

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2022.03.021

超声酸提取-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定复配矿物质中铁锌

丁玉龙

(上海市质量监督检验技术研究院,上海 200233)

摘要 为了准确定量复配矿物质中营养元素,建立了复配矿物质中铁、锌的超声酸提取-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法快速测定方法。以硝酸(10%)为前处理试剂,利用超声辅助提取,优化了仪器检测的条件,消除干扰,并进行方法检出限、精密度和方法准确性等实验。铁、锌检出限分别为 1 mg/kg和 0.5 mg/kg,线性范围为 0.0~5.0 mg/L,线性相关系数(r)优于 0.999。相对标准偏差(RSD)均在 5.0%以下,加标回收率在 91.4%~108%,实物加标回收与加标值一致。实验结果表明,方法灵敏度高、简便、快速、准确,适用于复配矿物质中铁、锌的测定。

关键词 复配矿物质;营养元素;铁;锌;超声;电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号:O657.31 TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)03-0139-06

Determination of Fe and Zn in Compound Minerals by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) with Ultrasonic Acid Extraction

DING Yulong

(Shanghai Quality Supervision and Inspection Technology Research Institute, Shanghai 200233, China)

Abstract The objective of this study is to overcome that the microwave digestion method is not suitable for the pretreatment of nutrient elements in complex minerals. A method for the rapid determination of iron and zinc in meal compound minerals by ultrasonic acid extraction using ICP-OES was developed. 10% nitric acid was used as pretreatment reagent, and the ultrasonic assisted extraction was applied for the extraction of analyte. The experimental conditions were optimized, the interference was eliminated. Some experiments including detection limit, precision and accuracy was performed. The detection limit of iron and zinc was 1 mg/kg and 0.5 mg/kg, while the linear range was 0—5.0 mg/L and the linear coefficient (r) is better than 0.999. The precision of the method (RSD) was less than 5.0%. The determined contents were in good agreement with the certified values. The recoveries of real samples are from 91.4% to 108%. The experiments showed that this method was sensitive, simple, rapid, and accurate for the determination of iron and zinc contents in meal compound minerals.

Keywords compound minerals; nutrient element; iron; zinc; ultrasonic; ICP-OES

收稿日期:2022-03-22 修回日期:2022-04-19

基金项目:食品安全国家标准修订项目(spaq-2021-17)

作者简介:丁玉龙,男,工程师,主要从事仪器分析研究。E-mail:sjdindingyulong@163.com

引用格式:丁玉龙. 超声酸提取-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定复配矿物质中铁锌[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 139-144.

DING Yulong. Determination of Fe and Zn in Compound Minerals by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) with Ultrasonic Acid Extraction[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 139-144.

矿物质是人体必需的七大营养素之一,虽然矿物质在人体内的总量不及体重的5%,也不能提供能量,但是矿物质是无法自身产生、合成的,必须由外界环境供给。复配矿物质是含有两种或两种以上矿物质原料的配方混合物,目前企业主要通过购买复配的矿物质预混料来满足微量元素添加生产需求。由于终产品的国家食品安全标准和产品标识标签对微量营养元素有明确的质量数据要求,对矿物质元素的准确测定成为关键。目前对于矿物质元素检测方法开展的研究很多,前处理方法主要有微波消解方法、湿式消解法、干式消解法等^[1-4],简便方法有酸提取法^[5-7]。仪器分析方法主要有火焰原子吸收光谱法^[8-9]、电感耦合等离子体发射光谱法^[10-12]、电感耦合等离子体发射质谱法^[13-16],其中电感耦合等离子体发射光谱法目前常用于样品中钾、钙、钠、镁、铁、锌、铜、锰、磷等有益矿物质元素的检测^[17]。本文采用超声酸提取对复配矿物质样品进行前处理,电感耦合等离子体发射光谱法同时测定复配矿物质中的铁、锌元素,前处理方法简单,可批量处理;仪器分析方法具有简便快捷、方法重现性好、检测限低等特点。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Agilent 5110型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国安捷伦科技有限公司),MARS-6微波消解系统(配备有PFA高纯度高压消解罐,美国CEM公司),Milli-Q纯水器(美国Millipore公司),移液器(1 000 μL , Brand),电子天平(万分之一,梅特勒-托利多),超声波清洗器。

