

微波消解-MPT-AES法测定豆制品中的Cu、Fe、Ni、Cd

李丽华,张丽静,张金生,高 辉,李秀萍

(辽宁石油化工大学石油化工学院,抚顺 113001)

摘要 研究了用微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES)测定豆制品中的Cu、Fe、Ni、Cd元素的方法。考察了各微量元素的分析谱线波长、载气流量、工作气流量、氧屏蔽气压力和微波前向功率对Cu、Fe、Ni、Cd元素的发射强度的影响,分析了酸浓度及共存离子对其测定的影响,得到了测量不同金属离子的最佳工作条件,进而得出了在最佳条件下测量Cu、Fe、Ni、Cd元素的检出限(分别为 $8.28 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $18.96 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $2.77 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $3.19 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)、精密度(分别为1.46%、3.65%、2.30%、1.62%)、回收率(98.97%~101.29%)等,并通过加标回收试验验证了方法的准确性。

关键词 微波等离子体炬原子发射光谱法;微波消解;豆制品

中图分类号 O657.32 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2007)02-0240-05

DETERMINATION OF METAL ELEMENTS IN SOYBEAN PRODUCTS BY MICROWAVE DIGESTION-MPT-AES

LI Li-hua, ZHANG Li-jing, ZHANG Jin-sheng, GAO Hui, LI Xiu-ping

(Institute of Petroleum & Chemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001)

Abstract The method of determining metal elements in beans by microwave digestion-Microwave Plasma Torch-atomic emission spectrometry (MPT-AES) was studied. Through experimental data, the influence of analytical line, microwave forward power, the flow rate of carrier gas and support gas, oxygen shield pressure to emission strength of metal elements of Copper, Iron, Nickel, Cadmium were chosen and optimized. The effects of acid concentration and coexistent ions on determination of metal ions were analyzed, and the experimental conditions were optimized. Under the optimum conditions, the detection limit (separately are 8.28, 18.96, 2.77 and 3.19 ng mL^{-1}), RSD (separately are 1.46%, 3.65%, 2.30%, 1.62%) and the recovery (98.97%~101.29%) of Copper, Iron, Nickel and Cadmium were obtained, and the accuracy of method was identified by the standard addition recovery.

Key words Microwave Plasma Torch-atomic emission spectrometry (MPT-AES); Microwave digestion; Soybean products

随着生活水平的提高,人们营养意识也随之改变,大豆及豆制品物美价廉,营养丰富,富含蛋白质、脂肪、维生素和微量元素与人体正常的新陈代谢、健康与发育密切相关。人体内微量元素的缺乏或过多,都可能导致人体生理功能的失调甚至产生疾病,利用天然食品来调节人体内的元素的平衡,对防治因缺乏微量元素而引起的疾病是很必要的。本文利用微波消解技术和 MPT 原子发射光谱仪相结合测量了豆制品中 Cu、Fe、Ni、Cd 元素,开辟出了一种更安全、快速、廉价的分析测试方法。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器: 510 型微波等离子体炬(MPT)光谱仪(长春吉大·小天鹅仪器有限公司); Mars5 型微波消解系统(美国 CEM 公司)。

试剂: 先配制出钠、钾、铁、锰、铜、钙、镁、镍、铅、铬、镉、锌的标准储备液,再稀释成一系列浓度的标准溶液备用。

1.2 样品处理方法

准确称取 0.5 g 粉碎的样品,分别加入各消解罐中,然后加入 4 mL 68% HNO₃,按表 4 的最佳消解程序进行消解。消解结束后,将样品罐取出,冷却,打开所有样品罐转移至烧杯中,放在可控温电炉上加热使残余的酸挥发,冷却,转移到 50 mL 容量瓶中,用二次去离子水稀释至刻线,摇匀,待测。

1.3 试验方法

打开电源、冷却水、氩气和氧气后,启动 MPT 光谱仪程序,设置各项参数后,预热 20 min。维持工作气、载气和屏蔽气调节到实验所选最佳流量,点燃 MPT 火炬,稳定后,采用气动雾化进样,在选定波长下测定豆制品中金属元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 最佳分析谱线的选择

