

电感耦合等离子体质谱法测定黑果枸杞中的微量元素

何艳¹, 燕娜², 赵生国^{1,2*}

(1. 西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州 730070; 2. 甘肃出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心, 兰州 730010)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定黑果枸杞中镓、锗、锡、铊等元素的分析检测方法。**方法** 黑果枸杞样品经微波消解处理后用电感耦合等离子体质谱法直接分析, 在消解之前加入标准混合溶液进行加标实验计算黑果枸杞中镓、锗、锡、铊的回收率。采用内标元素 In 和 Bi 消除信号漂移和基体干扰。**结果** 黑果枸杞中的镓、锗、锡、铊的检出限分别为 0.006、0.002、0.003、0.0002 mg/kg, 加标回收率在 105.5%~118.5% 之间, 相对标准偏差 0.2%~5.5%之间。在镓、锗、锡、铊四种微量元素的含量上, 黑果枸杞要明显比红枸杞高 3~5 倍。**结论** 此方法操作简便高效、灵敏度高、准确可靠、适合黑果枸杞中镓、锗、锡、铊四种微量元素的同时测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 微波消解; 黑果枸杞; 微量元素

Determination of trace elements in *Lycium ruthenicum* Murr by inductively coupled plasma mass spectrometry

HE Yan¹, YAN Na², ZHAO Sheng-Guo^{1,2*}

(1. College of Geography and Environment Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. Inspection and Quarantine Technology Center, Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Lanzhou 730010, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of four elements (Ga, Ge, Sb, Tl) in *Lycium ruthenicum* Murr by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The elements of Ga, Ge, Sb, Tl of *Lycium ruthenicum* Murr were directly determined by ICP-MS after microwave digestion. Standard mixed solution were added for the standard addition experiment and the recovery rates of Ga, Ge, Sb, Tl in *Lycium ruthenicum* Murr before digestion were calculated. Internal standard elements of indium (In) and bismuth (Bi) were used to correct signal drifting and matrix interference. **Results** The detection limit of Ga, Ge, Sb, Tl in *Lycium ruthenicum* Murr were 0.006, 0.002, 0.003, and 0.0002 mg/kg, respectively, the recovery rates was 105.5%~118.5%, and the relative standard deviation was 0.2%~5.5%. The content of four trace elements (Ga, Ge, Sb, Tl) in *Lycium ruthenicum* Murr was 3~5 times higher than berry-red medlar. **Conclusion** The method is simple and efficient, sensitive, accurate and reliable, and it is suitable for the simultaneous determination of four trace elements of Ga, Ge, Sb, Tl in *Lycium ruthenicum* Murr.

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2015IK047、2013IK001)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of General Administration of Quality Supervision and Quarantine of the People's Republic of China (2015IK047, 2013IK001)

*通讯作者: 赵生国, 高级工程师, 主要研究方向为化矿金分析及食品、环境样品中有毒有害元素分析。E-mail: ciqzsg@163.com

*Corresponding author: ZHAO Sheng-Guo, Senior Engineer, College of Geography and Environment Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China E-mail: ciqzsg@163.com

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion; *Lycium ruthenicum* Murr; trace elements

1 引言

黑枸杞, 为茄科, 枝条坚硬, 叶小肉质, 浆果球形, 皮薄, 皮熟后呈紫黑色, 果实含丰富的紫红色素^[1]。黑枸杞中含有较为丰富的花青素, 为西北干旱地区多年生的灌木野生植物^[2], 一般生长在海拔高、光照强、环境较为恶劣的地方, 拥有极强的生命力。

黑果枸杞中含丰富的微量元素, 具有作为药用植物资源开发的物质潜力^[3]。其中微量元素对人体生理功能有特殊作用, 在人体内的含量将直接影响到人体的健康^[4]。目前对于微量元素的测定主要有原子发射光谱法^[5,6]、石墨炉原子吸收法^[7,8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9,10]和电感耦合等离子体质谱法^[11,12]。

之前的报道中, 利用原子吸收法^[13,14]以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[15]对黑果枸杞中的元素作了分析, 其中原子吸收法^[14]采用湿法消解的前处理方式利用原子吸收分光光度计对 Fe、Ca、K、Na、Mg、Zn、Mn 等 13 种元素做了分析, 但是原子吸收法每次只能分析 1 种元素, 检测周期长; ICP-MS 法已广泛应用于食品中 K、Na、Mg、Ca、Fe、Ni、Cu、Se、Pb 等元素的检测, 可多元素同时分析, 具有灵敏度高、精密度好、动态测定线性范围宽、干扰小、检测限低等优点。李莉^[15]利用 ICP-MS 对野生黑枸杞中 Pb、As、Hg、Cd、Cr、Cu、Mn、Zn、Co、Ni

