

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中钒、钴、钼含量

李清清*, 赵艳菊, 施敬文

(上海市质量监督检验技术研究院, 国家食品质量监督检验中心(上海), 上海 200233)

摘要: **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定坚果中钒、钴、钼含量的检测方法。**方法** 以纯硝酸体系作为消解液, 用微波消解对样品进行前处理, 采用电感耦合等离子体质谱仪同时对3个元素进行测定, 内标法定量。**结果** 3个元素均在0~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 线性相关系数大于0.999, 钒、钴、钼的检出限($S/N=3$)分别为1.80、1.00、5.40 $\mu\text{g/kg}$ 。在2.00、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 3个加标水平下, 3个元素的回收率在92%~109%之间, 相对标准偏差为4.64%~7.55%。**结论** 此方法前处理简便, 检测时间短, 且精密度高、准确性好, 适用于检测坚果中钒、钴、钼等微量元素。

关键词: 坚果; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱法; 微波消解

Determination of vanadium, cobalt and molybdenum in nuts by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion

LI Qing-Qing*, ZHAO Yan-Ju, SHI Jing-Wen

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai), Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of vanadium, cobalt and molybdenum in nuts by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion. **Methods** The preliminary treatment of sample was carried out by microwave digestion with HNO_3 . The extract was analyzed by ICP-MS and quantified by internal standard method. **Results** The liner ranges for the three elements were 0~50 $\mu\text{g/L}$, and the limits of detection were 1.80, 1.00 and 5.40 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries of the three elements were 92%~109% at 3 spiked levels of 2.00, 20.0 and 40.0 $\mu\text{g/L}$, and the relative standard deviations (RSDs) were 4.64%~7.55%. **Conclusion** The established method is simple and quick, and has high precision and good accuracy, which can be used for determination of vanadium, cobalt and molybdenum in nuts.

KEY WORDS: nuts; trace elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion

1 引言

钒(vanadium, V)、钴(cobalt, Co)、钼(molybdenum, Mo)是人体必需的微量元素^[1]。钒具有造血刺激作用, 可促进

造血机能, 并能抑制胆固醇的合成, 但钒过量也可引起机体中毒, 对肝脏和肾脏造成不可逆转的损伤^[2]。钴可参与造血功能和维生素 B_{12} 的生成, 对蛋白质、脂肪、糖类代谢的合成具有重要的作用, 但钴过量可引起红细胞过多

*通讯作者: 李清清, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品分析。E-mail: liqq@sqi.org.cn

*Corresponding author: LI Qing-Qing, Master, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: liqq@sqi.org.cn

症, 进而引起红细胞增生^[3]。钼在体内可以以无机盐的方式与其他营养物质相互络合, 同时也是构成含钼酶的辅助因子, 参与多种生化反应^[4]。

随着人们生活水平的提高, 人们对微量元素的摄入越来越重视。在微量元素的检测领域, 对铜、铁、锌、硒、碘等元素的研究较多^[5,6], 而钒、钴、钼等元素的检测研究相对较少, 钒、钴、钼 3 个元素的同时检测报道还很鲜见。

目前元素检测常见的前处理方法有湿法消解法、干法消解法、高压罐消解法和微波消解法^[7,8]。湿法消解和干法消解是传统的消解方式, 不仅效率低而且由于是敞开式消解, 容易受到外界干扰和污染, 高压罐消解和微波消解是在密闭容器中进行消化, 消解效果更完全且大大降低污染几率, 而微波消解比高压罐消解更安全, 时间和温度也更容易控制, 已成为元素测定的优选前处理方式^[9]。钒、钴、钼等元素检测方法主要有分光光度法^[10]、原子吸收光谱法^[11-13]、电感耦合等离子体发射光谱/质谱法^[14-17]等, 分光光度法和原子吸收光谱法都是对元素进行单一测定, 不适用于多种元素同时检测, 而电感耦合等离子体发射光谱/质谱法可同时测定多种元素且检测时间短、稳定性好, 已逐渐成为元素检测的主流方法。