超纯水(电阻率18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$),硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司,经亚沸重蒸馏后使用),铁单元素溶液标准物质(质量浓度为1 000 mg/L ,中国计量科学研究院),锌单元素溶液标准物质(质量浓度为1 000 mg/L ,中国计量科学研究院)。

1.2 实验方法

1.2.1 试剂及标准溶液的配制

铁标准工作液(100.0 mg/L):准确移取10 mL 锌标准储备液于100 mL容量瓶中,用二次蒸馏水定容至刻度,保质期30 d。

锌标准工作液(100.0 mg/L):准确移取10 mL 锌标准储备液于100 mL容量瓶,用二次蒸馏水定容至刻度,保质期30 d。

1.2.2 样品前处理

准确称取约1.0 g(精确至0.000 1 g)样品,置

于100 mL容量瓶中,加入20 mL硝酸溶液(10%),超声波水浴中处理20 min(如有浑浊,可适当加热溶解),用水稀释至刻度。根据样品中矿物质标示量,将样品溶液进行适当稀释,每次稀释都用100 mL容量瓶,加20 mL硝酸溶液(10%),用水稀释至刻度,摇匀,用0.45 μm 膜过滤。同时做空白实验。

铁、锌混合标准测定液的配制:分别移取铁、锌标准工作液(100.0 mg/L) 0、0.25、1.0、2.5、4.0、5.0 mL,于100 mL容量瓶中,加入5 mL硝酸,用水定容至刻度,摇匀,配制成浓度分别为0、0.25、1.00、2.50、4.00、5.00 mg/L 混合标准工作溶液。

1.2.3 仪器工作条件

优化仪器操作条件,使待测元素的灵敏度等指标达到分析要求,编辑测定方法、选择各待测元素合适分析谱线,设备参数和操作状态列于表1。

表1 仪器工作参数

Table 1 Instrument operating parameter

仪器操作条件	
射频功率/W	1 200
等离子气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15
辅助气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.5
雾化气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.65
分析泵速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	50
观测方式	垂直观测
铁元素分析波长/nm	259.940
锌元素分析波长/nm	206.200

1.2.4 样品测定

仪器开机至稳定,仪器达到最佳状态后编辑方法,用超纯水溶液冲洗管路,在线引入,待稳定后依次绘制标准曲线,测定空白溶液、样品。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

考察微波消解法和超声酸提取两种前处理方法,其中微波消解法分别进行了直接加入硝酸以及硝酸和盐酸混合酸消解两种方式,实验结果表明(表2),超声酸提取数据与理论添加量相符,而微波消解法溶液有沉淀产生,元素铁测得值偏低,同时超声酸提取方法虽然引入了复配矿物质中含有的有机质,但是溶液中有机质的引入并不影响电感耦合等离子体发射光谱仪的稳定性,分析元素的发射信号未发生明显的变化,因此选择超声酸提取为本实验的前处理方法。

2.2 硝酸用量的选择

按照实验方法,改变加入硝酸的浓度,考察硝酸

浓度对前处理方法的影响,实验结果如图1所示。结果表明,硝酸浓度为10%时实验结果最大且稳定,因此选择硝酸(10%)为最佳硝酸浓度。

表2 前处理方法的比较

Table 2 Comparison of pretreatment methods

前处理方式	铁(测定值)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	锌(测定值)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
微波消解(硝酸)	678	1.49×10^4
微波消解(硝酸+盐酸)	1.86×10^3	1.46×10^4
超声酸提取	3.30×10^3	1.42×10^4
添加值	3.21×10^3	1.47×10^4

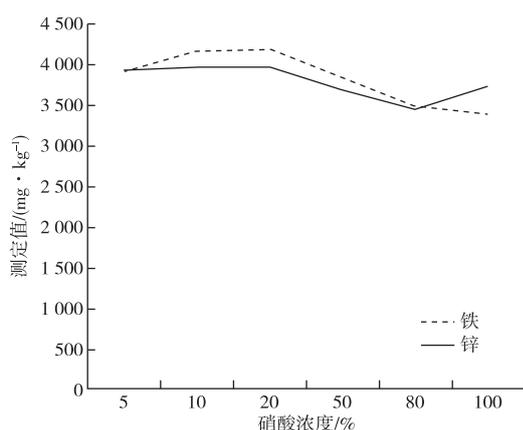


图1 硝酸浓度的影响

Figure 1 Effect of concentration of HNO_3 on reaction.