等 15 种元素做了全面分析, 但该文献中无实验细节的详细讨论。且黑果枸杞中的镓、锗、锡、铊、硒、锡等元素的测定还未有过报道。为了更全面准确地分析黑果枸杞中的微量元素, 有助于黑果枸杞的全面开发利用, 本文建立了 ICP-MS 测定黑果枸杞中的镓、锗、锡、铊等元素的分析方法。

2 材料与方法

2.1 试剂与材料

标准溶液: 镓、锗、铊、铋、铟标准储备溶液 1000 μg/mL, 国家标准物质研究中心提供; 质谱调谐液(美国 PerkinElmer 公司); 超纯水(电阻率 18.0 ΩM·cm); 硝酸(高纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 双氧水(优级纯, 天津市政成化学制品有限公司); 高纯氩气(纯度不低于 99.99%); 黑果枸杞与红枸杞: 粉碎后备用。

2.2 仪器与条件

电感耦合等离子体质谱仪(ELAN DRC-e, 美国 Perkin Elmer 公司), 仪器工作参数见表 1; 微波消解系统 MARSX(美国 CEM 公司); MILLI-Q Academic 超纯水系统(法国密理博有限公司);

用调谐液优化 ICP-MS 仪器参数, 以灵敏度、氧化物和双电荷产率为考察指标, 优化 ICP-MS 工作参数, 优化后的仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数
Table 1 Condition and parameters of ICP-MS

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1100 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	15.0 L/min	扫描次数	20
辅助气(Ar)流量	1.2 L/min	停留时间/通道	10 ms
雾化气(Ar)流量	0.8 L/min	每个质量通道数	3
采样锥(Ni)孔径	1.1 mm	总采集时间	~60 s
截取锥(Ni)孔径	0.9 mm		

2.3 试验方法

准确称取粉碎后的黑果枸杞样品 0.2 ± 0.01 g(精确至 0.0001 g)于处理洁净的聚四氟乙烯微波消解罐中, 加入 3 mL 硝酸浸泡 1 h 左右, 使样品与硝酸充分浸润后, 加入 2 mL 双氧水, 待反应平稳, 置于微波消解系统中, 按设定好的微波消解程序进行消解, 冷却后取出消化液, 用超纯水转移至 25 mL 容量瓶中, 待测。

3 结果与讨论

3.1 称样量

该实验中对黑果枸杞样品分别称取 0.5 g 和 0.2 g 进行试验。实验结果表明, 0.2 g 称样量回收率明显优于 0.5 g 称样量。0.2 g 称样量条件下目标元素回收率在 80%~120%之间, 数据比较稳定, 而 0.5 g 称样量条件下目标元素回收率较低且数据波动较大。原因可能在于称样量大导致最终溶液中总固溶量增大, 而总固溶量的增大使溶液的盐分、黏度、表面张力增大, 引起溶液吸喷速率减少及雾化效率降低, 使参与蒸发、激发的原子和离子数目减少而最终导致元素信号减弱, 从而使得回收率降低^[16]。因此, 在满足称样均匀性及代表性的基础上, 选择 0.2 g 称样量进行后续实验。

3.2 内标元素的选择

内标主要用来校正响应信号的变化, 包括基体效应和仪器的漂移。在实验中发现, 当不使用内标校准时, 连续测定 50 个样品之后, 2 ng/mL 的标准溶液再次回测得到的测定值为 1.6 ng/mL 左右, 但是当加入内标以后, 2 ng/mL 的标准溶液再次回测得到的测定值为 1.9 ng/mL 左右。ICP-MS 中内标的选择以质量数接近较好。本实验中目标分析物的质量数依次为 69、74、121、205。¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 与目标元素质量数接近, 且在实际实验过程中内标信号值波动小于 120%,

