

采用ICP-MS测定山茶油中6种 矿物质元素含量

陈巧, 刘仙金, 林丽容, 俞言建, 张职视, 黄连琴,
卢宗桂, 宁晨, 詹晓靛, 王彬, 徐秀宁

(宁德市产品质量检验所, 福建 宁德 352100)

摘要: 采用微波消解前处理, 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定山茶油中 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn 等矿物质元素含量。结果表明: 各元素标准曲线相关系数 r 均大于 0.9995, 加标回收率在 91.7%~98.0%, RSD 在 3.5%~4.6% ($n=6$)。采用国家标准物质豆角 (GBW10021) 和绿茶 (GBW10052) 进行方法验证, 测定值在标准值范围内。该方法具有准确、快速、简便、灵敏等优点, 适用于山茶油中矿物质元素含量的测定。

关键词: 山茶油; 矿物质元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

DOI: 10.13651/j.cnki.fjnykj.2018.05.009

Determination of Six Mineral Elements in Camellia Oil by ICP-MS Method

CHEN Qiao, LIU Xian-jin, LIN Li-rong, YU Yan-jian, ZHANG Zhi-shi, HUANG Lian-qin,

LU Zong-gui, NING Chen, ZHAN Xiao-liang, WANG Bin, XU Xiu-ning

(Ningde Product Quality Inspection Institute, Ningde, Fujian 352100)

Abstract: Contents of mineral elements such as Ca, Mg, Fe, Cu, Zn and Mn in camellia oil were determined by microwave digestion preprocessing and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that the correlation coefficients of standard curves of all elements were greater than 0.9995, and the added standard recoveries ranged from 91.7% to 98%, and RSD ranged from 3.5% to 4.6% ($n=6$). The method was validated by national standard material of bean (GBW10021) and green tea (GBW10052). The measured values were within the standard range. And the method possesses the merits of accurate, rapid, simple and sensitive, and is suitable for the determination of mineral elements in camellia oil.

Key words: Camellia oil; mineral elements; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry

山茶油又名茶籽油、油茶籽油、茶树油、茶油等, 是从山茶科山茶属油茶种子中提取出来的油脂, 是我国古老的木本植物油^[1-2]。山茶油气味清香、风味独特, 不仅是良好的食用油, 还有特殊的药用保健价值, 有“长寿油”“月子油”“东方橄榄油”的雅号^[2-3]。山茶油中含有丰富的不饱和脂肪酸 (主要为油酸和亚油酸)、 β -胡萝卜素、维生素 A、维生素 E、角鲨烯、茶多酚、山茶苷、皂苷,

以及 Ca、Fe、Zn 等矿物质元素^[2]。这些活性物质使得山茶油有改善血液循环、抗氧化、调节免疫功能、抗肿瘤、降脂、降胆固醇、解毒、消炎、抗菌、护肝、护肤、预防肥胖等功效, 且其稳定性好, 在室温避光条件下能保存 4~5 年, 即使高温加热也不会改变其营养成分、不会产生有害物质, 是一种优质、健康的食用油^[4-6]。

目前, 植物油的前处理方法主要有干法灰化、湿法消解、微波消解等, 植物油中重金属元素的检测方法主要有原子吸收光谱法 (AAS)、原子荧光光谱法 (AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-

收稿日期: 2018-05-01

作者简介: 陈巧, 女, 1970 年生, 高级工程师。

基金项目: 福建省质量技术监督局科技项目 (FJQI2012044)。

MS)等^[7]。微波消解利用微波的穿透性加热和密闭高压消解,有快速、简便、污染小、回收率高等优点,适合于植物油的前处理^[8]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有分析速度快、灵敏度和精密度高、检出限低、线性范围宽、干扰少且可同时测定多种元素等优点,得到了广泛应用^[9]。本研究采用微波消解前处理,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定山茶油中6种矿物质元素含量。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

仪器: Mars 6 Xpress 微波消解仪是美国 CEM 公司; Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(配有玻璃同心雾化器)是美国 Agilent 公司; ME204E 电子天平是梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

试剂: Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn 单元素标准储备液(质量浓度为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); 内标储备液(^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{159}Tb 、 ^{175}Lu 、 ^{209}Bi) (质量浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); 硝酸和过氧化氢均为优级纯。

