

微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定 橄榄油中的 18 种金属元素

孔维恒¹, 严华¹, 徐珊¹, 高峰¹, 刘鑫¹, 田玲², 顾强³, 张朝晖^{1*}

(1. 北京出入境检验检疫局, 北京 100026; 2. 黄埔出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广州 510730; 3. 张家港出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心, 张家港 215600)

摘要: **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时快速测定进口橄榄油中 18 种微量金属元素(锂、铍、钛、钴、镍、铜、锌、钼、银、镉、锡、锑、钡、汞、铅、铁、锰、砷)的分析方法。**方法** 橄榄油经微波消解进行样品前处理, 采用 ICP-MS 测定, 外标法定量。**结果** 本方法测定 18 种金属元素的线性范围宽, 线性关系良好($r>0.999$), 检出限低, 各元素的加标回收率在 82.3%~110.5%之间, 相对标准偏差均小于 5%。**结论** 本方法具有简单、快速、灵敏度高、准确度高、回收率高等特点, 能够同时对橄榄油中 18 种元素进行分析。

关键词: 橄榄油; 微波消解; 元素分析; 电感耦合等离子体质谱法

Simultaneous determination of 18 metal elements in olive oil by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry

KONG Wei-Heng¹, YAN Hua¹, XU Shan¹, GAO Feng¹, LIU Xin¹, TIAN Ling²,
GU Qiang³, ZHANG Zhao-Hui^{1*}

(1. Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China; 2. Inspection and Quarantine Testing Center, Huangpu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510730, China; 3. Inspection and Quarantine Testing Center, Zhangjiagang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangjiagang 215600, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analysis method for simultaneous determination of 18 trace metal elements (Li, Be, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Ti, Ba, Hg, Pb, Fe, Mn and As) in imported olive oils by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Olive oil samples were pretreated by microwave digestion and then determined by ICP-MS. The 18 trace metal elements were analyzed quantitatively by external standard method. **Results** This method had a wide linear range of calibration curves for the determination of 18 metal elements and the linear correlation coefficients were higher than 0.999. The detection limits were lower enough for trace metal elemental analysis. The recoveries for the spiked samples ranged from 82.3% to 110.5% and the relative standard deviations (RSDs) were lower than 5%. **Conclusion** This method has advantages of simplicity, rapidity, high sensitivity and specificity, high recoveries, and can be used for

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK107)、江苏省自然科学基金项目(BK20130381)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2014IK107) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20130381)

*通讯作者: 张朝晖, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

*Corresponding author: ZHANG Zhao-Hui, Senior Engineer, Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 6, Tianshuiyuan Street, Chaoyang District, Beijing 100026, China. E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

simultaneous determination of multi-elements in olive oils.

KEY WORDS: olive oil; microwave digestion; elemental analysis; inductively coupled plasma-mass spectrometry

1 引言

橄榄油富含多种人体必需的微量元素和维生素, 是被人们公认的最有益于健康的植物油。近年来我国每年进口橄榄油为 50~100 吨, 并呈逐年增加趋势^[1]。橄榄油中的微量元素受橄榄油产地、橄榄树种类、生产环境、生产加工等多种因素影响。由于其产地广、种类多, 不同产地不同种类的橄榄油中微量元素和重金属元素的含量也不同, 对橄榄油中微量元素的测定不但能准确标识橄榄油的品质, 还能对不同产地不同种类橄榄油进行区分。

目前橄榄油中营养元素的测定方法主要有原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)法^[2-4]、电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[5-7]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[8-10]。AAS 法耗时长、检出限较高、基体效应大、线性范围窄、且难以实现多元素同时分析。ICP-AES 法虽可以同时测定多种元素, 但谱线干扰多, 灵敏度较低, 难以满足痕量分析的要求。ICP-MS 具有分析速度快、检出限低、基体效应小、精密度高、灵敏度高、线性范围宽及多元素同时分析等优点, 能够对常量元素和微量元素进行同时测定。

