

湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定 保健食品中7种常见矿物质元素

张楠, 孙开奇, 沙博郁, 赵榕, 范赛, 吴国华*

(北京市疾病预防控制中心, 北京市预防医学研究中心, 北京 100013)

摘要: 目的 建立湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定保健食品中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾7种常见矿物质元素的含量。**方法** 使用高氯酸含量较高的硝酸-高氯酸体系湿法消解样品, 彻底消解保健食品中难以消解的植物油、甘油、乙二醇、二氧化钛等化合物, 使用电感耦合等离子体发射光谱法配备更节省氩气的微型炬管上机测定样品。**结果** 在一定质量浓度范围内, 7种元素线性关系良好, 相关系数大于0.999, 检出限为0.2~10 mg/kg, 定量限为0.6~30 mg/kg, 加标回收率在92.1%~104.7%, 相对标准偏差小于3.89%。

结论 本方法前处理消解样品完全、物理化学干扰少、结果准确可靠, 具有良好的精密度和回收率, 适用于保健食品中7种常见矿物质元素的准确检测。

关键词: 湿法消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 保健食品; 矿物质元素

Determination of 7 kinds of common mineral elements in health food by wet digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry

ZHANG Nan, SUN Kai-Qi, SHA Bo-Yu, ZHAO Rong, FAN Sai, WU Guo-Hua *

(Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing Center for Preventive Medicine Research, Beijing 100013, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination the contents of 7 kinds of common mineral elements (copper, manganese, iron, zinc, calcium, magnesium, and potassium) in health food by wet digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Methods** The sample was digested by the wet method of nitric acid-perchloric acid system with high content of perchloric acid, and the vegetable oil, glycerin, ethylene glycol, titanium dioxide and other compounds difficult to be digested in health food were completely eliminated. The samples were measured by inductively coupled plasma emission spectrometry with a miniature torch with more argon saving. **Results** Within a certain mass concentration range, the 7 elements had good linear relationships, and the correlation coefficients were greater than 0.999. The limits of detection were 0.2–10 mg/kg, the limits of quantification were 0.6–30 mg/kg, the recovery rates of standard addition were 92.1%–104.7%, and the relative standard deviations were less than 3.89%. **Conclusion** This method has complete pre-treatment and digestion of samples, less physical and chemical interference, accurate and reliable results, good precision and recovery rate, and is suitable for the accurate detection of 7 kinds of common mineral elements in health food.

*通信作者: 吴国华, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: bjcdctg@163.com

*Corresponding author: WU Guo-Hua, Senior Technologist, Beijing Center for Disease Prevention and Control/Beijing Center for Preventive Medicine Research, No.16, Hepingli East District, Beijing 100013, China. E-mail: bjcdctg@163.com

KEY WORDS: wet digestion; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; health food; mineral elements

0 引言

随着科学的发展,人们逐渐认识到人体中的矿物质元素对健康至关重要^[1]。因此,各种补充人体所需矿物质元素的保健食品应运而生,在北京等大城市中补充矿物质元素的保健食品越来越受到人们的欢迎^[2]。

矿物质元素目前的检测方法有:原子吸收法^[3-4]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)^[5-8]及电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[9-12]。原子吸收法只能逐个元素测定,操作复杂、检测周期长、线性范围窄。ICP-MS 虽然可以多元素同时测定,但保健食品基质复杂,前处理不加入高氯酸无法消解完全,加入高氯酸会引入多原子离子干扰,且部分矿物质元素添加量极高,使用 ICP-MS 测定样品时容易堵塞锥孔。ICP-OES 与 ICP-MS 相比,更适于检测保健食品中高含量的矿物质元素,目前 ICP-OES 法已普遍采用便捷的微波消解作为前处理方法,但微波消解法无法消解保健食品中的植物油、甘油、乙二醇、二氧化钛等化合物。

鉴于此,本方法采用高氯酸含量较高的混酸体系湿法消解保健食品,再使用 ICP-OES 测定样品,为保健食品中矿物质元素的检测提供了参考依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