1.2 样品前处理

称取山茶油样品 0.25 g 于微波消解内罐中,加入硝酸 4 mL , 过氧化氢 1 mL , 加盖漏斗, 放置过夜, 次日置于电热板上 90°C 加热 0.5 h , 冷却后装罐, 放入微波消解仪中进行消解(表 1)。消解结束, 冷却后开罐, 加盖漏斗, 置于电热板上 120°C 赶酸至近干, 冷却后, 用水少量多次洗涤定容至 25 mL , 摇匀待测。同时做空白试验。

表 1 微波消解程序

| 步骤 | 功率 (W) | 温度 ($^\circ\text{C}$) | 升温时间 (min) | 保持时间 (min) |
|----|--------|-------------------------|------------|------------|
| 1 | 1500 | 120 | 10 | 5 |
| 2 | 1500 | 160 | 6 | 5 |
| 3 | 1500 | 190 | 8 | 25 |

1.3 ICP-MS 工作参数

利用质谱调谐液对 ICP-MS 进行调谐, 保证仪器的灵敏度、稳定性和分辨率。优化后的仪器工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 工作参数

| 仪器参数 | 数值 | 仪器参数 | 数值 |
|---------|--|------|--------|
| 射频功率 | 1550 W | 采样深度 | 7.5 mm |
| 等离子体流量 | $15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ | 重复次数 | 3 次 |
| 载气流量 | $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ | 分析时间 | 0.3 s |
| He 气体流量 | $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ | 氧化物 | <2% |
| 分析模式 | 全定量分析 | 双电荷 | <3.0% |

1.4 测定方法

依次将试剂空白、标准溶液系列、样品空白和样品溶液引入 ICP-MS 中进行测定。分别测定各元素的检出限, 并做加标回收和精密度试验, 选用国家标准物质进行方法验证。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及检出限

ICP-MS 的线性动态范围很宽, 可达 9 个数量级, 结合山茶油中各矿物质元素的含量, 选用合适的浓度范围绘制标准曲线, 其线性相关系数 r 均大于 0.9995。将样品空白连续测量 11 次所得标准偏差的 3 倍计算各元素的检出限(表 3)。

表 3 标准曲线、相关系数及检出限

| 元素 | 线性回归方程 | 相关系数 r | 检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|----|--|----------|---|
| Mg | $y=0.0056x+0.2780$ | 0.9998 | 1.0 |
| Ca | $y=1.0565 \times 10^{-5}x+4.4569 \times 10^{-4}$ | 0.9997 | 10.0 |
| Mn | $y=0.0277x+0.0021$ | 0.9998 | 0.1 |
| Fe | $y=0.0480x+0.1372$ | 0.9998 | 1.0 |
| Cu | $y=0.0767x+0.0365$ | 0.9999 | 0.1 |
| Zn | $y=0.0103x+0.0417$ | 0.9997 | 1.0 |

2.2 加标回收及精密度试验

对山茶油样品进行加标回收试验, 并计算回收率, 其加标回收率在 $91.7\% \sim 98.0\%$, 测定结果见表 4。

2.3 标准物质的验证分析

选用国家标准物质豆角(GBW10021)和绿茶(GBW10052)来验证方法的准确度。从表 5 中可以看出 2 种国家标准物质的测定值在标准值范围内, 表明该方法准确可靠。

表4 元素的加标回收率及精密度 ($n=6$)

| 元素 | 测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 加标量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 加标测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 回收率 (%) | RSD (%) |
|----|---|---|---|------------|------------|
| Mg | 9.72 | 10.0 | 19.10 | 93.8 | 4.3 |
| Ca | 10.98 | 10.0 | 20.15 | 91.7 | 4.6 |
| Mn | 5.11 | 5.0 | 9.95 | 96.8 | 4.2 |
| Fe | 0.73 | 1.0 | 1.65 | 92.0 | 4.4 |
| Cu | 0.54 | 0.5 | 1.03 | 98.0 | 3.5 |
| Zn | 0.55 | 0.5 | 1.03 | 96.0 | 3.7 |

