

食用橄榄油中重金属元素的质谱分析

张萍¹, 谢华林², 朱乾华², 聂西度¹

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南衡阳 421002)

(2. 长江师范学院化学化工学院, 重庆涪陵 408100)

摘要: 建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法直接测定橄榄油中 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 等 6 种重金属元素的分析方法。样品经正丙醇+二甲苯 (70:30, V/V) 有机溶剂稀释后直接进入 ICP-MS 进行分析, 有机样品可以长时间保持稳定以满足多元素的测定要求, 在等离子气中引入少量氧气, 以防止样品溶液中的高碳在质谱采样锥锥孔沉积导致分析元素的灵敏度降低。应用碰撞/反应池技术校正了多原子离子对待测元素产生的质谱干扰, 采用 Rh 为内标元素校正了质谱分析中的基体效应, 6 种重金属元素的检出限在 17.58~53.81 ng/L 之间, 加标回收率在 94.00~107.00% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.33~2.80%。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 橄榄油; 重金属元素; 正丙醇+二甲苯; 碰撞/反应池

文章编号: 1673-9078(2014)3-206-209

Determination of Heavy Metal Elements in Edible Olive Oil by ICP-MS

ZHANG Ping¹, XIE Hua-lin², ZHU Qian-hua², NIE Xi-du¹

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

Abstract: This paper established a simple method for the determination of Cr, Ni, As, Cd, Hg and Pb in olive oil by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The olive oil was diluted with n-propanol/xylene (70:30, V/V), then the above six heavy metal elements in the sample were analyzed directly by ICP-MS. Organic sample could keep stable in n-propanol/xylene solution for a long time in order to satisfy the multi-element determination requirement. A small amount of oxygen added into the argon gas line to prevent the deposition of carbon on the sampling cone, which might lead to the clogging of the orifice and a reduction in sensitivity. The use of octopole reaction system (ORS) eliminated the interference of polyatomic ions dramatically. The matrix effects and the instrument drift commendably calibrated with Rh as internal standard element. Under the optimal conditions, the detection limits for six heavy metal elements were in the range of 17.58~53.81 ng/L. In addition, the recoveries of standard addition were from 94.00% to 107.00% and the RSD were 1.33~2.80%.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; olive oil; heavy metal elements; n-propanol/xylene; octopole reaction system

橄榄油是一种常用的食用油, 是从木犀科油橄榄果提取得到的脂肪脂, 富含丰富的油酸、亚油酸、亚麻酸维生素及抗氧化物等, 是补充人体热量的必要食物, 被认为是迄今所发现的油脂中最适合人体营养的植物油。橄榄油种类繁多, 为确保其食用安全性, 必须对橄榄油的各项理化指标进行分析检测, 由于重金属元素对人体产生严重的毒理效应, 橄榄油中重金属元素的含量是食品卫生监督中重点监控指标。

橄榄油中微量元素的种类和含量受橄榄树的种

类、生产环境和生产加工工艺等因素的影响较大, 研究橄榄油中微量元素的组成和含量有助于人们正确了解其营养价值及其食用安全性。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, 要进行橄榄油中的无机元素的分析先要进行样品的预处理, 常采用灰化法或湿化法破坏有机物, 将无机元素释放出来进行测定, 以不丢失待测元素为原则, 因此, 密闭微波消解法成为了食品分析中最常见、最有效的样品处理方法^[1-3]。但与简单的样品稀释法相比, 密闭微波消解法仍然存在样品处理复杂繁琐、样品转移次数过多易带入空白等不利因素。采用样品稀释后直接进样进行分析所面临的主要难题是稀释溶剂的选择, 橄榄油不溶于水, 须采用有机溶剂进行稀释, 但有机溶剂含碳高, 在无机质谱分析过程中稳定性差, 难以满足多种元素长时间进样分析的要求。橄榄油中无机元素的分析方法主要有原子吸收法 (AAS)^[4-6]、电感耦合等离

收稿日期: 2013-10-05

基金项目: 国家自然科学基金 (21075138); 重庆市自然科学基金 (cstc2013jcyjA10088); 湖南省科技计划项目 (2013FJ3093); 重庆市教委科学技术研究重点项目 (KJ131323); 湖南省重点学科建设项目资助

