675
Mg	$Y=934.2X+79.2$	0.999 780
Mn	$Y=56 870X+2 201.6$	0.999 954
Na	$Y=6 534X+354.3$	0.999 643
Ni	$Y=27 250X+160.2$	0.999 913
Pb	$Y=28.78X+0.9$	0.998 491
Zn	$Y=7 692X+472.2$	0.999 885

2.5 元素的检出限 经测定,得出各种待测元素检出限为 0.000 6~0.364 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,具体见表 4。

表 4 各元素检出限

Table 4 Detection limits of each element

元素 Element	检出限 Detection limit/ $\mu\text{g}/\text{mL}$	元素 Element	检出限 Detection limit/ $\mu\text{g}/\text{mL}$
As	0.002 1	Mg	0.035 4
Ca	0.239 8	Mn	0.006 5
Cd	0.001 3	Na	0.036 0
Cr	0.019 7	Ni	0.001 5
Cu	0.009 2	Pb	0.000 6
Fe	0.002 0	Zn	0.000 9
K	0.364 1		

2.6 样品中元素含量测定 从表 5 可以看出,7 种冻干水果中,对人体健康有益的 K、Ca、Na、Mg 等元素含量较高,Cr、Cu 等含量较低,对人体有害的 Cd、Pb 未检出。说明这些冻干水果是健康的,矿物质营养价值较高,对人体有益,且不存在有害微量元素的危险。

2.7 精确度和回收率 从表 6 可以看出,用 ICP-AES 法测定冻干水果中各微量元素的相对标准偏差(RSD)在 0.2%~4.9%,回收率在 96.85%~101.28%,验证了方法的可行性。

3 结论

该研究建立了微波消解结合电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定冻干水果中 As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn 共 13 种微量元素含量的分析方法。微波消解采用 400 W 升温功率,升温 4 min 到 100 $^{\circ}\text{C}$ 运行 5 min,再升温 2 min 到 120 $^{\circ}\text{C}$ 运行 15 min,完成样品预处理。ICP-AES 法光谱操作功率为 1.3 kW,辅助气流量 0.2 L/min,冷却气流量 15.0 L/min,雾化气流量 0.8 L/min;各待测微量元素的最好分析波长分别选取 193.696、317.933、228.802、267.716、327.393、238.204、766.490、285.213、257.610、589.592、231.604、220.353、213.857 nm;标准溶液质量浓度在 0.01~8.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 呈良好

的线性关系。该方法操作简单、检测快速、测定灵敏度高、分析范围宽、结果可靠,适用于冻干水果中多种微量元素的同

时测定,依据检测结果可判断冻干水果的矿物质营养价值,同时可监控样品的有害微量元素风险。

表 5 冻干水果中元素含量

Table 5 Element content in freeze-dried fruits

冻干水果 Freeze-dried fruits	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
葡萄干 Dried raisins	3.28	325.89	—	0.908	11.09	62.64	5 861.22	394.62	13.06	460.21	3.67	—	19.41
猕猴桃干 Dried kiwifruit	2.93	493.56	—	0.867	6.65	25.39	416.74	88.68	9.21	1 265.49	9.99	—	16.48
火龙果干 Dried dragon fruit	2.46	507.18	—	0.928	7.30	64.15	82.39	43.21	11.34	976.03	15.45	—	24.77
话梅干 Dried prunes	2.36	454.61	—	2.180	4.98	87.38	1 269.01	201.55	10.37	678.21	8.56	—	22.92
柠檬干 Dried lemon	3.03	458.48	—	0.849	4.73	37.75	292.01	112.33	12.63	706.54	11.98	—	16.96
哈密瓜干 Dried cantaloupe	2.64	403.10	—	0.698	9.07	26.63	213.22	75.08	9.84	906.59	9.73	—	16.78
芒果干 Dried mango	2.16	400.99	—	1.590	6.92	52.07	150.18	60.97	11.27	2 233.16	11.59	—	0.33

注:“—”表示未检出

Note:“—” means not detected

表 6 精确度和回收率测定

Table 6 Determination of accuracy and recovery rate %

元素 Element	RSD	回收率 Recovery rate
As	3.8	98.65
Ca	4.0	101.28
Cd	2.2	98.32
Cr	4.3	99.92
Cu	4.9	97.15
Fe	3.3	99.31
K	4.7	99.56
Mg	2.9	100.83
Mn	1.1	99.18
Na	4.8	100.45
Ni	0.2	96.85
Pb	1.7	97.34
Zn	0.4	99.75

参考文献

- [1] 周晓明,郭春苗,樊丁宇,等.葡萄干营养与功效的研究进展[J].食品研究与开发,2015,36(19):179-183.
- [2] 叶润,刘芳竹,刘剑,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾、钠 8 种元素[J].食品科学,2014,35(6):117-120.
- [3] PEREIRA J A, OLIVEIRA I, SOUSA A, et al. Bioactive properties and

chemical composition of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars[J]. Food and chemical toxicology, 2008, 46(6): 2103-2111.