因此, 选用 ¹¹⁵In、²⁰⁹Bi(25 μg/L)作为目标元素的内标。本实验中各待测元素的分子离子的干扰情况和内标的选择见表 2。

3.3 消解试剂选择

在本实验微波消解前处理中, 采用了两种消解试剂: 3 mL HNO₃+2 mL H₂O₂ 和 5 mL HNO₃, 实验结果表明: Ga、Sb、Tl 利用两种试剂消解测得的值无显著性差异, 但是加 3 mL HNO₃+2 mL H₂O₂ 的样品处理后, 测得 Ge 元素含量明显比 5 mL HNO₃ 处理测出的值高, 并且回收率和精密度也更好, 说明 3 mL HNO₃+2 mL H₂O₂ 的消解试剂处理的样品消解更充分, 原因可能在于双氧水的存在有助于进一步提高消解试剂的氧化性。因此后续试验中均采用 3 mL HNO₃+2 mL H₂O₂ 消解样品。

3.4 选择合适的质量数及数学校正方程

选择恰当的目标元素检测质量数、设置数学校正方程, 能有效的消除质谱干扰。因此, 本文分别选择质量数为 ⁶⁹Ga、⁷¹Ga 作为 Ga 的测定质量数, ⁷⁴Ge 作为 Ge 的测定质量数, ¹²¹Sb、¹²³Sb 作为 Sb 的测定质量数, ²⁰⁵Tl 作为 Tl 的测定质量数。数学校正方程及潜在干扰离子见表 2, 实验结果表明, ⁶⁹Ga、⁷⁴Ge、¹²¹Sb、²⁰⁵Tl 测出来的信号稳定, 基质干扰小, 质谱的干扰也得到很好地解决。

3.5 方法评价

本实验对方法的线性范围、检出限、精密度进行了考察, 结果见表 3。校准曲线以各元素浓度为横坐标, 各元素计数值与内标计数值的比值为纵坐标绘制; 方法检出限为空白溶液 11 次测量值的标准差的 3 倍; 精密度以在相同的实验条件下 3 平行分析黑果枸杞所得的相对标准偏差表示, 样品检出限是仪器检出限与最终定容体积的乘积除以称样量得出。

表 2 数学校正方程、干扰离子及质量数和内标元素的选择

Table 2 Mathematical correction equation, potential interference, mass number and selection of Internal standard element

微量元素	质量数	数学校正方程	干扰离子	内标元素
Ga	69(丰度最大)		ArP, ClO ₂ , VO, La ⁺⁺ , Ce ⁺⁺ , Ba ⁺⁺	In
Ge	74(丰度最大)	-0.116645*Se 77	Se, ArS, Nd ⁺⁺ , Sm ⁺⁺	In
Sb	121(丰度最大)			In
Tl	205(丰度最大)			Bi

3.6 加标回收率实验

称取9份 0.2 ± 0.01 g样品,然后加入镓、锗、锑、铊标准混合溶液,使得最终溶液中标准混合溶液的浓度为0、2.5、5.0 ng/mL,每组实验做3平行进行加标回收率的实验,以验证检验方法的准确性。加标回收率结果如表4所示,其中Ga、Ge、Sb、Tl的回收率在105.5%~118.5%之间,表明所建立的方法准确、可靠。在实验中,还同时测定了砷(As)、硒(Se)、铬(Cr)和锡(Sn),尽管采用了内标校正、数学校正方程等消除基体及质谱干扰,但是As、Se、Cr的回收率均在150%以上,Sn的回收率

为-88%,由结果可知As、Se、Cr、Sn的质谱干扰仍然很严重,可以推断此类元素的准确测定可能需要利用碰撞反应池或动感反应池等方式消除质谱干扰。

3.7 样品分析

在黑果枸杞微量元素的分析中,添加了红枸杞的对比分析实验,分别使用2种黑枸杞和2种红枸杞,采用3平行样品,统计平均值,测定结果见表5。结果表明:同类枸杞中的Ga、Ge、Sb、Tl的含量相差不大,而黑果枸杞中的Ga、Ge、Sb、Tl的含量是红枸杞的3~5倍左右。

表3 方法评价
Table 3 The evaluation of ICP-MS method

待测元素	线性范围(ng/mL)	相关系数	线性方程	仪器检出限(ng/mL)	样品检出限(mg/kg)	精密度(%)
Ga	0.05~20.00	0.9999	$Y=0.0164X+0.0185$	0.05	0.006	2.4
Ge	0.05~20.00	0.9999	$Y=0.0078X+0.0001$	0.02	0.002	2.7
Sb	0.05~20.00	0.9999	$Y=0.0141X+0.0025$	0.02	0.003	11.7
Tl	0.05~20.00	0.9999	$Y=0.0424X+0.0014$	0.001	0.0002	5.1

