

微波消解-电感耦合等离子体质谱测定法测定 口服液类保健食品中营养元素

李冬云, 陈立波*, 罗 玲

(玉林市食品药品检验检测中心, 玉林 537000)

摘要: **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱测定法(microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry, MD-ICP-MS)同时检测保健食品中钙、铁、锌营养元素的方法。**方法** 样品经过硝酸-过氧化氢微波消解预处理后, 电感耦合等离子体质谱法测定钙铁锌口服液中钙、铁、锌的含量。以 45Sc 和 72Ge 为内标溶液在线加入来校正。**结果** 该方法的线性关系良好, 相关系数(r)为 0.9997~0.9998; 方法的检出限为钙 3.8 $\mu\text{g/mL}$, 铁 0.013 $\mu\text{g/mL}$, 锌 0.0792 $\mu\text{g/mL}$; 精密度 RSD<2%, 重复性 RSD<2%, 加标回收率为 93.4%~104.3%。**结论** 该方法具有线性范围宽、精密度高、操作简便、快速检测等优点, 可作为检测钙铁锌口服液中钙、铁、锌元素的有效快速检测手段。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 保健食品; 元素

Determination of nutritional elements in oral liquid health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

LI Dong-Yun, CHEN Li-Bo*, LUO Ling

(Yulin City Food and Drug Inspection Test Center, Yulin 537000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of calcium, iron and zinc in health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (MD-ICP-MS). **Methods** The contents of calcium, iron and zinc in the oral solution of calcium, iron and zinc were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after the sample was pretreated by nitric acid-Hydrogen peroxide microwave digestion. Calibration was performed by adding 45Sc and 72Ge as internal standard solutions online. **Results** The linear relationship of the method was good, the correlation coefficient (r) was 0.9997-0.9998. The detection limit of the method was calcium 3.8 $\mu\text{g/mL}$, iron 0.013 $\mu\text{g/mL}$, zinc 0.0792 $\mu\text{g/mL}$. Precision RSD<2%, Repeatability RSD<2%, the recovery rate of spiked standard was 93.4%-109.8%. **Conclusion** This method has the advantages of wide linear range, high precision, simple operation and rapid detection, and can be used as an effective and rapid detection method for the determination of calcium, iron and zinc in the oral liquid of calcium, iron and zinc.

KEY WORDS: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; health food; element

*通讯作者: 陈立波, 助理工程师, 主要研究方向为药品、保健食品检验检测。E-mail: 550519308@qq.com

*Corresponding author: CHEN Li-Bo, Assistant Engineer, Yulin Food and Drug Inspection and Testing Center, Yulin 537000, China. E-mail: 550519308@qq.com

1 引言

保健食品是具有一般食品的共性, 适于特定人群食用, 能调节人体的机能, 但不以治疗疾病为目的的一个食品种类^[1]。目前, 从标准制定和技术研究方向看^[2,3], 元素研究多关注于重金属和有害元素, 对于人体营养元素的系统研究较少。营养元素对人的健康和生存影响非常大, 营养元素不平衡或缺乏都会引起人体生理的异常和不同程度的疾病。

针对保健食品中钙、铁、锌元素的测定, 原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等是现行国家标准中多为采用的^[4-7]的检测方法, 其中电感耦合等离子体质谱法作为元素检测领域较先进的检测手段, 具有线性范围宽、灵敏度高、检出限低和可以同时检测多种元素等优点, 自 20 世纪 80 年代问世以来, 随着科学研究及技术的不断改进和完善, 已然在食品^[8,9]、医药^[10]、环境^[11]等领域都得到了广泛应用。近年来, 随着保健食品在市场上的需求量不断增加, 市面上销售的保健食品类别越来越繁多, 剂型和功效越来越丰富, 市场监管保健食品的检验任务和压力日益繁重, 大部分保健食品需要同时检测多种营养元素含量, 待测元素多, 浓度范围宽, 使用原子吸收法或火焰法测定单一元素测定分析周期较长, 已不能满足获得快速准确的检测数据的需求, 本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法 (microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry, MD-ICP-MS), 利用 ICP-MS 适合保健食品大批量、多元素、快速分析的特点, 随机选用了 3 个批号的钙铁锌口服液进行钙、铁、锌元素含量的测定, 建立同时检测人体必需元素钙(Ca)、铁(Fe)、锌(Zn)的方法, 本方法简单、快速, 适