橄榄油是由脂肪酸和甘油化合而成的天然高分子有机化合物。由于油类有机物含量高, 难以消解完全, 因此样品前处理是油类元素分析的难点。常用于油类的样品消解方法包括干法消解^[11]、湿法消解^[12]以及微波消解^[13-15]等。其中微波消解法利用微波快速加热, 在高压环境下进行消解, 具有消解速度快、污染小、样品消解完全、回收率高的特点, 最常用于植物油的消解。本文采用微波消解方式进行样品前处理, 用 ICP-MS 对橄榄油中锂(Li)、铍(Be)、钛(Ti)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、银(Ag)、镉(Cd)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、汞(Hg)、铅(Pb)、铁(Fe)、锰(Mn)、砷(As)18 种微量元素进行同时测定分析, 进一步明确了橄榄油中微量元素的含量及其分布规律, 并为进口橄榄

油的产地来源和真伪鉴定提供依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(DRC-E, 美国 Perkin-Elmer 公司); 全自动微波消解仪(NOVAWAVE, 加拿大 SCP SCIENCE); 超纯水处理系统(Milli-Q, Millipore 公司); 氩气(纯度>99.99%)。

硝酸、高氯酸、过氧化氢(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); Li、Be、Ti、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Fe、Mn、As 的单元素标准溶液(浓度均为 1000 μg/mL, 购于国家标准物质中心), 混合后用 0.5 mol/L 硝酸逐级稀释成混合标准溶液。

2.2 实验方法

2.2.1 ICP-MS 工作条件

采用 1.0 μg/L 的调谐液对仪器进行优化, 优化参数列于表 1。

表 1 待测元素 ICP-MS 的仪器参数^a
Table 1 Optimal parameters of ICP-MS for investigated elements^a

仪器参数	参数值
RF 功率/W	1100
离子透镜电压/V	6
雾化室气体流速(L/min)	0.88
辅助气体流速(L/min)	1.2
等离子体气流速(L/min)	16

^a砷的测定采用动态反应池模式, 设定参数为 Cell gas A: 0.3; Cell gas B: 0; RPa: 00; RPq: 0.5。

2.2.2 样品前处理方法

干法消解: 准确称取 1.000 g 样品于瓷坩埚中, 于电热板上预灰化至无烟后取下, 再放入马弗炉升温至 550 °C 灰化 3 h 后取出, 加 HNO₃ 数滴(以有助于某些难溶氧化物形成易溶盐), 电热板上烤干后再在 550 °C 马弗炉中灰化 2 h, 取出冷却加 1 mL HNO₃ 和 0.5 mL HClO₄, 电热板上加热至白烟冒尽, 将溶液用水移入 10 mL 具刻度比色管中, 定容, 待测。

湿法消解: 准确称取 1.000 g 样品于 100 mL 三角瓶中, 加入 10 mL 硝酸:高氯酸(5:1, V:V), 上盖表面皿。将电热板温度调节至 150 °C, 反应 1 h 后, 将电热板温度调节至 200 °C, 继续消化, 直至消化液冒白烟, 且消化至 2~3 mL, 若消化过程中有碳化应及时补加混酸, 待消化完全后进行赶酸, 取下冷却, 同时做样品空白待上机测定。定容至 10 mL 后待测。

微波消解: 准确称取 0.500 g 样品于 50 mL 石英管中, 加入 8 mL 纯硝酸和 2 mL 过氧化氢, 轻轻摇匀, 盖紧消解管的盖子后放入微波消解器中, 设置微波消解程序(见表 2), 进行消化。待消化程序结束后将微波消解管取出进行赶酸, 冷却后用二次水稀释定容至 10 mL 比色管中, 同时做样品空白待上机测定。

表 2 微波消解程序
Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	升温时间/min	到达温度/°C	保持时间/min
1	800	5	120	1
2	1600	5	220	5
3	1600	5	220	15
4	400	5	80	5

2.3 标准溶液的配制

金属离子标准溶液的配制: 用 1% HNO₃(V:V)溶液分别稀释各金属离子的单标贮备液, 得浓度为 10 µg/mL 的金属离子标准溶液。

混合标准贮备液的配制: 取各金属离子标准溶液 2.5 mL, 用 1% HNO₃ 溶液稀释至 50 mL, 得 500 µg/L 混合标准贮备液。

不同浓度标准液的配制: 取一定量的混合标准贮备液, 用 1% HNO₃ 溶液逐级稀释为以下浓度: 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 µg/L。