ICPE-9000 电感耦合等离子体发射光谱仪(日本岛津公司); IKA 电热板(德国 IKA 公司); Milli-Q Elix 5 超低元素型超纯水(美国 Millipore 公司); ME802 电子天平(精度为 1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司)。

硝酸(BV-III级,北京化学试剂研究所); 高氯酸(优级纯,国药集团); 铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院标准物质中心); 茶叶 GBW10016 标准物质(地球物理地球化学勘查研究所)。

1.2 样品来源

购买北京地区市售的某营养素补充剂软胶囊、某多种营养素片、某钙铁锌口服液各一件进行检测。

1.3 溶液的配制

使用时以 3%的 HNO_3 (V:V)稀释配制成各金属元素的混合标准溶液系列,各元素质量浓度列于表 1 中。

1.4 样品前处理

胶囊、软胶囊样品剥去外壳取内容物混匀;片剂、

颗粒剂样品用研磨粉碎混匀;液体样品摇匀取样。取混匀好的固体样品 1 g 或液体样品 5 g 于 100 mL 三角瓶中,加入混酸($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, 4:1, V:V)20 mL 摇匀浸泡(液体样品中如含有乙醇或二氧化碳必须先将乙醇或二氧化碳加热赶尽后再加入混酸),静置过夜。次日置于电热板上加热消解,根据反应剧烈程度逐步升温并控制温度不超过 220 $^\circ\text{C}$,如遇样品碳化则补加少量硝酸,消化液消解至无色或淡黄色透明溶液同时伴有大量白烟生成,当消化液耗至约 1 mL 时放凉冷却并定容入 50 mL 容量瓶中。所有实验用玻璃器皿均在 20% HNO_3 中浸泡 48 h 以上,用纯水清洗后晾干。

表 1 混合标准溶液各元素的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)
Table 1 Concentration of each element in mixed standard solution ($\mu\text{g/mL}$)

序号	Cu	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg	K
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1.0	1.0	5.0	5.0	20.0	10.0	2.0
3	2.0	2.0	10.0	10.0	40.0	20.0	4.0
4	3.0	3.0	15.0	15.0	60.0	30.0	6.0
5	4.0	4.0	20.0	20.0	80.0	40.0	8.0
6	5.0	5.0	25.0	25.0	100.0	50.0	10.0

1.5 仪器工作参数

ICP-OES 所有仪器参数及工作条件具体参数列于表 2 中。

表 2 ICP-OES 工作参数
Table 2 Working parameters of ICP-OES

工作参数	设定值
附件(炬管类型)	微型炬管
观测方向	轴向
高频功率/kW	1.20
等离子体气流速/(L/min)	10.00
载气流速/(L/min)	0.7
辅助气体流速/(L/min)	0.6
曝光时间/s	30
溶剂清洗/s	10
样品清洗/s	20

2 结果与分析

2.1 前处理方法的优化

近年来在元素检测的前处理方法中,微波消解法和压力罐消解法因其操作简便、安全,不用实验人员紧盯消解全程,逐渐取代了湿式消解法和干式消解法^[13-14]。虽然微波消解法和压力罐消解法因为消解方式密闭,为了防止爆炸严禁使用高氯酸降低了消解能力,但对于基质不算复杂的绝大多数食品样品可以做到完全消解,消解液可应用于 ICP-MS、ICP-OES 等所有光谱类检测仪器。然而保健食品基质非常复杂,软胶囊类保健食品大多含有植物油、甘油、乙二醇等有机物,鱼油类保健食品内容物全部是油脂,硬胶囊类保健食品大多含有复杂的中成药,部分软、硬胶囊为了达到避光效果还含有二氧化钛,这些难以消解的有机物在不含高氯酸的消解体系中根本无法完全消解^[15]。因此只有使用硝酸-高氯酸混酸体系湿法消解的前处理方式,才能完全消解各类保健食品得到准确的元素检测结果。