本研究以人们常食用的、营养物质丰富的坚果作为样品, 用微波消解进行前处理, 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时测定 3 种元素的检测方法, 为食品中微量元素的检测 and 食品营养成分的分析评价提供技术支撑。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

微波消解仪(美国 CEM 公司); 电感耦合等离子体发射光谱质谱仪 iCAP Q(美国赛默飞世尔科技公司); Miletone 酸纯化系统(意大利 Miletone 公司); 精控电热炉(上海博通化学科技有限公司)。

硝酸(优级纯, 国药试剂); 钒标准溶液(GSB04-1759-2004)、钴标准溶液(GSB04-1722-2004)、钼标准溶液(GSB04-1737-2004)(北京有色金属研究院); 实验室用水为超纯水(美国 Millipore 公司超纯水制备系统)。

12 种坚果(上海地区超市购买)。

2.2 试验方法

2.2.1 质谱条件

载气为高纯氦气; 等离子体气流量 14.0 L/min; 载气流速 0.80 L/min; 辅助气 1.00 L/min; 采样深度 5.00 mm; 入射功率 1550 W; 检测质量数 $m/z=51$ (V)、 $m/z=59$ (Co)、 $m/z=98$ (Mo)。

2.2.2 样品前处理

将坚果样品去壳, 取可食部分粉碎混匀后, 称取 0.5 g(精确至 0.0001 g)试样置于微波消解管中, 加入 5 mL 经纯

化的硝酸, 放在电炉上 100 °C 预热 40 min, 再放入微波消解仪中 185 °C 反应 15 min 后冷却取出, 置于电热炉上 170 °C 将酸液挥发至 0.5 mL 左右, 冷却后用纯水定容至 10 mL, 上机检测。

3 结果与分析

3.1 消解条件的优化

分别选择 155、165、175、185、195 °C 5 个消解温度对试样进行处理。较低的消解温度会对目标元素有较好的保留, 不易使元素散失, 但由于坚果样品油脂含量较高, 消解温度低会使样品溶液显浑浊, 影响目标元素在溶液中的均一度, 也会影响上机测定时进样和雾化的稳定性。综合考虑试样消解的完全程度和温度对待测元素的影响, 最终选择 185 °C 为消解温度, 如处理样品量较少时可选择 800 W 功率, 如果样品量较大超过 16 个样品以上可选择 1600 W 功率。

同时, 对酸的种类进行了优化, 分别用纯硝酸、硝酸-盐酸、硝酸-双氧水等 3 种消解液对样品进行处理, 经过消解后, 发现 3 种酸液在 185 °C 时均可将样品完全消化至澄清, 考虑到样品处理的便捷性以及减少质谱检测中的干扰, 故选择纯硝酸对样品进行处理。

3.2 质谱分析条件的选择

分析前, 用 1.0 µg/mL(beryllium, Be、cobalt, Co、Indium, In、cerium, Ce、uranium, U)调谐液对质谱仪进行调谐, 使氧化物 CeO^+/Ce^+ 低于 1.5%, 双电荷 Ce^{2+}/Ce^+ 低于 3%。高、中、低质量数的响应值均达到仪器调谐要求。仪器条件为等离子体气流量 14.0 L/min, 载气流速 0.80 L/min, 辅助气 1.0 L/min, 采样深度 5.0 mm, 入射功率 1550 W。

在选择检测质量数时, 钒和钴的质量数分别选择 $m/z=51$ 和 $m/z=59$, 两元素均无同位素。钼有 7 个同位素, 其中 92、96、97、98 4 个同位素丰度比较大, 经检测发现, $m/z=97$ 的检测结果偏差较大, 与 92、96、98 的检测结果不一致, 分析时基质中有其他可形成质量数 97 的物质对结果有干扰, 综合考虑各质量数的丰度比及读数值的稳定性, 选择 $m/z=98$ 为检测质量数, 同时选择干扰方程模式: $-0.110588 \times 101Ru$, 去除 Ru 对 Mo 98 的干扰。