表4 加标回收率($n=3$)
Table 4 Recovery test of the method ($n=3$)

元素	样品值($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	测得值($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)	RSD(%)	加标量($\mu\text{g/L}$)	测得值($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)	RSD(%)
Ga	2.36	2.50	5.12	105.5	2.6	5.00	8.02	112.4	5.5
Ge	0.026	2.50	2.76	109.4	1.1	5.00	5.61	111.9	3.1
Sb	0.51	2.50	3.42	115.9	0.2	5.00	6.44	118.5	3.5
Tl	0.051	2.50	2.88	113.3	1.1	5.00	5.85	115.9	2.2

表5 样品中元素含量比对表($n=3$)
Table 5 Comparison of element content in the samples ($n=3$)

元素	黑果枸杞1号(mg/kg)	黑果枸杞2号(mg/kg)	红枸杞1号(mg/kg)	红枸杞2号(mg/kg)
Ga	0.440	0.404	0.146	0.115
Ge	0.014	0.012	0.005	0.004
Sb	0.042	0.023	0.008	0.007
Tl	0.007	0.006	0.002	0.004

4 结 论

本实验采用 3 mL HNO₃+2 mL H₂O₂ 的前处理方式, 使用内标 In 和 Bi 减少信号漂移并消除一定的基体效应, 从而建立了电感耦合等离子体质谱法测定黑果枸杞中多种微量元素的方法, 试验结果表明, 该方法高效灵敏, 具有良好的准确度和精密度, 适用于微量元素镓、锗、铋、铊的快速同时测定。

通过对样品的测定可知, 黑果枸杞中镓、锗、铋、铊的含量均高于红枸杞, 是一种含丰富微量元素的野生植物, 具有很大的药用植物资源开发潜力。

参考文献

- [1] 中国科学院新疆综合考察队和中国科学院植物研究所. 新疆植被及其利用[M]. 北京: 科学出版社, 1978.
Chinese academy of sciences Xinjiang comprehensive team and the Chinese academy of sciences institute of botany. Vegetation and its utilization in Xinjiang [M]. Beijing: Science Press, 1978.
- [2] 甘青梅, 骆桂法, 李普衍, 等. 藏药黑果枸杞开发利用的研究[J]. 青海科技, 1997, 4(1): 17-19
Gan QM, Luo GF, Li PY, *et al.* The techniques of breeding and fry rearing of *Carassius Auratus* Cuvieri 1.ETS [J]. Qinghai Sci Technol, 1997, 4(1): 17-19.
- [3] 李进, 翟伟甯, 张素军, 等. 黑果枸杞色素的抗氧化活性研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 31(14): 1179-1183.
Li J, Zhai WJ, Zhang SJ, *et al.* Study on pigment of *Lycium Ruthenicum* Murr [J]. China J Chin Mater Med, 2007, 31(14): 1179-1183.
- [4] 郑秀琴, 贾奎寿. 微量元素对人体健康的影响[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(1): 602-611.
Zhen XW, Jia KS. Effect of trace element on human health [J]. Guangdong Trace Elements Sci, 2003, 10(1): 602-611.
- [5] 朱生慧. 原子发射光谱仪器研究新进展[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 24-29.
Zhu SH. New progress of atomic emission spectroscopy instrument [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2013, 3(1): 24-29.
- [6] 李冬玲, 李美玲, 贾云海, 等. 火花源原子发射光谱法在钢中夹杂物状态分析中的应用[J]. 冶金分析, 2011, 31(5): 20-26.
Li DL, Li ML, Jia YH, *et al.* Application of spark source atomic emission spectrometry to the state analysis of inclusions in steel [J]. Metallurgical Anal, 2011, 31(5): 20-26.
- [7] Bruno SNF, Campos RC, Curtius AJ. Determination of lead and arsenic in wines by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. J Anal Atomic Spectr, 1994, 9(3): 341-344.
- [8] 徐鹏, 王青柏, 姜雅红. 固体进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中重金属[J]. 分析试验室, 2015, 5: 554-557.
Xu P, Wang QB, Jiang YH. Solid sampling-determination of heavy metals in soil by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2015, 5: 554-557.
- [9] 方红, 杨晓兵. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中的砷、铅、汞[J]. 光谱实验室, 2002, 19(1): 74-77.
Fang H, Yang XB. Determination of As, Pb and Hg in cosmetics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chin J Spectr Lab, 2002, 19(1): 74-77.
- [10] 朱进拴, 赵淑富, 姜勋. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定柠檬酸中铁、铬、镁、钙、钠、钾等 6 种金属元素含量[J]. 中国食品添加剂分析测试, 2015, 5: 190-193.
Zhu JS, Zhao SF, Jiang X. Determination of Fe, Cr, Mg, Ca, Na, K in citric acid by ICP-OES [J]. China Food Addit, 2015, 5: 190-193.
- [11] Bazzi A, Nriagu JO, Linder AM. Determination of toxic and essential elements in children's blood with inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Environ Monit, 2008, 10(10): 1226-1231.
- [12] Tao GH, Yamada R, Fujikawa Y, *et al.* Determination of trace amounts of heavy metals in arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2001, 55(4): 765-772.
- [13] 马玲, 孔星芸, 刘红. 原子吸收光谱法测定黑果枸杞中十三种微量元素[J]. 中国卫生检疫杂志, 2002, (1): 27-28.
Ma L, Kong XY, Liu H. Determination of 13 trace elements in *Lycium Ruthenicum* Murr by ICP-AES [J]. Chin J Health Lab Technol, 2002, (1): 27-28.
- [14] 陈红军, 马玲, 孔星云. 黑果枸杞中十三种元素含量的测定[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(4): 59-60.
Chen HJ, Ma L, Kong XY. Determination of 13 elements in *Lycium Ruthenicum* Murr [J]. Chin Wild Plant Resour, 2002, 21(4): 59-60.
- [15] 李莉. ICP-MS 测定野生黑果枸杞中的 15 中微量元素含量[J]. 光谱实验室 2013, (5): 2260-2263.
Li L. Determination of 15 trace elements in *Lycium Ruthenicum* Murr by ICP-MS [J]. Chin J Spectr Lab, 2013, (5): 2260-2263.
- [16] 燕娜, 赵小龙, 赵生国, 等. 红土镍矿样品前处理方法和分析测定技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2015, 1: 1-11.
Yan N, Zhao XL, Zhao SG. Research progress on sample preparation methods and analytical techniques for nickel laterite [J]. Rock Mineral Anal, 2015, 1: 1-11.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