分别选用一定质量浓度的铜、铁、镍、镉的标准溶液,在一定波长范围内进行波长扫描,分别得到各元素的发射光谱图。根据谱图分析,分别选择 324.8、344.1、352.5 和 228.8 nm 测定铜、铁、镍、镉的最佳分析谱线。

2.2 试验条件的选择

2.2.1 微波前向功率对发射强度的影响 试验中可观察到微波前向功率明显影响等离子体的形状和发射强度,功率太小时,等离子体小而不稳定,微波前向功率增加时,等离子体稳定,形成较大、较长的等离子体。由实验可知,发射强度随着微波前向功率的增加而增强。原因是随着功率的增加,微波能量增加,等离子体的激发温度升高而导致等离子体焰体积增加,稳定性变好,对样品的离解能力(原子化)及激发能力增强。实验综合考虑仪器性能和具体测定要求,选择 80 W 为测定的微波前向功率。

2.2.2 载气流量对发射强度的影响 由图 1 可知,发射强度最初随载气流量的增加而急剧增加,当流量达到一定值时发射强度达到最大值,进一步增加载气流量发射强度则逐渐减小。这是由于载气流量对进样量、雾化效率、稀释因子等方面起重要作用,当载气流量过小时,雾化效果不好,样品的雾滴颗粒较大,等离子体的能耗也就相应变大,所以信号强度小。载气流量增大时,有利于中央通道的形成且延长了样品在中央的距离,因而发射强度增加,但过大时,一方面对等离子体有冷却作用,使其温度降低,不利于样品激发;另一方面对样品的稀释作用增大,且缩短了样品在等离子体中的停留时间,使信号减弱。所以载气流量过低过高都会使发射强度降低,其间有一最佳区域,发射强度最大,本实验中载气流量分别选择 1080.8、1430.2、1663.0 和 1779.5 mL·min⁻¹作为测定铜、铁、镍、镉的载气流量。

2.2.3 工作气流量对发射强度的影响 工作气流量的影响总趋势与载气影响类似(图 2),而且工作气流量由低到高时,等离子体焰由小变大^[4],所以根据等离子体的稳定性和信号强度大小,本实验选 344.6、430.2、772.7 和 515.9 min⁻¹为铜、铁、镍、镉

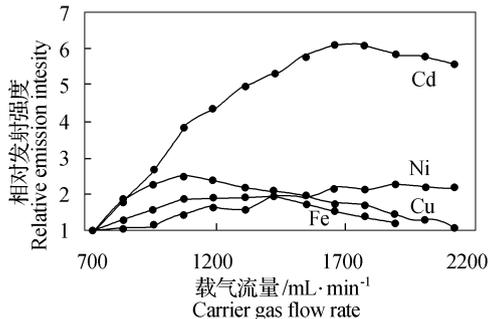


图 1 载气流量对发射强度的影响

Fig. 1 Effect of carrier gas flow rate on emission intensity

的最佳工作气流量。

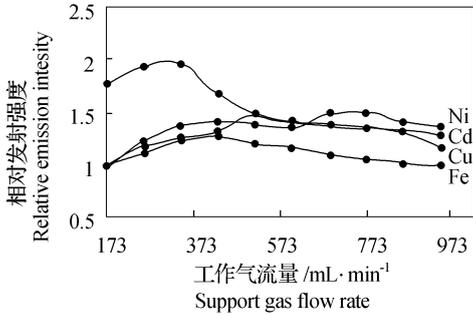


图2 工作气流量对发射强度的影响

Fig.2 Effect of support gas flow rate on emission intensity

2.2.4 氧屏蔽气压力对发射强度的影响 无氧屏蔽时, Ar - MPT 放电区域内很容易渗入大气组分, 其中 N_2 会在热的等离子体中与其它渗入组分发生反应形成一系列与氮有关的分子组分, 它们被激发后将产生丰富的分子带。这些分子组分的带状发射广泛分布在 200 ~ 600 nm 区域内, 而且发射都较强, 因而产生严重的背景光谱干扰。在引入氧屏蔽气后, 有效地防止了空气中 N_2 向等离子体的扩散, 背景将大大简化和降低^[5]。由图 3 可知, 氧屏蔽气压力在一定范围内, 发射信号趋于稳定, 为此, 选择 0.14 MPa、0.18 MPa、0.20 MPa 为测定铜、镍、镉的氧屏蔽气压力, 而引入氧屏蔽后铁的发射强度几乎没有变化, 因此在不影响测定准确性和灵敏度, 的情况下, 测定铁时不使用氧屏蔽气压力。