为了校正基质干扰及仪器响应信号的变化, 在 ICP-MS 检测时在线加入与待测元素质量数接近的内标进行校正, 即 V 和 Co 的内标选择钪($m/z=45$), Mo 的内标选择锆($m/z=74$)。

3.3 线性范围和检出限

配制一系列 3 种元素的混合标准溶液, 浓度分别为 1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 µg/L, 在上述优化的条件下进行分析, 绘制标准曲线, 以 3 倍基线噪音测定 3 个元素检出限($S/N=3$)。结果见表 1。3 种元素在 1~50 µg/L 范围内

表 1 3 种元素的线性方程和检出限
Table 1 Linear equations and limits of detection of 3 elements

物质	线性方程	相关系数	仪器检出限(μg/L)	方法检出限(μg/kg)
钒(V)	Y=60496.9913X+5370.0600	0.9998	0.090	1.80
钴(Co)	Y=62963.2733X+964.4558	0.9998	0.050	1.00
钼(Mo)	Y=884.9006X+620.8732	0.9998	0.027	5.40

有良好的线性, 相关系数可达 0.999 以上。钒、钴、钼的仪器检出限分别为 0.090、0.050、0.270 μg/L, 方法检出限分别为 1.80、1.00、5.40 μg/kg。

3.4 方法的精密度和加标回收率

以夏威夷果为基质样品, 对 6 个平行样品, 按照优化后的条件进行一致的检测操作, 计算 3 个元素相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)考察方法精密度, 结果见表 2。

由结果可以看出在优化的条件下, 3 种元素相对标准偏差为 2.35%~4.15%, 说明该方法的精密度较好。

表 2 方法的检测精密度(n=6)
Table 2 Precisions of the method(n=6)

物质	平均测定值(μg/kg)	RSD(%)
钒(V)	5.16	4.15
钴(Co)	83.4	2.35
钼(Mo)	175	3.75

以夏威夷果为基质样品, 选择低、中、高 3 个不同水平浓度加标, 浓度分别为 2.00、20.0、40.0 μg/L, 加标回收率结果见表 3 由结果可见, 在低浓度时回收率在

92%~101%, 高浓度的回收率在 99%~109%间, 低、中、高浓度的回收率均在可接受范围之内。相对标准偏差为 4.64%~7.55%。

表 3 3 种元素的加标回收率 (n=3)
Table 3 Recoveries of 3 elements (n=3)

物质	加标浓度(μg/L)	回收率(%)	RSD(%)
钒(V)	2.0	97.2~101.0	6.82
	20.0	99.0~103.4	5.62
	40.0	102.3~107.3	5.23
钴(Co)	2.0	95.5~98.6	7.55
	20.0	98.0~100.9	4.64
	40.0	99.3~105.6	5.14
钼(Mo)	2.0	92.5~98.3	6.58
	20.0	102.5~105.6	6.25
	40.0	103.8~108.8	7.11

3.5 实际样品检测

在优化的条件下, 对市售的 12 种坚果进行测定, 计算各种坚果中 3 种微量元素的平均含量, 结果见表 4。

表 4 市售 12 种坚果的钒、钴、钼的含量
Table 4 V, Co and Mo contents of 12 kinds of nuts

样品	钒(V, μg/kg)	RSD(%)	钴(Co, μg/kg)	RSD(%)	钼(Mo, μg/kg)	RSD(%)
碧根果	16.6	2.33	130	1.25	399	3.45
夏威夷果	5.20	3.56	82.1	2.41	178	2.55
白瓜子	2.99	4.58	72.6	1.89	982	4.01
西瓜子	9.22	4.22	30.2	3.56	920	1.22
巴旦木	13.3	3.69	97.4	3.44	233	2.03
开心果	8.06	4.04	18.0	3.78	207	2.01
松子	9.73	3.65	17.2	3.98	270	3.20
扁桃仁	8.74	4.12	29.8	4.11	431	1.22
山核桃	7.01	2.31	334	2.57	105	2.13
核桃	2.88	3.88	118	1.55	250	2.44
腰果	9.57	2.54	32.0	2.56	211	1.73
花生	3.21	3.54	13.2	1.24	553	1.85

