

ICP-AES 法同时测定水牛奶中 钙、镁、磷、铁和锌

许光^{1*}, 邓全道², 石海信³, 杨波¹, 罗虎¹, 李爱力¹, 侯汉秋¹

(1. 钦州出入境检验检疫局, 钦州 535000; 2. 桂林出入境检验检疫局, 桂林 541000;
3. 钦州学院生物与化学系, 钦州 535000)

摘要: **目的** 建立用微波消解、电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水牛奶中的钙、镁、磷、铁和锌的方法。**方法** 采用硝酸、过氧化氢作溶剂, 用微波方法消解水牛奶样品, 样液定容后, 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定水牛奶试液中钙、镁、磷、铁和锌。测定时选择波长为 317.993 nm{106}、202.582 nm{466}、178.284 nm{489}、238.204 nm{141}和 213.856 nm{457}光谱线分别作为 Ca、Mg、P、Fe、Zn 分析线。**结果** 钙、镁、磷、铁、锌检出限分别为 0.091、0.063、0.037、0.019、0.012 mg/kg, 加标回收率为 94.7%~108.2%, 相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 均小于 2.5%。**结论** 本方法分析结果与国标方法测定值相符, 具有重复性好、消解用试剂量少、操作简单、检测速度快、多元素同时测定、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; 水牛奶; 元素测定

Determination of calcium, magnesium, phosphorus, iron, and zinc in buffalo milk by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry(ICP-AES)

XU Guang^{1*}, DENG Quan-Dao², SHI Hai-Xin³, YANG Bo¹, LUO Hu¹, LI Ai-Li¹, HOU Han-Qiu¹

(1. Qinzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinzhou 535000, China; 2. Guilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guilin 535000, China; 3. Department of Biology and Chemistry, Qinzhou College, Qinzhou 535000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of calcium, magnesium, phosphorus, iron and zinc in buffalo milk by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry(ICP-AES) with microwave sample digestion. **Methods** The buffalo milk samples were dissolved by microwave digestion using nitric acid and hydrogen peroxide as solvent and determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The spectral lines for Ca, Mg, P, Fe and Zn were 317.993 nm{106}, 202.582 nm{466}, 178.284 nm{489}, 238.204 nm{141} and 213.856 nm{457}. **Results** The detection limit of Ca, Mg, P, Fe and Zn were 0.091, 0.063, 0.037, 0.019 mg/kg and 0.012 mg/kg. The recoveries for these elements were 94.7%~108.2% with relative standard deviation(RSD, $n=11$) less than 2.5%. **Conclusion** The analytical results consisted with those obtained by national standard method. This method has many advantages, such as good repeatability, less use of digestion reagent, easy operation, synchronous determination of multiple elements, fast testing velocity, and less pollution.

基金项目: 钦州市科技攻关项目(201218145)

Fund: Supported by Science and Technology Key Project of Qinzhou City(201218145)

*通讯作者: 许光, 工程师, 主要研究方向为进出口食品、石油化工品、矿产品检测。E-mail: rguang12@163.com

*Corresponding author: XU Guang, Engineer, Qinzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.181, Qinlian Road, Qinzhou 535000, China. E-mail: rguang12@163.com

KEY WORDS: microwave digestion; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; buffalo milk; element determination

水牛奶是由水牛产出的奶,它与人们熟知的乳用牛(常见的是黑白花奶牛)产的奶不同。在中国,只有广东、广西、江西等省份有水牛,且产奶量较低。水牛奶中所含的营养元素均高于其他牛奶,是国际上公认的营养含量高、口感好的优质乳制品,常用于进行高质量乳制品的深加工^[1],可称得上是奶中极品。

水牛奶之所以有如此高的营养价值,原因之一是其中含有多种对人体有益的微量元素,特别是富含人体必须的铁、锌、钙等微量元素和维生素。据国家有关科研部门测定^[2],其锌、铁、钙含量为普通奶的数倍,而这三种元素对促进脑细胞发育、调整血气、促进骨骼生长具有极佳的作用,最适宜儿童生长发育时期,是老幼皆宜的营养成分。

水牛奶含有人体必需的多种微量元素,但若采用现行通用的分析方法测定水牛奶中的钙、镁、磷、铁、锌^[3-6],操作复杂,试剂消耗大,准确性差,而且只能进行单元素的测定,分析周期长。电感耦合等离子体发射光谱法^[7-10]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。本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水牛奶中的钙、镁、磷、铁和锌,方法简单、快速,准确度高。

1 材料与方方法

1.1 仪器与试剂

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

去离子水(电阻率 $18.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, $20\text{ }^\circ\text{C}$); HNO_3 (优级纯); H_2O_2 (优级纯);钙、镁、磷、铁、锌的单元素