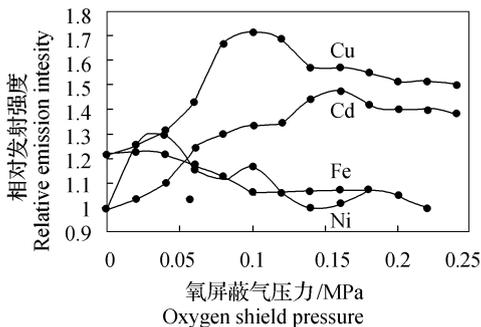


图3 氧屏蔽气压力对发射强度的影响

Fig.3 Effect of oxygen shield pressure on emission intensity

2.2.5 酸度的影响 考察了 $HClO_4$ 和 HNO_3 作为试液介质时对各元素发射强度的影响, 发现 HNO_3 对发射强度的影响不大, 而 $HClO_4$ 对发射强度的影响较大。 $HClO_4$ 对不同元素的影响不同, 总体上, 随其浓度的增加, 发射强度先减小, 再趋于稳定。对于铜元素, 酸体积分数大于 1% 时发射强度趋于稳定; 对于铁元素, 酸体积分数大于 2% 时发射强度趋于

稳定; 对于镍元素, 酸体积分数大于 2.5% 时发射强度趋于稳定; 对于镉元素, 酸体积分数大于 0.5% 时发射强度趋于稳定。所以常规消解时选择体积分数 2.5% $HClO_4$ 作为溶液介质。

2.3 元素的检出限、线性范围和方法的精密度

在选定的最佳试验条件下, 测定了各元素的检出限和精密度, 分别对各金属溶液进行平行测定 11 次, 得到铜、铁、镍、镉的检出限分别为 8.28、18.96、2.77 和 3.19 $ng \cdot mL^{-1}$, RSD 分别为 1.46%、3.65%、2.30%、1.62%, 并且测得他们的线性范围分别为 0.04 ~ 50 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 、0.1 ~ 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 、0.01 ~ 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 、0.02 ~ 50 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 。

2.4 共存离子对元素发射强度的干扰

考察了共存元素对发射强度的影响。以大豆为例, 在最佳试验条件下, 铜的浓度为 1.0 $\mu g/mL$ 时, 含 50 倍以下的 Na、K、Mg、Ca, 20 倍以下的 Ni、Fe, 3 倍以下的 Zn, 均不干扰铜的测定; 铁的浓度为 1.0 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 时, 15 ~ 50 倍的 K、Na、Mg, 0 ~ 15、15 ~ 50 倍的 Ca、Zn, 0 ~ 50 倍 Ni、Cu 均不干扰铁的测定; 镍的浓度为 1.0 $\mu g/mL$ 时, 0 ~ 50 倍的 Zn、Cu、K、Na, 0 ~ 20 倍的 Ca, 0 ~ 10 倍、15 ~ 50 倍的 Pb, 0 ~ 5 倍、20 ~ 50 倍的 Mg, 0 ~ 5 倍、15 ~ 50 倍的 Fe 均不干扰镍的测定; 镉的浓度为 1.0 $\mu g/mL$ 时, 0 ~ 100 倍的 Mg, 10 ~ 100 倍的 Cu, 20 ~ 50 倍的 Pb, 20 ~ 100 倍的 Mn 和 Cr, 30 ~ 90 倍的 Fe, 30 ~ 200 倍的 Ni, 30 ~ 70 倍、100 ~ 200 倍的 Ca, 5 ~ 20 倍、30 ~ 80 倍的 Zn 均不干扰 Cd 的测定。