作者简介: 张萍, 女, 博士, 副教授, 主要从事质谱分析方法的研究与应用

通讯作者: 谢华林, 男, 博士后, 教授, 主要从事分析化学计量学和材料化学的研究与应用

子体发射光谱法 (ICP-OES)^[7-9]和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[10-11]。本文采用了混合有机溶剂正丙醇+二甲苯 (70:30, V/V) 将橄榄油稀释后直接进样, 利用带八极杆碰撞/反应池 (ORS) 技术的 ICP-MS 法快速准确测定了其中的 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 等 6 种重金属元素。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

混合标准溶液: 将 1000 µg/mL 的 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 单元素标准溶液 (购自国家标准物质中心) 用 2%硝酸/高纯水 (V/V) 为介质稀释而成。

有机内标溶液: 1.0 µg/mL, 由 1000 mg/L 的 Rh 单元素储备溶液 (购自国家标准物质中心) 用 2% HNO₃/ (丙醇+二甲苯, 70:30) (V/V) 溶液配制而成。

有机调谐液: 将 Agilent 调谐液用 2% HNO₃/ (丙醇+二甲苯, 70:30) (V/V) 溶液稀释 10 倍。

硝酸、正丙醇、二甲苯均为优级纯, 实验用水为电阻率≥18.2 MΩ·cm 超纯水, 所有器皿均用 20% HNO₃ (V/V) 浸泡过夜, 用超纯水冲洗 5 次, 备用。

1.2 仪器和设备

美国 Agilent 公司 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪, 采用调谐液优化后仪器工作条件为: 功率 1550 W, 等离子气流量 14.5 L/min, 辅助气流速 0.95 L/min, 氦气流量 5.0 mL/min, 氧气流速 (氦气中混入 20%) 0.2 mL/min, 采样深度 8.5 mm, 重复采样 3 次, 分析同位素 ⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁷⁵As、¹¹¹Cd、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb。

美国 Millipore 公司 Milli-Q 超纯水机。

1.3 实验方法

称取约 0.5 g 橄榄油样品于 50 mL 容量瓶中, 加入丙醇+二甲苯 (70:30, V/V) 稀释, 并在线加入 1.0 µg/mL 的 Rh 内标溶液, 最后用 2% HNO₃/ (丙醇+二甲苯, 70:30) (V/V) 溶液定容后直接上机测定, 同

时做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 质谱分析信号的稳定性

橄榄油富含大量有机化合物, 采用有机溶剂稀释样品直接进样, 稀释液中有机化合物的浓度进一步加大, 在样品分析过程中高浓度的碳容易沉积在质谱样品锥, 导致锥口内径变小, 严重时会导致堵塞锥口, 直接影响待测离子运输速率, 降低离子化效率, 待测元素分析信号灵敏度受损严重。实验通过在等离子气中混入 20%的氧气, 在质谱分析过程中将样品中的有机碳与氧气燃烧, 从而消除高碳在质谱锥锥口的沉积。鉴于有机溶剂稀释液和待测样品所存在的粘度差异, 通过引入内标元素 Rh 进行补偿。

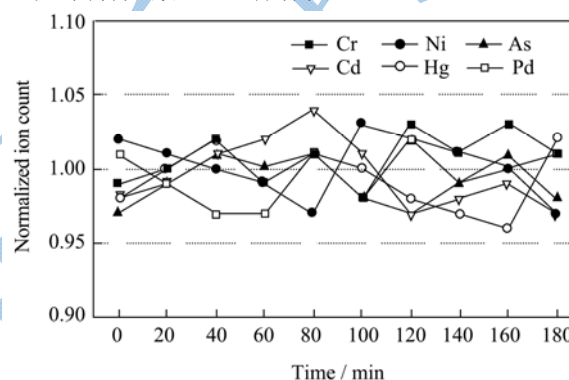


图1 样品溶液中 6 个待测元素 180 分钟内的稳定性情况
Fig.1 180 minutes stability plot for six elements in sample solution

考察了内标元素 Rh 对 6 个待测元素信号的校正情况, 在样品有机稀释溶液中加入 1.0 µg/mL 的 Rh 有机内标元素, 比较了 1.0 µg/L 的混合标准元素 180 分钟内质谱信号的稳定情况, 每 20 min 测一次, 测定结果见图 1。所有待测元素 180 分钟内的归一化计数值均在 0.95~1.05 范围之内, 说明在 180 min 内样品有机稀释溶液中 6 个待测元素的质谱分析信号稳定。

2.2 质谱干扰及校正

表 1 不同模式下各待测元素的背景等效浓度 (BEC)

Table 1 Comparison of background equivalent concentration in different modes (ng/L)