2.3 超声时间的选择

按照实验方法,改变超声时间优化实验,考察超声时间对前处理方法的影响,实验结果如图2所示。结果表明,超声时间对铁、锌测定结果影响并不大,但是在实验过程中,未超声样品底部有少许沉淀,对矿物质中钙、磷元素的测定影响较大,同时超声时间为20 min时测定值最大且稳定,因此实验选择超声时间20 min为最佳超声时间。

2.4 元素检测波长的选择干扰实验

元素分析波长的选择要符合检出限低、灵敏度高、干扰小等原则。由于共存元素之间会相互干扰,所以本实验对每种被测元素选取2~3条波长测定,一般选择共存元素谱线干扰少、精密度好和信噪比高的分析波长。同时由于复配矿物质中富含钾、钙、钠、镁、铁、锌、铜、锰、磷等常见矿物质元素,且含量较高,按照实验方法考察了复配矿物质中多元素对铁、锌的谱线干扰排除实验:在同等浓度待测样品中加入不同浓度的高浓度待测元素,如果加入的元素对待测元素有干扰,其他待测元素的检测结果将会有相应的提高或降低。结果表明,加入三个不同

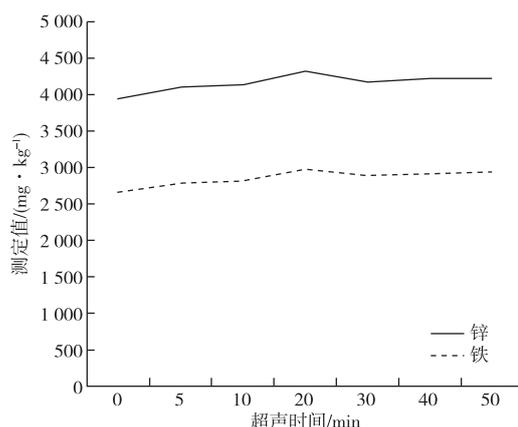


图2 超声时间的影响

Figure 2 Effect of ultrasonic time on reaction.

浓度的钾、钙、钠、镁、铜、锰、磷等常见矿物质元素,铁、锌元素的检测结果非常稳定,结果如表3所示。因此认为钾、钙、钠、镁、铜、锰、磷等元素对已选测定波长没有干扰,实验选择的铁、锌元素分析检测波长分别为Fe 259.940 nm、Zn 206.200 nm。

2.5 方法检出限

铁、锌标准工作溶液0、0.25、1.00、2.50、4.00、5.00 mg/L依照表1所列的仪器条件上机,方法线性范围0.00~5.00 mg/L,以铁、锌谱线强度对质量浓度作线性回归分析,得到线性回归方程及线性相关系数。根据连续11次空白溶液测定值的3倍标准偏差,得到该仪器的检出限,10倍标准偏差得到定量限,以1 g样品取样量定容体积至100 mL计算,结果如表4所示。

2.6 方法回收率和精密度实验

按照实验方法,选取复配矿物质的样品进行3个不同浓度水平(低浓度0.25 mg/L、中浓度0.5 mg/L、高浓度1.0 mg/L)、8个平行样品加标回收实验,求得分别在3个不同浓度下铁、锌元素的平均浓度及其相对应的相对标准偏差(RSD),并计算方法加标回收率。其RSD均不高于5%,回收率均在91.4%~108%,说明该方法测定铁、锌元素含量的准确度较高,结果令人满意。结果如表5所示。

2.7 实际样品加标回收测定

选用企业研制的鱼粉新产品,按照产品的铁、锌元素添加量对方法的准确性进行评价,按照实验方法进行检测,对检测结果和添加值进行统计学分析,经统计学检验两组数据无显著性差异,进一步验证了本实验方法的准确性,结果见表6所示。实验结果表明本方法适用于鱼粉复配矿物质实际样品中铁、锌元素的测定。