2.4 样品测定

开机, 仪器进入真空状态下, 打开冷却循环水, 打开氦气阀, 调节分压为 0.6 MPa。装好蠕动泵管, 将进样端插入纯水中。仪器点火, 并进入操作准备状态。用浓度均为 1.0 µg/L 的元素调谐液来调整仪器工作参数, 观察 In、Co、U 3 个元素的信号强度, 当氧化物产率(CeO/Ce)<2.0%、双电荷<2.1%, 同时 Co、In、U 的响应值分别大于 15.7、44、100 Mcps 时, 进

行样品测定。设置提升时间 30 s, 将试剂空白、系列标准液、样品溶液、质控样品分别引入仪器, 每个样品采集 3 次, 取平均值。以各个元素的浓度为横坐标, 质谱强度为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算线性回归方程、给出测定结果。

3 结果与分析

3.1 前处理方式的选择

样品前处理是橄榄油中微量元素检测的重要环节, 不同前处理条件会影响样品的检测速度、回收率和重现性。本研究对比了干法消解、湿法消解和微波消解 3 种不同前处理方式的消解效果。18 种元素不同前处理方式的测定结果和加标回收率见表 3。从表 3 结果可见, 在微波消解、湿法消解和干法消解 3 种条件下, 18 种元素的加标回收率范围分别为 89.7%~108%、58.5%~99.8%、36.1%~90.3%。使用干法消解时, 在高温条件下部分元素如银、铅和汞容易逸出, 加标回收率仅为 43.0%、45.1%和 36.1%。说明在干法消解过程中这些元素损失较大, 导致实验结果偏差较大。由于湿法消解是用酸在敞口环境下加热, 因此银、铅和汞的回收率也偏低, 加标回收率仅为 69.8%、58.5%和 68.5%。相比较而言, 微波消解是在密闭容器中利用微波加热消解液和试样, 从而在高温增压条件下使样品快速溶解的消解方法。实验结果发现, 采用微波消解方式可将橄榄油中的有机物消解完全, 18 种元素的加标回收率均高于 80%。因此, 最终选择微波消解作为样品前处理方式。

表 3 18 种元素在不同消解方式下的加标回收率(n=3)
Table 3 Recoveries of 18 elements using different digestion methods (n=3)

元素	回收率(%)		
	微波消解	湿法消解	干法消解
Li	102	81.4	80.7
Be	104	81.7	80.6
Ti	95.4	82.9	80.8
Co	108	99.8	88.3
Ni	92.5	91.4	85.2
Cu	89.7	93.5	87.1
Zn	106	92.7	89.1
Mo	104	90.7	90.3

续表 3

元素	回收率(%)		
	微波消解	湿法消解	干法消解
Ag	99.3	69.8	43.0
Cd	96.5	87.4	88.7
Sn	92.7	81.2	89.9
Sb	101	90.8	86.6
Ba	98.4	95.5	88.5
Hg	92.2	58.5	45.1
Pb	99.3	68.5	36.1
Fe	98.4	90.7	88.7
Mn	99.5	90.5	89.1
As	95.8	90.7	88.5

3.2 线性关系及方法检出限

根据橄榄油中各元素的大致范围, 配制多元素混合标准曲线, 进行 ICP-MS 测定, 以浓度为横坐标, 各元素响应值为纵坐标建立标准曲线, 结果见表 3, 各元素在各自线性范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999。同时各元素的检出限均较低, 能满足橄榄油中元素的测定。

3.3 方法准确度和精密度

本研究采用加标回收实验考察实验方法的准确度和精密度。按照上述的实验条件和步骤, 对同一橄榄油样品重复测定 11 次, 并计算加标回收率和相对标准偏差, 结果如表 5 所示, 各待测元素的加标回收率均处于 80%~120%之间, 能满足各元素的检测要求。

3.4 样品分析

对市售 10 种不同品牌的进口橄榄油进行了检测, 每个样品平行测定 3 次, 其结果见表 6。由检测结果可知, 橄榄油中含有多种人体必需的微量元素, 含量最高的是 Fe, 平均值为 1.539 mg/kg, Zn、Cu、Mn 等元素在橄榄油中的平均含量分别为 0.351, 0.0464 和 0.039 mg/kg; 同时也含有一些对人体有害的元素, 比如铅、汞、镉等 3 种元素在橄榄油中的平均含量分别为 0.0263, 0.003 和 0.0113 mg/kg, 但这些元素都在安全限量范围内。