Elements	Normal mode	He mode	H ₂ mode	Element	Normal mode	He mode	H ₂ mode
Cr	2379.52	45.30	86.26	Cd	26.97	31.43	62.71
Ni	6381.16	29.72	90.51	Hg	21.85	37.05	55.22
As	3057.53	36.88	77.32	Pb	23.60	40.57	96.33

橄榄油的主要基质元素为 C、Ca、P、K、Na、S、Cl, 在质谱分析中易形成多种干扰。主要表现为在 Normal 模式下, 多原子离子 ⁴⁰Ar¹²C、¹⁹F¹⁶O₂H、

³⁵Cl¹⁶O¹H、³⁶Ar¹⁶O、³⁸Ar¹⁴N 对 ⁵²Cr, ²⁸Si¹⁶O₂、²⁷Al¹⁶O₂H、²³Na³⁶ArH、²³Na³⁷Cl、⁴⁴Ca¹⁶O 对 ⁶⁰Ni, ⁴⁰Ar³⁵Cl、³⁶Ar³⁹K、³⁶Ar³⁸Ar¹H、⁵⁹Co¹⁶O、⁴³Ca¹⁶O₂ 对 ⁷⁵As 存在严重干扰。

采用高分辨 (HR) ICP-MS 法可以有效校正质谱干扰, 但 HR-ICP-MS 仪器设备昂贵、操作复杂, 使用高分辨率可以增大各离子碎片的分离能力, 但同时也会導致被测元素分析信号的灵敏度受损^[12-14]。本实验采用八极杆碰撞/反应池 (ORS) 技术校正干扰, 通过比较 6 个待测元素在 Normal 模式、He 碰撞和 H₂ 反应两种模式下的背景等效浓度 (BEC) 值的变化情况, 确定了元素 Cr、Ni、As 采用氦碰撞模式, 其余 3 个元素采用 Normal 模式进行分析。

2.3 标准曲线与检出限

本实验采用橄榄油加 2% HNO₃/ (丙醇+二甲苯, 70:30) (V/V) 溶液为本底, 用多元素混合标准溶液配制 0.0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg/L 的系列标准溶液, 加入有机内标溶液, 建立标准曲线 (见表 2)。各元素在 0~20.0 μg/L 范围内线性关系良好, 线性相关系数均不低于 0.9999。

表 2 标准曲线相关参数及检出限

Elements	Standard curve equation	Linear correlation coefficient(r)	Detection limits/(ng/L)
Cr	$y=2.825 \times 10^{-3}x+6.236 \times 10^{-5}$	0.9999	28.32
Ni	$y=1.123 \times 10^{-3}x-3.810 \times 10^{-3}$	0.9999	39.15
As	$y=5.162 \times 10^{-3}x-2.171 \times 10^{-4}$	1.0000	30.63
Cd	$y=1.386 \times 10^{-2}x+7.293 \times 10^{-5}$	0.9999	17.58
Hg	$y=6.220 \times 10^{-3}x+2.051 \times 10^{-3}$	1.0000	53.81
Pb	$y=1.569 \times 10^{-3}x-4.267 \times 10^{-4}$	1.0000	21.89

在优化的实验条件下, 用样品空白溶液上机重复测定 11 次, 计算标准偏差, 其测量结果标准偏差 3 倍所计算的浓度值即为检出限, 待测元素的检出限见表 2。各待测元素的检出限在 17.58~53.81 ng/L 之间, 完全能满足橄榄油 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 等重金属元素分析要求。

2.4 方法准确度和精密度

用加标回收考察了方法的准确度的精密度。按上述实验条件和操作步骤, 对一个橄榄油样品重复测定 11 次, 进行加标回收, 计算样品的加标回收率和相对标准偏差 (RSD), 结果如表 3 所示, 各待测元素的加标回收率为 94.00~107.00%, RSD 为 1.33~2.80%, 方法具有良好的准确度和精密度。

2.5 样品分析

按本文所建立的方法对购自大型超市的 5 个食用初榨橄榄油样品 (样品 A、B、C、D、E) 进行分析,

每个样品重复测定 11 次, 分析结果见表 4。不同橄榄油样品中重金属元素差异很大, 所有样品中重金属的含量极低, 食用安全。

表 3 准确度与精密度

Table 3 Accuracy and precision of the method

Elements	Found / (μg/g)	Added / (μg/g)	Total found / (μg/g)	Recovery / %	RSD / %
Cr	1.02	1.00	1.96	94.00	2.51
Ni	0.75	1.00	1.78	103.00	1.33
As	0.84	1.00	1.91	107.00	1.96
Cd	0.65	1.00	1.62	97.00	2.80
Hg	0.36	1.00	1.39	103.00	1.85
Pb	0.67	1.00	1.61	94.00	2.32