2.5 微波消解条件考察

对微波消解豆制品的样品用量、微波消解酸种类和酸用量、微波消解程序(包括消解功率、消解压力、温度、消解的升温时间和恒温时间)考察。以测定大豆中的铁含量为实验指标, 用正交试验设计方法选择微波消解的最佳条件。先考察升温时间(A)、恒温时间(B)、压力(C)对铁含量测定的影响。选定每个因素的二个不同的水平, 考虑交互作用, 安排三因素二水平 $L_8(2^7)$ 的正交实验。因素水平见表 1, 正交试验结果见表 2。微波消解采用二步消解程序。

表1 因素水平

Table 1 The factor and level

水平 Level	步骤 Procedure	因素 factor		
		A 升温时间/(min) Rise time	B 恒温时间/(min) Hold time	C 压力/(MPa) Pressure

1	No.1	10	10	0.17
	No.2	15	15	0.21
2	No.1	5	5	0.21
	No.2	10	10	0.24

表2 正交实验方案及结果

Table 2 The rhombic design and the determining result

编号 No.	A	B	A×B	C	A×C	B×C	$Y_i/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平方 Square
1	1	1	1	1	1	1	123.30	15202.89
2	1	1	1	2	2	2	119.35	14244.42
3	1	2	2	1	1	2	120.23	14455.25
4	1	2	2	2	2	1	119.51	14282.64
5	2	1	2	1	2	1	122.50	15006.25
6	2	1	2	2	1	2	119.34	14242.04
7	2	2	1	1	2	2	123.15	14496.16
8	2	2	1	2	1	1	120.40	13985.43
K_1	482.39	484.49	486.20	489.18	483.27	485.54	967.78	117095.57
K_2	485.39	483.29	481.58	478.60	484.51	482.24		
R	1.5	0.6	2.31	5.29	0.62	1.65		

由表2中的R值可以看出,影响因素主次为C,A×B,B×C,A,A×C和B,从结果直观分析,较佳试验组

合为 $A_2B_1C_1$ 。 $A_1B_1C_2$ 也可能是较好的水平搭配,用上述试验条件再做两次实验。结果表明样品中铁元素的含量相差不大,故选择条件较容易达到的 $A_2B_1C_1$ 。由于A×C和B的离差平方相对很小,这两项的作用很不显著。为了提高检验的效果,把 $Q_{A\times C}$ 和 Q_B 并入 Q_E ,并取 Q_E 的自由度为3项自由度之和,得到表3。给定 $\alpha=5\%$,查表得 $F_{0.05(1,3)}=10.13$ 。易见 $F_A<10.13$, $F_{A\times B}<10.13$, $F_C>10.13$, $F_{B\times C}<10.13$,所以压力对消解效果有显著影响。

表3 铁的方差分析

Table 3 The analysis of variance for iron

来源 Source	离差 Deviation	自由度 DF	均方离差 Mean square deviation	F值 F value
A	1.12	1	1.12	2
A×B	2.66	1	2.66	4.75
C	13.99	1	13.99	24.98
B×C	1.36	1	1.36	2.43
误差 Error	1.67	3	0.56	
总和 Total	20.8	7		

然后固定微波消解压力、升温时间和恒温时间,以微波功率(A)、温度(B)和浓硝酸用量(C)为因素,再进行三因素二水平 $L_8(2^7)$ 的正交试验设计。结果显示微波功率为200W,温度第一步为100℃,第二步为120℃,浓硝酸用量为4mL是消解效果最好。通过以上实验,最终得到最佳微波消解条件,见表4。

表4 微波消解样品最佳程序

Table 4 The optimum program for microwave digestion of samples

步骤 Procedure	微波功率(W) Microwave power	升温时间(min) Rise time	压力(MPa) Pressure	温度(℃) Temperature	恒温时间(min) Hold time	浓硝酸用量(mL) Concentrated nitric acid
No.1	200	5	0.17	100	10	4
No.2	200	10	0.21	120	15	