表 4 元素的线性范围、线性方程、检出限

Table 4 Linear range, linear equation and detection limit of element detection

元素	线性范围($\mu\text{g/L}$)	线性方程	检出限($\mu\text{g/L}$)
Li	1.0~50.0	$Y=38125.01X+1961$	1.0
Be	1.0~50.0	$Y=81.678X-17.69$	1.0
Ti	5.0~100.0	$Y=2833.21X+1155.34$	5.0
Co	1.0~50.0	$Y=4450.16X-2759.02$	1.0
Ni	1.0~50.0	$Y=864.63X+9.720$	1.0
Cu	1.0~50.0	$Y=946.31X-511.13$	1.0
Zn	10.0~500.0	$Y=366.99X+331.25$	10.0
Mo	0.5~50.0	$Y=1494.17X-195.85$	0.5
Ag	0.5~50.0	$Y=3201.46X-308.10$	0.5
Cd	0.5~50.0	$Y=864.00X-142.68$	0.5
Sn	5.0~100.0	$Y=863.53X-79.66$	5.0
Sb	0.5~50.0	$Y=3180.09X-1024.68$	0.5
Ba	10.0~500	$Y=765.81X-1898.14$	10.0
Hg	0.1~20.0	$Y=934.16X-22.77$	0.10
Pb	1.0~50.0	$Y=5020.09X+1208.54$	1.0
Fe	10.0~500	$Y=120.15X+532.07$	10.0
Mn	1.0~50.0	$Y=5136.53X+1394.85$	1.0
As	0.5~50.0	$Y=1635.99X-149.88$	0.5

表 5 方法的准确度和精密度($n=11$)Table 5 Accuracy and precision of the method ($n=11$)

元素	本底值(mg/kg)	加标量(mg/kg)	测定值(mg/kg)	回收率(%)	RSD(%)
Li	0.040	0.010	0.049	92.7	1.54
Be	<0.010	0.010	0.010	100.5	2.25
Ti	0.161	0.050	0.206	90.5	1.68
Co	0.023	0.010	0.033	100.7	1.20
Ni	0.024	0.010	0.034	99.5	1.01
Cu	0.058	0.010	0.068	102.5	2.35
Zn	0.337	0.100	0.426	88.6	2.69
Mo	0.009	0.005	0.013	82.3	4.28
Ag	0.007	0.005	0.012	103.5	3.59
Cd	0.016	0.005	0.021	93.0	3.80
Sn	0.132	0.050	0.187	109.8	3.41
Sb	0.011	0.005	0.017	110.2	3.55
Ba	0.126	0.100	0.213	87.0	3.26
Hg	0.001	0.001	0.002	90.0	3.84
Pb	0.059	0.010	0.067	83.2	4.21
Fe	1.124	0.100	1.220	95.6	4.20
Mn	0.051	0.010	0.061	97.2	4.89
As	<0.005	0.005	0.005	102.0	3.20

表 6 橄榄油样品中 18 种元素含量($n=3$, mg/kg)
Table 6 The concentrations of 18 elements in olive oil samples ($n=3$, mg/kg)

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10	平均值
Li	0.040	0.051	0.071	0.020	0.044	0.038	0.044	0.052	0.068	0.085	0.0513
Be	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Ti	0.161	0.214	0.548	0.258	0.362	0.169	0.218	0.210	0.226	0.167	0.253
Co	0.023	0.021	0.019	0.018	0.38	0.054	0.024	0.033	0.036	0.021	0.0629
Ni	0.024	0.010	0.058	0.100	0.011	0.021	0.017	0.122	0.021	0.033	0.0417
Cu	0.058	0.042	0.013	0.034	0.063	0.032	0.031	0.068	0.044	0.079	0.0464
Zn	0.337	0.268	0.342	0.423	0.379	0.578	0.242	0.412	0.325	0.208	0.351
Mo	0.009	0.012	0.015	0.020	0.019	0.041	0.018	0.032	0.025	0.020	0.0211
Ag	0.007	0.008	0.010	0.005	0.009	0.010	0.005	0.006	0.000	0.003	0.0063
Cd	0.016	0.012	0.017	0.009	0.006	0.010	0.019	0.013	0.004	0.007	0.0113
Sn	0.132	0.121	0.152	0.269	0.212	0.243	0.251	0.018	0.019	0.214	0.1631
Sb	0.011	0.020	0.009	0.017	0.015	0.016	0.011	0.012	0.012	0.018	0.0141
Ba	0.126	0.128	0.144	0.169	0.133	0.112	0.143	0.120	0.172	0.195	0.144
Hg	0.001	0.002	0.005	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.005	0.006	0.0033
Pb	0.039	0.038	0.035	0.020	0.022	0.036	0.033	0.010	0.014	0.016	0.0263
Fe	1.124	1.651	1.021	1.322	1.988	1.089	2.01	2.13	1.526	1.533	1.539
Mn	0.051	0.017	0.021	0.054	0.032	0.011	0.029	0.056	0.044	0.075	0.039
As	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005