何 艳, 研究生, 主要研究方向为环境监测。
E-mail: 18293123660@163.com



赵生国, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为化矿金分析及食品、环境样品中有害元素分析。
E-mail: ciqzsg@163.com

“食品化学与营养”专题征稿函

食品中成分相当复杂, 有些成分是动、植物体内原有的; 有些是在加工过程、储藏期间新产生的; 有些是人为添加的; 有些是原料生产、加工或储藏期间所污染的; 还有的是包装材料带来的。食品营养是指人体从食品中所能获得的满足自身生理需要的必要的生物学过程, 而食品营养学是研究食物、营养与人体生长发育和健康的关系以及提高食品营养价值的措施。食品化学就是从化学的角度和分子水平上研究食品中化学成分的结构、理化性质、营养作用、安全性及可享受性, 以及各种成分在食品生产、食品加工和储藏期间的变化及其对食品营养性、享受性和安全性影响的科学, 为改善食品品质、开发食品新资源、革新食品加工工艺和储运技术、科学调整膳食结构、改进食品包装、加强食品质量与安全控制及提高食品原料加工和综合利用水平奠定理论基础。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品化学与营养”专题, 由西南大学食品科学学院副院长, 西南大学“食品科学与工程”一级学科博士学位授权点、重庆市重点一级学科“食品科学与工程”和重庆市“食品科学与安全优秀教学团队”的带头人, 重庆市营养学会的副理事长, 重庆市营养学会营养与保健食品专业委员会的主任委员, 重庆市食品安全促进会专家委员会主任委员, 重庆市营养师协会副会长, 国家食品药品监督管理局保健食品审评专家 阚建全 教授 担任专题主编, 围绕 食品中的营养成分、微量及添加成分、生理活性成分及以上各成分在食品加工、储藏过程中的次生物质的分离与分析, 食品加工、储藏和运销过程对食品化学成分的影响, 营养与膳食平衡、能量平衡、疾病防治的关系, 食品的营养素强化与功能性食品等方面或您认为本领域有意义的问题进行论述, 计划在 2016 年 1 月份出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及专题主编 阚建全 教授 特邀请您和您的团队为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2015 年 12 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。

感谢您的参与与支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部