实验分别用 10.0~20.0 mL HNO₃ 加上 0~5.0 mL HClO₄ 体系作为消解液,通过对标准物质及样品的消解实验确定:称取混匀好的固体样品 1 g 或液体样品 5 g 加入 HNO₃-HClO₄ 4:1(V:V)混酸 20 mL,消解液清澈无沉淀,空白值较低且标准物质数值全部准确。

2.2 仪器条件优化

对 ICP-OES 所有仪器参数及工作条件具体参数进行优化,如表 2 中,此条件下待测各元素灵敏度高、检出限好,最大程度消除了元素间谱线干扰,测定结果准确可靠。与同类方法和 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第二法 电感耦合等离子体发射

光谱法^[16]相比,本方法使用微型炬管后将等离子体气流速从 15.0 L/min 降至 10.0 L/min,在保证样品测定准确性的同时节省氩气近三分之一。

2.3 元素分析谱线的优化

保健食品中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾 7 种矿物质元素是为了补充人体所需矿物质元素而人为添加的强化营养元素因而含量很高。又因人体所需不同,7 种矿物质元素含量差异非常大。为了更好的适应保健食品消解液中待测元素含量高且差异大的特点,选取 7 种待测元素的所有特征谱线,综合分析谱线轮廓、灵敏度、光谱干扰、背景干扰等情况,确定最终定量谱线见表 3。

2.4 分析谱线、一元一次线性方程及相关系数

混标溶液在表 2 的仪器条件下进行测试,元素标准曲线均以一元一次线性方程拟合。7 种待测元素一元一次线性方程相关系数从 0.99913~1.00000,线性良好。分析谱线、一元一次线性方程及相关系数见表 3。

2.5 检出限及定量限

与样品测试相同方法取试剂空白试样 21 份测定,检出限(limit of detection, LOD)为 3 倍标准偏差除以斜率得到的分析浓度,计算检出限。定量限(limit of quantitation, LOQ)为 10 倍标准偏差除以斜率得到的分析浓度,计算定量限,见表 4。

2.6 加标回收实验

选取市售某营养素补充剂软胶囊样品作为本底进行加标实验,经本实验方法测定后计算回收率,进行 6 次平行测定计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。回收率为 92.1%~104.7%,相对标准偏差为 3.5%~7.2%,满足实验要求,结果见表 5。

表 3 分析谱线、一元一次线性方程及相关系数
Table 3 Analysis of spectral lines, linear equation of one variable and correlation coefficient

测定	分析线波长/nm	一元一次线性方程	相关系数 <i>r</i> 值
Cu	324.754	Conc.=8.042944e-5×I-0.1021178	0.99996
Mn	257.610	Conc.=2.974539e-5×I-0.0122058	1.00000
Fe	238.204	Conc.=1.531845e-4×I-0.0753316	0.99998
Zn	202.548	Conc.=8.910766e-4×I-0.2134084	0.99988
Ca	315.887	Conc.=2.789698e-4×I-0.4113153	1.00000
Mg	383.826	Conc.=4.644019e-4×I-0.5403684	0.99999
K	766.490	Conc.=4.737316e-4×I-0.9211788	0.99913

表 4 检出限与定量限

Table 4 Limits of detection and limits of quantitation

测定元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Cu	0.2	0.6
Mn	0.2	0.6
Fe	0.5	1.5
Zn	0.8	2.5
Ca	10	30
Mg	10	30
K	5	15

2.7 样品测定结果及精密度

选取市售某营养素补充剂软胶囊、某多种营养素片、某钙铁锌口服液进行检测。每种样品取 6 个平行样按照本试验方法进行测定并计算精密度, 所测样品精密度范围为 0.94%~3.89%, 结果见表 6。实验结果表明本方法的样品测定精密度良好。

表 5 加标回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations (n=6)