国家标准溶液(浓度均为 1000 mg/L)。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器工作条件(参见表1,表2)。

1.2.2 样品处理

水牛奶样品来源:广西钦州市灵山县是广西水牛奶的主要产地,为完成钦州市科技攻关项目《水牛奶中有毒有害元素的快速监测和溯源分析研究》(201218145),项目组从钦州市灵山县水牛奶生产企业抽取代表性样品进行研究分析。

样品处理:称取 1.0 mL 试样于消解罐中,加入 $\text{HNO}_3\ 3.0\text{ mL}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2\ 0.5\text{ mL}$ 、水 5.0 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,随同试样做空白实验,该待测液用于测定镁、铁、锌元素含量。再移取定容后的空白和待测液各 1.0 mL ,用 1% 硝酸溶液定容至 50.0 mL ,用于测定钙、磷元素含量。

1.2.3 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 结果与分析

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

表1 发射光谱仪工作参数

Table 1 Optimal conditions for ICP-AES

功率(W)	辅助气流速(L/min)	高度(mm)	泵速(r/min)	曝光时间(s)
1150	0.5	15	50	15(长波); 5(短波)

表2 微波消解仪工作参数

Table 2 Optimal conditions for microwave digestion

程序	升温功率(W)	升温时间(min)	运行温度($^\circ\text{C}$)	运行时间(min)
1	1200	25	150	10

小、无自吸现象的谱线。本方法中, 每个待测元素选择 5 条分析谱线, 各元素的谱图见图 1, 从各元素的谱图中可以看出, 各元素峰形完好, 未见相互之间干扰, 根据仪器信号值、谱图、灵敏度、相关系数、线性、重复性, 本实验确定了各待测元素的分析谱线(表 3)。

2.2 酸度的影响

测定并分析 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液, 在不同硝酸酸度下, 待测元素在测定中所受的影响。结果表明, 钙、镁、磷、铁、锌在硝酸浓度为 1%~5%时, 对测定结果影响不大。本方法选用 1%硝酸浓度, 测定结果见表 4。