2.6 微波消解与常规消解方法的比较

考察了常规消解方法,所需时间为3~4h,且需隔夜处理,酸用量为5mL硝酸和1.5mL高氯酸,且有酸雾污染,由此可见,微波消解样品减少了溶样时间,减少对实验室工作人员的损害,大为降低了劳动强度,提高了工作效率,较常规消解具有更大的优越

性。

2.7 样品测定

由于样品中金属元素的基体干扰,本实验采用标准加入法测定样品,较好的克服了基体干扰效应。按1.2处理样品,按1.3进行测定,测定结果列于表5。

表5 豆制品中金属元素含量的测定结果($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 5 The determining result of metal elements in soybean products

元素 Element	大豆 Soybean	豆腐 Tofu	干豆腐 Dried tofu	豆腐皮 Tofu peel	豆腐泡 Tofu vesicle	豆腐干 Dried bean curd	豆浆 Soybean milk	腐竹 Fu zhu	素鸡 Vegetarian Chicken
Cu	13.46	1.05	4.92	9.73	2.53	4.15	1.64	10.24	5.43
Fe	119.26	105.61	106.13	67.13	85.44	104.92	4.72	131.26	72.46
Ni	39.75	39.59	38.59	41.19	41.66	42.33	0.56	40.69	40.89
Cd	14.11	-	0.59	-	-	-	-	0.85	17.18

注：“-”为未检出

Note:“-”Didn't determine out

参 考 文 献

- [1] 刘彦明,王辉,刘彦富. 原子吸收光谱法测定大豆及其制品中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11): 1454 - 1457.
- [2] 张玉芝. 微量元素与健康研究[J]. 光谱实验室,2001,18(4): 73 - 74.

- [3] 彭珊珊,张霖霖,赵淑华. 微波等离子体炬发射光谱法测定锌的研究[J]. 光谱实验室,2002,19(1): 111 - 112.
- [4] 王雷,李丽华,张金生. MPT - AES 法测定合金钢中铜锰钼[J]. 石油化工高等学校学报,2005,18(2):22 - 24.
- [5] 张金生,李丽华,金钦汉. 微波消解微波等离子体炬原子发射光谱法测定合金钢中的铜、锰、钼[J]. 分析试验室,2004,23(7): 31 - 33.

(上接 234 页)

参 考 文 献

- [1] 毛峻琴,宓鹤鸣. 大豆异黄酮的研究进展[J]. 中草药,2000,31(1):61 - 64.
- [2] Wu Q L, Wang M F, Simon J E. Analytical methods to determine phytoestrogenic compounds[J]. Journal of Chromatography B, 2004(812): 325 - 355.
- [3] 王松,丁立,周荣琪. HPLC 法测定豆粕中大豆异黄酮的含量[J]. 化工进展,2005,24(2):196 - 199.
- [4] 杨晓文. 大豆异黄酮测定方法的研究概况[J]. 中国油脂,2006,31(1):60 - 62.
- [5] 孙君明,丁安林,东惠茹. 高效液相色谱(HPLC)技术检测大豆异黄酮含量[J]. 大豆科学,2000,19(1):15 - 20.
- [6] 邓廷倬,何金兰. 高效毛细管电泳[M]. 北京:科学出版社,

1996:67 - 72.

- [7] Aussenac T, Lacombe S, Dayde J. Quantification of isoflavones by capillary zone electrophoresis in soybean seeds; effects of variety and environment[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 1998,68(suppl): 1480S - 5S.
- [8] 吴同,梁明. 毛细管电泳分离四种大豆异黄酮类化合物[J]. 宜宾学院学报,2003,3:82 - 84.
- [9] Peng Y Y, Chu Q C, Liu F H, et al. Determination of isoflavones in soy products by capillary electrophoresis with electrochemical detection[J]. Food Chemistry,2004(87): 135 - 139.
- [10] Wang C Y, Huang H Y, Kuo K L. Analysis of puerariae radix and its medicinal preparations by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A,1998,802(1): 225 - 231.
- [11] Peng Y Y, Ye J N. Determination of isoflavones in red clover by capillary electrophoresis with electrochemical detection[J]. Fito-terapia,2006(77): 171 - 178.