	本底值/($\mu\text{g/mL}$)	加标量/($\mu\text{g/mL}$)	回收率/%	RSD/%
Cu	2.37	2.00	95.5	4.2
Mn	1.92	2.00	96.0	3.8
Fe	9.20	10.00	97.2	5.4
Zn	10.28	10.00	96.8	3.5
Ca	47.46	20.00	92.1	6.5
Mg	34.05	20.00	93.0	7.2
K	2.97	2.00	104.7	5.0

2.8 标准物质测定结果及正确度

选用与保健食品基质较为接近的茶叶 GBW10016 标准物质, 经本实验方法测定后计算结果。正确度为平均值与标准值之间的比较。标准物质测定结果及其正确度列于表 7 中。实验结果表明本方法的标准物质测定结果准确, 标准物质测定正确度为-2.715%~2.417%。

表 6 样品测定的平均值及精密度(n=6)

Table 6 Mean value and precision of sample determination (n=6)

	Cu	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg	K
软胶囊/(mg/100 g)	169.8	273.7	656.9	734.3	6780	2432	212.3
RSD/%	1.37	1.46	0.94	1.15	1.02	2.29	3.74
片剂/(mg/100 g)	52.5	74.8	380.5	410.6	12540	5210	
RSD/%	3.82	3.89	1.52	2.05	3.08	2.04	
口服液/(mg/100 g)			22.5	22.0	1460		
RSD/%			3.87	3.25	2.93		

表 7 标准物质测定结果及其正确度

Table 7 Determination results and accuracy of reference materials

测定元素	测定值 1/(mg/kg)	测定值 2/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	RSD/%	标准值/(mg/kg)	正确度/%
Cu	18.1	18.5	18.3	2.186	18.6 \pm 0.7	-1.613
Mn	497.2	511.6	504.4	2.855	500 \pm 20	0.880
Fe	250.1	245.6	247.9	1.816	242 \pm 18	2.417
Zn	50.8	50.2	50.5	1.188	51 \pm 2	-0.980
Ca	3235.2	3327.1	3281.2	2.801	3260 \pm 80	0.649
Mg	1788.5	1830.5	1809.5	2.321	1860 \pm 110	-2.715
K	16286.0	16885.6	16585.8	3.615	16300 \pm 700	1.753

3 结 论

本研究使用高氯酸含量较高的混酸体系湿法消解保健食品,对微波消解法难以消解的植物油、甘油、乙二醇、二氧化钛等化合物消解彻底,使用 ICP-OES 配备更节省氮气的微型炬管对软胶囊、片剂、口服液等不同基质的保健食品中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾 7 种常见的强化矿物质元素进行了定量测定。实验结果表明该方法前处理消解样品完全、校准曲线线性范围宽、物理化学干扰少、结果准确可靠,具有良好的精密度和回收率,为保健食品中矿物质元素的检测工作提供了一种准确可靠的测定方法。