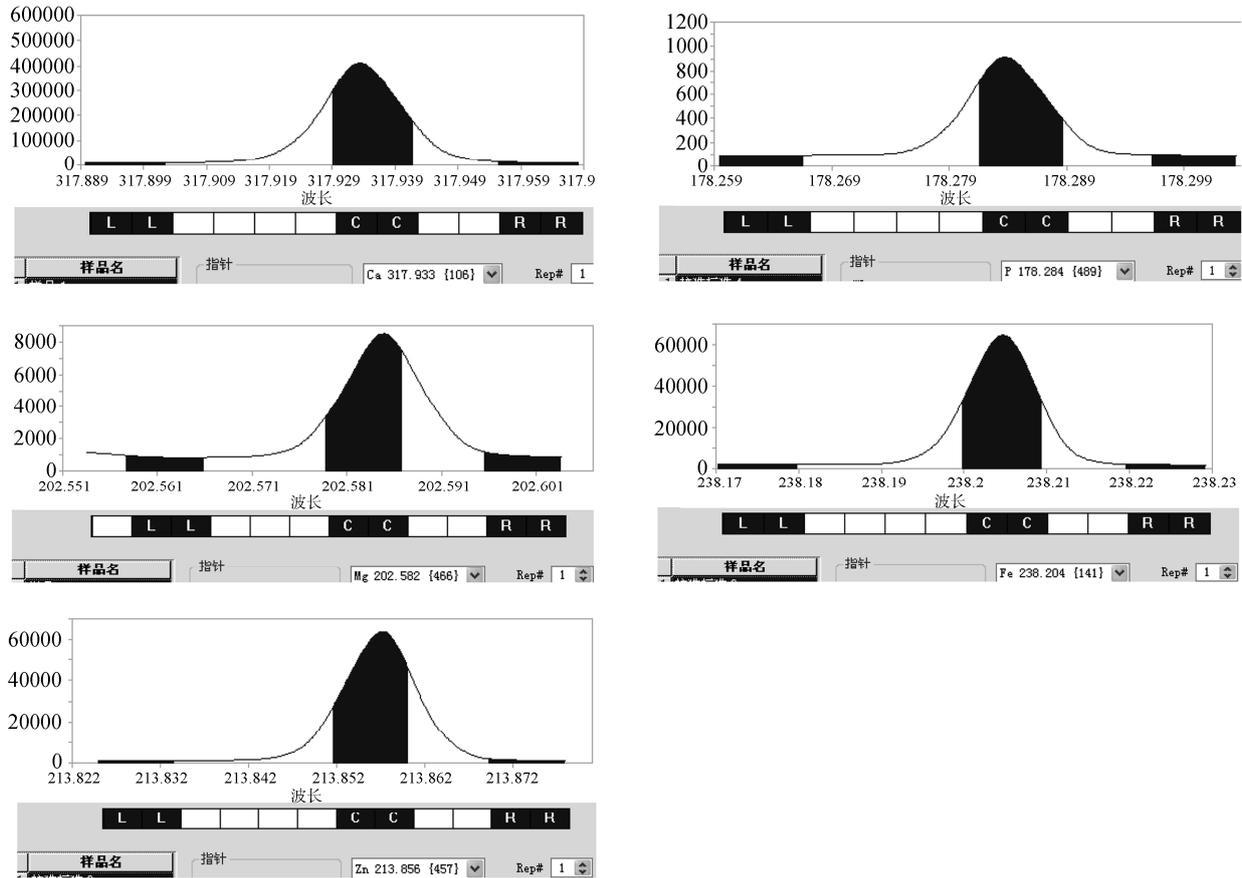


图 1 待测元素的谱图

Fig. 1 Spectrum of analyte

表 3 检测元素的分析谱线

Table 3 Spectrum line for measured elements

Ca	Fe	Mg	P	Zn
317.993 nm{106}	238.204 nm{141}	202.582 nm{466}	178.284 nm{489}	213.856 nm{457}

表 4 不同硝酸酸度对测定的影响

Table 4 Effect of HNO_3 concentration on determination

硝酸浓度 (%)	测定结果($\mu\text{g/mL}$)				
	Ca	Fe	Mg	P	Zn
1	0.502	0.496	0.498	0.501	0.499
2	0.498	0.499	0.496	0.498	0.504
3	0.499	0.498	0.498	0.499	0.501
4	0.497	0.498	0.499	0.502	0.503
5	0.496	0.495	0.503	0.501	0.501

2.3 微波消解

采用程序升温的方式,逐步对样品进行消解,在确保安全性的同时,使样品溶解得更完全。

2.4 标准工作曲线和检出限

采用空白溶液和5个混合标准溶液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,结果见表5。结果表明,该方法的线性较好,各元素相关系数均大于0.9999,对钙、镁、磷、铁、锌方法检出限分别为0.091、0.063、0.037、0.019、0.012 mg/L,结果比

较理想。

2.5 方法的精密度

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6。各元素的RSD均小于2.5%,结果比较满意。

2.6 方法的准确度

用本方法测定两个样品,同时与国标方法的测定值进行比较,所得结果见表7。由结果可以看出,本方法的测定值与国标方法的检测值相符合,均在国家标准允许范围内。

表5 元素的线性范围、相关系数和检出限

Table 5 Linear range, correlation efficiency and limit of detection

待测元素	线性范围(mg/L)	相关系数	检出限(mg/kg)
Ca	0~5.00	0.9999	0.091
Mg	0~5.00	0.9999	0.063
P	0~5.00	0.9999	0.037
Fe	0~2.00	0.9999	0.019
Zn	0~2.00	0.9999	0.012

表6 方法的精密度(n=11)

Table 6 Precision test of the method (n=11)

待测元素 Element	平均值(mg·kg ⁻¹)Found	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD(%)
Ca	1893	46.05	2.43
Fe	1.23	0.0106	0.86
Mg	18.73	0.1908	1.02
P	1240	22.06	1.78
Zn	4.36	0.0162	0.37

表7 本方法测定值与国标方法测定结果的对比

Table 7 Comparison of analytical results by this method with that obtained by national standard method

样品编号	待测元素	测定值(mg/kg)	
		本文方法	国标法
1	Ca	1893	1968
	Fe	1.23	1.19
	Mg	18.73	18.96
	P	1240	1291
	Zn	4.36	4.32
2	Ca	1611	1705
	Fe	2.24	2.09
	Mg	29.36	28.91
	P	1449	1482
	Zn	3.16	3.22

表8 加标回收率实验
Table 8 Recovery test

待测元素	本底值(mg/L)	加标量(mg/L)	测出总量(mg/L)	回收率(%)
Ca	3.768	0.50	4.249	96.2
		1.00	4.715	94.7
Fe	0.1211	0.50	0.610	97.8
		1.00	1.073	95.2
Mg	1.876	1.00	2.907	103.1
		2.00	3.872	99.8
P	2.474	1.00	3.556	108.2
		2.00	4.548	103.7
Zn	0.4331	0.50	0.913	95.9
		1.00	1.415	98.2