结果可见,常见的12种坚果中均含有钒、钴、钼3种微量元素。其中钼含量最为丰富,西瓜子和白瓜子中钼含量显著高于其他坚果,钴含量为其次,在山核桃和碧根果中钴含量较高,12种坚果均含有微量的钒,无显著差异。

4 结论与讨论

本研究建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定坚果中钒、钴、钼的检测方法,该方法前处理简便,检测结果精密度高、准确度良好,能够满足坚果中钒、钴、钼的检测需求。

采用微波消解对样品进行前处理,微波加热方式速度快,升温高,大大缩短溶样时间,且样品在密闭的空间中消化,可有效降低样品的损失和污染率。经过对消解液的筛选,选择单一的纯硝酸作为消解液,减少了试剂的使用,降低了基质效应。采用内标法有效消除进样和雾化效率对检测结果的影响,同时也降低了样品中的基质干扰。目前钒、钴、钼等微量元素在食品中同时分析的报道较少,本研究用ICP-MS对3种元素同时进行测定,检测效率高、稳定性好。同时实验测定了常见的12种坚果中钒、钴、钼含量,以期为分析坚果中营养元素、开发利用坚果食品提供数据累积,为人们合理的摄入微量元素提供理论依据。

参考文献

- [1] 牛芸民,杨天林.若干重要微量元素生物化学功能及其与人体健康的关系[J].微量元素与健康研究,2014,31(2):78-80.
Niu YM, Yang TL. A number of important biochemical function of trace metal elements and its relationship to human health [J]. Stud Trace Elem Health, 2014, 31(2): 78-80.
- [2] 吴涛,兰昌云.环境中的钒及其对人体健康的影响[J].广东微量元素科学,2004,11(1):11-15.
Wu T, Lan CY. Vanadium in environment and its harm to human health [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2004, 11(1): 11-15.
- [3] 王艳辉,吴学军.微量元素钴的生物效应及其在畜禽生产中的应用[J].饲料博览,2015(6):10-13.
Wang YH, Wu XJ. Biological effect of trace element cobalt and application in livestock and poultry production [J]. Feed Rev, 2015(6): 10-13.
- [4] 王佳伟.微量元素钼的生理作用及其对机体功能的影响研究进展[J].医学综述,2013,19(19):3360-3463.
Wang JW. Research progress in physiological role of trace elements molybdenum and its influence on human body [J]. Med Recapitulate, 2013, 19(19): 3360-3463.
- [5] 魏国涛,王亦军,高翠丽,等.微波消解-FAAS法测定五种坚果中微量元素的研究[J].广东微量元素科学,2012,19(11):16-20.
Wei GT, Wang YJ, Gao CL, et al. Microwave digestion-FAAS determination of trace elements in five kinds of nuts [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2012, 19(11): 16-20.
- [6] 柳颢,倪书邦,贺熙勇.澳洲坚果果仁中4种关键微量元素的FAAS法测定[J].中国农学通报,2014,30(1):153-156.
Liu J, Ni SB, He XY. Determination of four trace elements in macadamia kernel by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chin Agric Sci Bull, 2014, 30(1): 153-156.
- [7] 李艳丽,王庚,米浦春.3种消解方法在ICP-MS测定沉积物中4种重金属元素的应用[J].光谱实验室,2013,30(2):698-701.
Li YL, Wang G, Mi PC. Application of three digestion methods to determination of four heavy metals in sediment by ICP-MS [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2013, 30(2): 698-701.
- [8] 魏琳丰.不同消解方法在测定样品中重金属含量的应用[J].河南化工,2016,33(3):12-15.
Wei LF. Application of different digestion methods in the determination of heavy metal content in samples [J]. Henan Chem Ind, 2016, 33(3): 12-15.
- [9] 刘国中.食品理化检验中微波消解处理方法与应用价值分析[J].中国卫生标准管理,2015,(19):3-4.
Liu GZ. Method and the application value of microwave digestion in food physical and chemical determination [J]. China Health Stand Manage, 2015, (19): 3-4.
- [10] 张雪梅,李泽琴.环境样品中钒的检测方法[J].广东化工,2013,40(23):159-160.
Zhang XM, Li ZQ. Determination of vanadium in environmental samples [J]. Guangdong Chem Ind, 2013, 40(23): 159-160.
- [11] 李付江,金瑾,王曹宇.石墨炉原子吸收光度法测定粮食中微量元素钴[J].电子测试,2014,(12):140-141.
Li FJ, Jin J, Wang CY. Determination of trace cobalt in food by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. Electron Test, 2014, (12): 140-141.
- [12] 夏行昊,姜毓君,单艺.石墨炉原子吸收光谱法测定婴幼儿食品及乳品中钼[J].中国乳品工业,2014,42(5):58-59.
Xia XH, Jiang YJ, Shan Y. Determination of molybdenum in foods for infants and young children, milk and dairy products by furnace atomic absorption spectrometry [J]. China Dairy Ind, 2014, 42(5): 58-59.
- [13] Ayati FH, Aksu D. Determination of vanadium in food samples by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy [J]. Food Anal Method, 2012, (5): 359-365.
- [14] 杨俊,李金蔓,陈树娣,等.ICP-OES法测定婴幼儿配方奶粉中钼的方法研究[J].食品研究与开发,2016,37(7):150-153.
Yang J, Li JM, Chen SD, et al. Determination of Mo elements contents in infant formula milk powder by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Food Res Dev, 2016, 37(7): 150-153.
- [15] 张越,李鑫,章舒祺,等.微波溶样-电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方奶粉中钼和硒[J].中国乳品工业,2013,41(2):56-58.
Zhang Y, Li X, Zhang SQ, et al. Determination of Mo and Se in infant formula milk powder by microwave acid digestion ICP-MS [J]. China Dairy Ind, 2013, 41(2): 56-58.
- [16] 陈国娟.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定酵母粉中的微量钼[J].农业科技与装备,2012,(8):63-64.
Chen GJ. Determination of trace molybdenum in yeast powder with microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Agric Sci Technol Equip, 2012, (8): 63-64.