表 3 矿物质元素对铁和锌检测结果的影响

Table 3 Effect of mineral elements on iron and zinc

加标元素	加标浓度/ (mg · L ⁻¹)	Fe			Zn		
		测定值/(mg · L ⁻¹)	平均值/(mg · L ⁻¹)	相对标准偏差/%	Zn 测定值	平均值	相对标准偏差/%
K	10	2.9	2.97	3.1	1.242	1.28	3.1
	20	3.04			1.308		
	50	2.94			1.284		
Ca	10	3.07			1.324		
	20	2.98			1.296		
	50	2.85			1.221		
Na	10	2.95			1.27		
	20	2.87			1.244		
	50	2.93			1.269		
Mg	10	2.89			1.243		
	20	2.77			1.195		
	50	2.92			1.256		
P	10	2.95			1.275		
	20	2.96			1.272		
	50	3.04			1.309		
Cu	10	3.09	1.341				
	20	2.96	1.282				
	50	3.02	1.299				
Mn	10	3.04	1.316				
	20	3.19	1.366				
	50	2.96	1.271				

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limit of method

元素	线性方程	r 值	检出限 LOD/(mg · kg ⁻¹)	定量限 LOQ/(mg · kg ⁻¹)
Fe	y=3912c+189.83	0.999 8	1	3
Zn	y=1157.5c+87.095	0.999 5	0.5	2

表 5 铁和锌元素的加标回收率和精密度

Table 5 The recovery and precision of iron and zinc (n=8)

元素	本底值/ (mg · L ⁻¹)	添加水平 0.25 mg/L			添加水平 0.5 mg/L			添加水平 1.0 mg/L		
		测得值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/%	回收率/%	测得值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/%	回收率/%	测得值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/%	回收率/%
Fe	2.844	2.915	4.2	98.8	3.149	3.7	96.2	3.646	3.1	97.8
		2.984		98.0	3.208		93.8	3.725		98.6
		2.969		91.4	3.208		93.4	3.668		92.7
		3.120		95.2	3.394		102	3.88		99.8
		3.024		92.8	3.308		103	3.863		107
		3.203		101	3.428		95.6	3.902		95.2
		3.221		92.4	3.447		91.4	3.925		93.5
		3.243		101	3.452		92.2	3.929		93.8
		3.085		96.3	3.324		96.0	3.817		97.3
		Zn		1.209	1.459		3.7	104		1.710
1.414	102		1.690		106	2.194		104		
1.393	92.8		1.682		104	2.168		101		
1.477	103		1.691		94.2	2.181		96.1		
1.423	98.4		1.684		101	2.155		97.8		
1.494	98.8		1.716		93.8	2.326		108		
1.567	107		1.776		95.4	2.375		108		
1.473	105		1.722		102	2.263		105		
1.462	101		1.709		100	2.240		103		

表6 样品测定结果比较

Table 6 Testing results of comparing with samples

样品	元素	添加值/(mg·kg ⁻¹)	测定值/(mg·kg ⁻¹)
1 [#]	Fe	5.88×10 ³	5.50×10 ³
	Zn	1.22×10 ⁴	1.30×10 ⁴
2 [#]	Fe	5.01×10 ³	5.17×10 ³
	Zn	4.21×10 ³	4.42×10 ³

3 结论

建立了一种超声酸提取前处理复配矿物质样品,电感耦合等离子体发射光谱法同时测定复配矿物质中铁、锌元素的分析方法。该方法由于前处理简单实用,样品完全溶解,避免了微波消解法时出现沉淀导致的结果差异,从而使易于上机检测,结果稳定重现性好,适用于复配矿物质中铁、锌含量的测定。