表 4 样品分析结果 (μg/g)

Table 4 Sample analysis results

Elements	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
Cr	1.02	2.89	1.41	2.23	1.15
Ni	0.75	0.13	0.22	0.15	0.29
As	0.84	0.51	1.60	0.26	0.61
Cd	0.65	0.32	0.25	0.18	0.83
Hg	0.36	0.63	0.84	0.50	0.77
Pb	0.67	0.35	0.58	0.74	0.16

3 结论

建立了 ICP-MS 法测定橄榄油中重金属元素的分析方法。橄榄油样品用丙醇+二甲苯混合有机溶剂简单稀释后即可进行分析。通过比较了不同测定模式对待测元素 BEC 的影响情况, 采用内标元素 Rh 校正了质谱分析过程中由于有机基体所产生的基体效应和信号漂移, 各待测元素的检出限为 17.58~53.81 ng/L, 加标回收率在 94.00~107.00% 之间, RSD 在 1.33~2.80% 之间, 为橄榄油中重金属元素的分析提供了一种非常简单、快速、准确的分析方法。

参考文献

- [1] Khan N, Jeong I S, Hwang I M, et al. Method validation for simultaneous determination of chromium, molybdenum and selenium in infant formulas by ICP-OES and ICP-MS [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3566-3570
- [2] 许秀兰.微波消解 ICP-MS 法同时测定羊栖菜中 13 种元素及其食用风险评估[J].现代食品科技,2013,29(3):636-639
XU X L. Determination of thirteen elements in sargassum fusiforme by microwave digestion and ICP-MS and its health risk assessment [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(3): 636-639

- [3] 洪波,王冬武,伍远安,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定背瘤丽蚌和鳙鱼体内 8 种微量元素[J].现代食品科技,2013,29(5):1163-1165
HONG B, WANG D W, WU Y A, et al. ICP-MS determination of 8 kinds of trace element in mussel and bighead tissue [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(5): 1163-1165
- [4] Mendil D, Uluozlu O D, Tuzen M, et al. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 724-728
- [5] Luana S, Nunes L S, Barbosa J T P, 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 Chemistry, 2011, 127(2): 780-783
- [6] Lepri F G, Chaves E S, Vieira M A, et al. Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques-A Review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2011, 46(3): 175-206
- [7] Cindric I J, Zeiner M, Steffan I, et al. Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS [J]. Microchemical Journal, 2007, 85(1): 136-139
- [8] Chaves E S, de Loos-Vollebregt M T C, Curtius A J, et al. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(9-10): 733-739
- [9] Zeiner M, Steffan I, Cindric I J, et al. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization [J]. Microchemical Journal, 2005, 81(2): 171-176
- [10] Martinez E J L, Barrales P O, de Cordova M L F, et al. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain [J]. Food Chemistry, 2011, 127(3): 1257-1262
- [11] Jimenez M S, Velarte R, Castillo J R. On-line emulsions of olive oil samples and ICP-MS multi-elemental determination [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(9): 1154-1162
- [12] Craddock P R, Rouxel O J, Ball L A, et al. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS [J]. Chemical Geology, 2008, 253(3-4): 102-113
- [13] Simpson L, Hearn R, Merson S, et al. A comparison of double-focusing sector field ICP-MS, ICP-OES and octopole collision cell ICP-MS for the high-accuracy determination of calcium in human serum [J]. Talanta, 2005, 65(4): 900-906
- [14] Yenisooy-Karakas S, Gaga E O, Cankur O, et al. Uncertainty of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based aerosol measurements [J]. Talanta, 2009, 79(5): 1298-1305

欢迎订阅 EI 收录期刊、中文核心期刊

《现代食品科技》

邮发代号：46-349 刊号：ISSN 1673-9078/CN 44-1620

每期定价 15 元，全年 12 期仅 180 元。欢迎食品及相关行业的机构和科学工作者到各地邮局订阅，并踊跃投稿或建立广告宣传和产学研合作关系。

地址：广州五山华南理工大学轻工与食品学院麟鸿楼 508，邮编：510640

电话：020-87113352

E-mail: xdspkj@126.com

投稿系统: www.xdspkj.cn