- [17] Kadar A, Noel L, Chekri R, *et al.* Optimisation of ICP-MS collision/reaction cell conditions for the determination of elements likely to be interfered (V, Cr, Fe, Co, Ni, As and Se) in foodstuffs [J]. *Talanta*, 2011, 85(5): 2605–2613.

(责任编辑: 姜姗)

作者简介



李清清, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品分析。

E-mail: liqq@sqi.org.cn

《乳及乳制品质量与安全》专题征稿函

随着现代科技的发展和消费者的生活质量、安全意识的提高,人们对于乳制品的新产品开发和质量安全提出了更为严格的要求,在食品质量问题日益受到关注的今天,乳制品的质量安全越来越受到关注。在这种形势下,很多学者和企业开始关注和研究从原料乳到消费者食用各阶段的乳制品质量安全问题。

乳品安全关乎人们的健康,本刊特别策划“乳及乳制品质量与安全”专题,由北京市疾病预防控制中心的邵兵研究员担任专题主编。邵兵研究员现任食品安全国家审评委员会检验方法委员会专家委员和中心实验室主任等职务,长期从事食品中农兽药残留检测、食品中毒原因筛查、环境痕量污染物检测等相关的研究。本专题主要围绕国内外乳品产业发展现状、原料乳质量控制及监测、乳制品品质检测、乳制品营养和毒理学研究、新型检测技术在乳及乳制品中的应用、乳制品中的功能成分研究等方面进行论述,计划在2017年6月出版。

本刊编辑部主编吴永宁研究员及邵兵研究员特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、研究型论文均可,请在2017年5月30日前通过网站或E-mail投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部