参考文献

- [1] 陈启钊,张云平. ICP-MS同时测定食品中41种金属元素的前处理方法研究[J]. 现代食品, 2016(17): 107-112.
CHEN Qizhao, ZHANG Yunping. Research on the simultaneous of 41 metal elements in food by ICP-MS[J]. Modern Food, 2016(17): 107-112.
- [2] 魏正蓉,杨微,李贵友,等. 半消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定油菜籽中多元素的含量[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(1): 81-86.
WEI Zhengrong, YANG Wei, LI Guiyou, et al. Simultaneous detection of multielements in rapeseed by semi-digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2020, 28(1): 81-86.
- [3] 乔晴,李辰,何兵兵. 全自动石墨消解-ICP-AES法同时测定葡萄酒中铅、铜、铁、锰的研究[J]. 酿酒科技, 2016(8): 119-120.
QIAO Qing, LI Chen, HE Bingbing. Simultaneous determination of Pb, Cu, Fe and Mn in grape wine by automatic graphite digestion-ICP-AES [J]. Liquor-making Science and Technology, 2016(8): 119-120.
- [4] 魏永生,侯雅慧,张国伟. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定鲢鱼肌肉中的19种矿物质元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 58-63.
WEI Yongsheng, HOU Yahui, ZHANG Guowei. Determination of 19 mineral elements in the muscle of silver carp by ICP-OES with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 58-63.
- [5] 李琦,熊宁,尚艳娥,等. 酸提取处理 ICP-OES 测定稻谷中镉元素的方法验证试验[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(1): 58-62.
LI Qi, XIONG Ning, SHANG Yan'e, et al. Verification test of determination of cadmium in paddy by acid extraction ICP-OES method[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2015, 23(1): 58-62.
- [6] 孙友宝,马晓玲,李剑,等. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定页岩中的多种微量金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 29-31.
SUN Youbao, MA Xiaoling, LI Jian, et al. Determination of multiple trace metallic elements in shale by ICP-AES in conjunction with closed pressurized acid decomposition-hydrochloric acid extraction technique[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(2): 29-31.
- [7] 伍燕湘,周明慧,张洁琼,等. 稀酸提取-ICP-MS法快速测定大米中锰、铜、镉、铅、铜、铷、锶的含量[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(2): 112-117.
WU Yanxiang, ZHOU Minghui, ZHANG Jieqiong, et al. Rapid detection of Cd, Mn, Pb, Zn, Cu, Rb and Sr in rice using diluted acid extraction method by ICP-MS method[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(2): 112-117.
- [8] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中锌的测定: GB 5009.14—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard-determination of zinc in food; GB 5009.14—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [9] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中铁的测定: GB 5009.90—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard-determination of iron in food; GB 5009.90—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [10] 李秀林,田先娇,田孟华,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定胡蜂酒中无机元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 155-162.
LI Xiulin, TIAN Xianjiao, TIAN Menghua, et al. Determination of inorganic elements in vespa wine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 155-162.
- [11] 李颖. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法

- 测定四种奶片中的钙和镁[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(6):69-72.
- LI Ying. Determination of Ca and Mg in four kinds of milk tablets by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(6):69-72.
- [12] 叶少媚,李浩洋,陈海莹,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定配合饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的方法研究[J]. 粮食与饲料工业, 2015(10):62-64.
- YE Shaomei, LI Haoyang, CHEN Haiying, et al. Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc in formula feed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Cereal and Feed Industry, 2015(10):62-64.
- [13] 巩佳第,段晓婷,章路,等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定芝麻中痕量的锗[J]. 中国无机分析化学, 2022,12(1):133-138.
- GONG Jiadi, DUAN Xiaoting, ZHANG Lu, et al. Determination of trace germanium in sesame by inductively coupled plasma-mass spectrometry with collision cell technology[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022,12(1):133-138.
- [14] HANS C, ERIC P, BRUNELLE S L, et al. Determination of minerals and trace elements in milk, milk products, infant formula, and adult nutrition; collaborative study 2011. 14 method modification[J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(6):1845-1863.
- [15] 邓诗意,殷萍,张强,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定板栗中的矿物元素及稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2022,12(1):127-132.
- DENG Shiyi, YIN Ping, ZHANG Qiang, et al. Determination by microwave ablation and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) mineral elements and rare earth elements in chestnut[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022,12(1):127-132.
- [16] 陈学武,袁艳艳,曹丽玲. ICP-MS 同时测定婴幼儿奶粉中 10 种微量金属元素[J]. 食品工业, 2015,36(7):289-291.
- CHEN Xuewu, YUAN Yanyan, CAO Liling. Determination of 10 trace metal elements in the infant milk powder by ICP-MS[J]. The Food Industry, 2015, 36(7):289-291.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定:GB 5009.268—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- National Health and Family Planning Commission of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard-determination of multi elements in food:GB 5009.268—2016[S]. Beijing:China Standard Press,2016.