表5 豆角(GBW10021)和绿茶(GBW10052)测定结果

| 元素 | 豆角(GBW10021) | | 绿茶(GBW10052) | |
|----|---|---|---|---|
| | 测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 标准值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 标准值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) |
| Mg | 3290.15 | 3360±90 | 2175.90 | 2200±80 |
| Ca | 6589.50 | 6700±400 | 11956.25 | 12100±300 |
| Mn | 28.75 | 29.5±1.4 | 0.12 a | 0.117±0.006a |
| Fe | 315.80 | 330±20 | 308.75 | 322±23 |
| Cu | 8.55 | 8.7±0.5 | 23.45 | 24±1 |
| Zn | 31.45 | 32±2 | 33.95 | 35±2 |

注:“±”后的数据为不确定度,a表示含量以百分比含量计。

2.4 实际样品的测定

按照上述方法,对市面上采集的8批山茶油样品进行各矿物质元素含量的测定,结果见表6。

表6 山茶油样品测定结果 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

| 样品 | 元素 | | | | | |
|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| | Mg | Ca | Mn | Fe | Cu | Zn |
| 山茶油1 | 1.25 | 4.10 | 0.51 | 0.52 | 0.022 | 0.63 |
| 山茶油2 | 0.51 | 1.45 | 0.16 | ND | 0.015 | 0.15 |
| 山茶油3 | 0.31 | 1.25 | 0.12 | 0.25 | 0.020 | 0.24 |
| 山茶油4 | 9.05 | 8.10 | 5.13 | ND | 0.032 | 0.13 |
| 山茶油5 | 0.35 | 2.95 | 0.14 | 0.36 | 0.55 | 0.11 |
| 山茶油6 | 2.71 | 5.23 | 1.22 | ND | 0.023 | 0.75 |
| 山茶油7 | 21.17 | 16.81 | 12.54 | 3.82 | 0.036 | 0.78 |
| 山茶油8 | 31.31 | 30.27 | 18.86 | 0.72 | 0.012 | 0.62 |

注:ND表示未检出。

3 讨论与结论

传统的植物油前处理方法有干法灰化、湿法消

解和高压消解,这些方法虽然消解能力强,但存在耗时长、待测元素易挥发、试剂用量大且污染环境等缺点。微波消解具有简便、快速、试剂用量少、环境污染小,且能有效防止元素的挥发等优点,适用于食品的前处理。原子吸收光谱法和原子荧光光谱法这两种元素分析方法,虽可检测大多数元素,但每次只可检测一种元素,耗时较长,不可多种元素同时检测。电感耦合等离子体发射光谱法的检出限较高,无法满足有些元素的痕量检测。电感耦合等离子体质谱法具有快速、简便、灵敏度高、检出限低、线性范围宽、干扰少且可同时测定多种元素等优点而被广泛运用于食品检测。

本研究采用微波消解前处理,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定山茶油中的6种矿物质元素含量。通过加标回收试验和国家标准物质的验证试验来考察该方法的回收率、精密度及准确度。结果表明该方法具有分析速度快、操作简单、检出限低、准确度和精密度高、且可同时测定多种元素,适用于山茶油中矿物质元素含量的同时测定。

参考文献:

- [1] 毛方华,王鸿飞,周明亮.山茶油的功能特性[J].食品科技,2010,35(1):181-185.
- [2] 冯秋瑜,宋宁,黄慧学,等.山茶油的药用研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2016,22(10):215-220.
- [3] 王江蓉,刘荣,张令夫,等.论茶籽油的营养价值与保健功能[J].江苏调味副食品,2009,26(4):30-32,44.
- [4] 高伟,辛伟华,龚春,等.茶油的营养价值和开发前景[J].江西林业科技,2013(4):52-55.
- [5] 沈建福,姜天甲.山茶油的营养价值与保健功能[J].粮食与食品工业,2006,13(6):6-8.
- [6] 刘波,李丹.茶籽油的保健功能及应用现状[J].茶业通报,2008,30(3):112-114.
- [7] 倪张林,汤富彬,屈明华,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽油中的5种重金属元素[J].食品科学,2013,34(4):165-167.
- [8] 蒋丽,姚浔平,孔令威.石墨炉原子吸收法测定食用油中铅含量前处理方法比较[J].中国卫生检验杂志,2011,21(5):1127-1128,1131.
- [9] 庞艳华,薛大方,田苗,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品中18种元素[J].现代科学仪器,2011(3):78-80.

(责任编辑:柯文辉)