参考文献

- [1] 韩银. 微量元素与人体健康[J]. 乡村科技, 2015, (5): 45.
HAN Y. Trace elements and human health [J]. Rural Sci Technol, 2015, (5): 45
- [2] 沙怡梅, 任振勇, 徐筠, 等. 北京市居民营养素补充剂摄入状况分析[J]. 中国公共卫生, 2005, (9): 1128.
SHA YM, REN ZY, XU J, *et al.* Analysis of nutrient supplement intake in Beijing [J]. Chin J Public Health, 2005, (9): 1128.
- [3] 周华生, 张连龙, 叶科航, 等. 利用同一消化液原子吸收分光光度法连续测定黄金搭档中多种元素[J]. 现代食品科技, 2006, (2): 227-228, 214.
ZHOU HS, ZHANG LL, YE KH, *et al.* Determination of multiple elements in golden partner by atomic absorption spectrometry with the same digestive solution [J]. Mod Food Sci Technol, 2006, (2): 227-228, 214.
- [4] 刘可心, 吴燕, 李华龙. 口服液类保健食品中锌含量的微波消解-火焰原子吸收分光光度测定法[J]. 职业与健康, 2018, 34(12): 1635-1637.
LIU KX, WU Y, LI HL. Determination of zinc content in oral liquid health food by microwave digestion flame atomic absorption spectrometry [J]. Occup Health, 2018, 34(12): 1635-1637
- [5] 高峰, 迂君, 栾燕, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定保健品中的微量元素[J]. 沈阳医学院学报, 2002, (3): 171-172.
GAO R, YOU J, Luan Y, *et al.* Determination of trace elements in health care products by ICP-AES method by microwave digestion [J]. J Shenyang Med Coll, 2002, (3): 171-172.
- [6] 缪红, 黄敏, 王鲜俊. 端视 ICP-AES 法测定保健口服液中的砷、铅、铜、铁、锌、钙、钾、钠、硒[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, (1): 40-41.
MIAO H, HUANG M, WANG XJ. Determination of arsenic, lead, copper, iron, zinc, calcium, potassium, sodium and selenium in health care oral liquid by ICP-AES with end view [J]. Chin J Health Inspect, 2001, (1): 40-41.
- [7] POHL P, SZYMCZYCHA-MADEJA A, WELNA M. Direct ICP-OES multielement analysis of infused black and green teas and chemical fractionation of selected essential and non-essential elements prior to evaluation of their bioavailability and classification of teas by pattern recognition [J]. Arabian J Chem, 2020, 13: 1955-1965.
- [8] CAO ZY, FANG JH, SHEN X. Determination of 18 trace elements in

- Chinese traditional medicine by ICP-OES [J]. Stud Trace Elements Health, 2012. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-WYJK2012_06028.htm
- [9] 孟珊, 邵阳, 胡伟杰, 等. ICP-MS 法同时测定中药类保健食品中 22 种微量元素[J]. 中成药, 2019, 41(6): 1395-1399.
MENG S, SHAOY, HU WJ, *et al.* Simultaneous determination of 22 trace elements in traditional Chinese medicine health food by ICP-MS [J]. Chin Pat Med, 2019, 41(6): 1395-1399.
 - [10] 谭丽容, 展敏, 程敏, 等. MD-ICP-MS 法测定保健食品中营养元素含量研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2019, 52(2): 69-75.
TAN L, Zhan M, Cheng M, *et al.* Determination of nutrient elements in health food by md-icp-ms [J]. J Nankai Univ (Nat Sci Ed), 2019, 52(2): 69-75.
 - [11] 李俊婕, 李启艳, 于海英, 等. 微波消解-ICP-MS 法同时测定鱼油类保健食品中 6 种微量元素[J]. 药学研究, 2016, 35(9): 520-522.
LI JJ, LI QY, YU HY, *et al.* Simultaneous determination of six trace elements in fish oil health food by microwave digestion ICP-MS [J]. Pharm Res, 2016, 35(9): 520-522.
 - [12] CHEN H, FAN C, CHANG Q, *et al.* Chemometric determination of the botanical origin for chinese honeys on the basis of mineral elements determined by ICP-MS [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(11): 2443-2448.
 - [13] ZHAO N, YANG B, DUAN YC, *et al.* Comparative study on five pretreatment methods for ICP-OES Determination of mineral elements in rosa rugosa [J]. Spectrosc Spect Anal, 2011, 31(8): 2256.
 - [14] KARASAKAL A. Determination of trace and major elements in vegan milk and oils by ICP-OES after microwave digestion [J]. Biol Trace Element Res, 2020 197: 683-693.
 - [15] 李梦怡, 董喆, 费丽娜, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中的 9 种元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 944-950.
LI MY, DONG Z, FEI LN, *et al.* Determination of nine elements in health food by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 944-950.
 - [16] GB 5009. 268—2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009. 268—2016 National food safety standard-Determination of multi elements in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张楠, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检验。
E-mail: bjcdczn@163.com



吴国华, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验。
E-mail: bjcdctg@163.com