2.7 方法的回收率

在样品中加入不同浓度的被测元素,按实验方法进行溶样测定,得到各个元素的回收率均在94.7%~108.2%,结果比较理想(表8)。

3 结论

本文研究了利用微波消解处理水牛奶样品,采用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水牛奶中的钙、镁、磷、铁和锌元素。通过实验说明,本方法采用微波消解溶样流程简单、所用试剂少、消解液澄清透亮,消化效果好,完全能够满足测定的需要。利用电感耦合等离子体发射光谱法测定消解液,几种元素之间干扰小,线性关系好,相关系数大于0.9999,方法精确度高,相对标准偏差(RSD, $n=11$)均小于2.5%,与其他方法相比,具有试剂用量小、不污染环境、方法准确度高,以及多元素同时检测的优点,提高了检测效率,缩短了检测时间,为水牛奶的研究、日常检测、产品的品质控制提供了一种快速、准确的检测方法。

参考文献

- [1] 谢秉锵,解冠华,陈红兵.水牛奶乳制品深加工的研究进展[J].食品科技,2007,7:9-12.
Xie BQ, Xie GH, Chen HB. Progress on buffalo milk products [J]. Food Sci Technol, 2007, 7: 9-12.
- [2] 李全阳,张宪省,刘小玲,等.水牛奶组分及其功能特性研究进展[J].食品科学,2011,32(3):305-309.
Li QY, Zhang XS, Liu XL, et al. Research Progress in Components and Functional Characteristics of Buffalo [J]. Food Sci, 2011, 32(3): 305-309.
- [3] GB/T 5009.90-2003 食品中铁、镁、锰的测定[S].
GB/T 5009.90-2003 Determination of iron, magnesium and manganese in foods [S].
- [4] GB/T 5009.14-2003 食品中锌的测定[S].
GB/T 5009.14-2003 Determination of zinc in foods [S].
- [5] GB/T 5009.92-2003 食品中钙的测定[S].
GB/T 5009.92-2003 Determination of calcium in foods [S].
- [6] GB/T 5009.87-2003 食品中磷的测定[S].
GB/T 5009.87-2003 Determination of phosphorus in foods [S].
- [7] 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 LH, Ren SF, Liu LB. Aas determination of cadmium lead copper and zinc in canned fruits and vegetables by microwave-acid digestion [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 1999, 35(7): 309-311.
- [8] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2004.
Xin RX. Plasma emission spectral analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [9] 邓全道,黎志诚.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定凉粉中8种元素含量[J].食品安全质量检测学报,2012,3(2):120-123.
Deng QD, Li ZC. Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emissions Spectrometric Determination of Eight Elements In Canned Food [J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(2): 120-123.
- [10] 邓全道,许光,林冠春.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镉[J].冶金分析,2011,31(1):35-39.

Deng QD, Xu G, Lin GC. Determination of aluminum, phosphorus, magnesium, iron, zinc, and nickel in manganese ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with hydrofluoric acid resistant sampling system after microwave digestion [J]. Metall Anal, 2011, 31(1): 35-39.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



许光, 工程师, 主要研究方向为进出口食品、石油化工品、矿产品检测。
E-mail: rguang12@163.com

“粮油产品质量安全”专题征稿

小麦、水稻、大豆等粮油产品是我国人民广泛食用的主要农产品, 在人们日常饮食中占据着非常重要的主导地位, 具有无可替代的作用。因此, 粮油产品质量安全关系到每个人的日常生活, 具有十分重要的意义。

鉴于此, 本刊特别策划了“**粮油产品质量安全**”专题, 由中国农业科学院油料作物研究所李培武研究员担任专题主编。李培武研究员现任农业部生物毒素检测重点实验室和农业部油料产品质量安全风险评估实验室(武汉)主任, 农业部油料及制品质量监督检验测试中心常务副主任, 兼任农业部农产品质量安全生物毒素专家组组长、食品安全国家标准审评委员会污染物分委员会副主任、中国仪器仪表学会农业仪器应用技术分会副理事长、GCIRC、FAO/WHO 食品添加剂与污染物联合专家委员会委员。长期从事粮油食品质量安全检测研究与风险评估工作。本专题主要围绕粮油产品质量安全, 紧紧围绕**粮油产品质量安全关键安全因子与质量指标检测, 快速检测与设备研制, 食用油保真与掺伪技术, 质量安全风险评估, 粮油食品管理法律法规、监管现状及问题**等或本领域其它有意义的问题进行论述, 计划在 2014 年 3 月出版。

本刊编辑部及李教授诚邀各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2013 年 12 月 31 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部