- [4] MERKEN H M, BEECHER G R. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: A review[J]. Journal of agriculture & food chemistry, 2000, 48(3): 577-599.
- [5] 彭湘君,李银保,彭金年,等.微波消解-原子吸收光谱法对海带中 6 种金属元素的测定[J].广东微量元素科学,2015,22(1):7-10.
- [6] 孔祥虹,李建华,李蓉.微波消化技术在蔬菜微量元素测定中的应用[J].理化检验(化学分册),2004,40(2):91-92.
- [7] 魏新军,南海娟,颜振敏,等.微波消解 ICP-AES 测定普洱茶中的 17 种元素[J].光谱实验室,2011,28(6):3059-3061.
- [8] 孙涌栋,杜晓华.微波消解 ICP-AES 测定苋菜的矿质元素[J].光谱实验室,2010,27(5):1780-1782.
- [9] 王宝森,刘杰,郭俊明,等.茶叶中七种金属元素的测定及成分分析[J].食品研究与开发,2008,29(4):136-138.
- [10] 赵金伟,程薇,封亚辉. ICP-AES 法测定润滑油中磨损金属元素的含量[J].光谱学与光谱分析,2004,24(6):733-736.
- [11] 杨理,闫清华,邓月娥,等.微波消解 ICP-AES 检测蜂胶中常量元素[J].广州化工,2009,37(2):162-163,166.
- [12] 王继永,王元忠,曾燕,等.抗癌新药金荞麦中微量元素的光谱测定[J].光谱学与光谱分析,2011,31(1):253-255.
- [13] 张辉,唐杰.原子吸收光谱法测定蔬菜中的铁、锰、铜、铅和镉[J].光谱实验室,2011,28(1):72-74.
- [14] 唐文鸾,张友森.我国硝酸工业生产现状分析及发展建议[J].化肥工业,2013,40(1):31-35,42.
- [15] 卢明子,郭延军,王瑛,等.氧合、碳氧及高铁血红蛋白拉曼光谱的测定[J].中国输血杂志,2013,26(5):413-416.
- [16] 于彩虹,高希武.棉铃虫细胞色素 P450 CO 差光谱的测定[J].昆虫学报,2005,48(2):301-304.

(上接第 154 页)

- [5] 刘爱云,高建国.江苏省如东县耕地主要土壤养分变化趋势分析[J].江苏农业科学,2020,48(17):287-291.
- [6] 张丹,罗格平,许文强,等.新疆耕地土壤养分时空变化[J].干旱区地理,2008,31(2):254-263.
- [7] 陈兴,吴开彬,王军,等.贵州仁怀市耕地土壤养分地球化学特征及其影响因素研究[J/OL].中国地质,2020-07-14[2021-10-26].http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200714.0956.002.html.
- [8] 董悦,张永清,刘彩彩.晋中市土壤养分空间分布与影响因子的相关性[J].生态学报,2018,38(23):8621-8629.
- [9] 中华人民共和国国土资源部.多目标区域地球化学调查规范(1:250 000);DZ/T 0258—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.

- [10] 中华人民共和国国土资源部.土地质量地球化学评价规范;DZ/T 0295—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [11] 安徽省土壤普查办公室.安徽土壤[M].北京:科学出版社,1996:515-554.
- [12] 秦占飞,常庆瑞.县域土壤养分空间变异分析:以蒲城县为例[J].干旱地区农业研究,2012,30(1):30-35.
- [13] 曹诗瑜,郭全恩,南丽丽,等.甘肃九甸峡移民区土壤养分分布特征[J].土壤与作物,2019,8(4):436-442.
- [14] 李春华,王立军,宋立民.浅议土壤肥料的科学施用方法以及推广分析[J].中国农业信息,2013(17):115.
- [15] 武艳荣.土壤肥料的科学施用及推广策略分析[J].农家参谋,2020(24):49.