4 结 论

本研究通过比较不同前处理方式,建立了微波消解-ICP-MS 测定橄榄油中 18 种金属元素的方法。实验结果表明,方法检出限低、灵敏度高,准确度和精密度均满足分析要求。将此方法用于进口橄榄油中元素的分析,获取了橄榄油中 18 种金属元素的含量信息,为进一步区分橄榄油的产地来源提供了方法依据。

参考文献

- [1] 徐莉,王若兰,高雪琴. 橄榄油的类型和特性[J]. 中国食物与营养, 2006, 22(10): 46-48.
Xu L, Wang RL, Gao XQ. The kinds and characteristics of olive oil [J]. Food Nutr China, 2006, 22(10): 46-48.
- [2] Mendil D, Uluozlu OD, Tuzen M, *et al.* Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry [J]. J Hazard Mater, 2009, 165(1-3): 724-728.
- [3] Luana S, Nunes LS, Barbosa JTP, *et al.* Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation [J]. Food Chem, 2011, 127(2): 780-783.
- [4] Lepri FG, Chaves ES, Vieira MA, *et al.* Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques-a review [J]. Appl Spect Rev, 2011, 46(3): 175-206.
- [5] Cindric IJ, Zeiner M, Steffan I, *et al.* Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS [J]. Microchem J, 2007, 85(1): 136-139.
- [6] Chaves ES, de Loos-Vollebregt MTC, Curtius AJ, *et al.* Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution [J]. Spectrochim Acta Part B, 2011, 66(9-10): 733-739.
- [7] Zeiner M, Steffan I, Cindric IJ, *et al.* Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization [J]. Microchem J, 2005, 81(2):

- 171-176.
- [8] Martinez E JL, Barrales PO, De Cordova MLF, *et al.* Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain [J]. *Food Chem*, 2011, 127(3): 1257-1262.
- [9] Jimenez MS, Velarte R, Castillo JR. On-line emulsions of olive oil samples and ICP-MS multi-elemental determination [J]. *J Anal Atom Spect*, 2003, 18(9): 1154-1162.
- [10] 张萍, 谢华林, 朱乾华, 等. 食用橄榄油中重金属元素的质谱分析[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(3): 206-209.
Zhang P, Xie HL, Zhu QH, *et al.* Determination of heavy metal elements in edible olive oil by ICP-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2014, 30(3): 206-209.
- [11] 李晶, 谢明勇, 聂少平, 等. ICP-AES 用于茶油中多种无机元素的测定研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(8): 2258-2261.
Li J, Xie MY, Nie SP, *et al.* Determination of inorganic elements in oleum camelliae by ICP-AES [J]. *Spectr Spect Anal*, 2009, 29(8): 2258-2261.
- [12] Guldás M. Comparison of digestion methods and trace elements determination in chocolates with pistachio using atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Nutr Res*, 2008, 47: 92-99.
- [13] 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.
- Ni ZL, Tang FB, Qu MH, *et al.* Determination of five heavy metals in camellia seed oil by microwave digestion-ICP-MS [J]. *Food Sci*, 2013, 34(4): 165-167.
- [14] Michaela Z, Ilse S, Iva JC. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical haracterization [J]. *Microchem J*, 2005, 81: 171-176.
- [15] Llorent-Martinez EJ, Fernandez-de Cordova ML, Ortega-Barrales P, *et al.* Quantitation of metals during the extraction of virgin olive oil from olives using ICP-MS after microwave-assisted acid digestion [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91: 1823-1830.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



孔维恒, 工程师, 主要研究方向为元素分析。

E-mail: kongwh@bjciq.gov.cn



张朝晖, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com