用范围广, 可以满足保健类钙铁锌口服液中多元素同时检测的要求, 以期为该类产品质量控制提供一定的技术依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

ETHOS One 微波消解仪、VB24Plus 智能样品处理器 (北京莱伯泰科公司); SYNERGY-UV 纯水机 (美国 Millipore 公司); 7700 Series ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 公司)。

Ge、Co、Li、Mg、Ti、Y 质谱调谐液 (1 μg/mL, 批号: 5185-5959, 美国 Agilent Technologies); Bi、Ge、In、Li⁶、Sc、Tb、Y 内标溶液 (10 μg/mL, 批号: 1-39MKBY2, 美国 Agilent Technologies); 钙溶液标准物质 (500 μg/mL, 批号: GBW(E)081592)、铁单元素标准溶液 (1000 μg/mL, 批号: GBW08616)、锌单元素标准溶液 (1000 μg/mL, 批号: GBW08620) (中国计量科学研究院); 硝酸, 68%~70% (UP 级, 批号: 171025876, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 30% 过氧化氢 (AR, 批号: 20081106, 广东光华化学厂有限公司)。

保健食品: 保健食品钙铁锌口服液 3 批, 由不同厂家提供。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器条件

使用 Ge、Co、Li、Mg、Ti、Y 质谱调谐液调整仪器各项指标, 使仪器质量轴、氧化物、双电荷、灵敏度、分辨率等各项指标都达到检测要求。仪器主要参考条件如表 1。本研究采用在线加入 ⁴⁵Sc、⁷²Ge 作为内标, 待测元素及内标元素的选择、积分时间和重复时间见表 2。

表 1 ICP-MS 分析参数

Table 1 ICP-MS analysis parameters

项目	工作参数	项目	工作参数
射频功率/W	1550	雾化气流速/(L/min)	0.8
蠕动泵采集转速/(r/min)	0.1	冷却气流速/(L/min)	15
蠕动泵快速提升转速/(r/min)	0.3	辅助气流速/(L/min)	0.8
蠕动泵快速提升时间/s	30	雾化气温度/°C	2
蠕动泵稳定时间/s	40	采样深度/mm	8

表 2 测量元素及内标元素的选择、积分时间和重复时间

Table 2 Selection, integration time and repetition time of measurement elements and internal standard elements

元素	内标元素	积分时间/s	重复次数
⁴⁴ Ca	⁴⁵ Sc	0.3	3
⁵⁶ Fe	⁷² Ge	0.3	3
⁶⁸ Zn	⁷² Ge	0.3	3

2.2.2 系列标准溶液的配制

分别精密量取 1 mL 铁单元素标准溶液和锌单元素标准溶液至 50 mL 离心管中, 用 2% HNO₃ 稀释至刻度; 再移取其和钙溶液标准物质适量置 10 mL 离心管中, 用 2% HNO₃ 稀释至刻度, 摇匀, 即得不同浓度系列的混合标准溶液。见表 3。

表 3 系列混合标准溶液浓度($\mu\text{g/mL}$)
Table 3 Concentration of mixed standard solution ($\mu\text{g/mL}$)

系列混合标准溶液	Ca	Fe	Zn
I	5	0.2	0.05
II	10	0.4	0.1
III	20	0.8	0.2
IV	40	1.6	0.4
V	50	2	0.5

2.2.3 样品前处理

精密量取 0.50 mL 保健食品样品, 至清洗干净的聚四氟乙烯消解罐内, 加入 5 mL 硝酸, 轻振荡混匀, 盖内盖, 90 °C 预消解 30 min, 再加 2 mL 过氧化氢, 密闭消解罐, 置微波消解仪内进行消解; 消解完毕后, 置智能样品处理器 100 °C 赶酸 3 h, 使挥至 2 mL, 取下, 冷却, 转移至 50 mL 离心管中用 2% HNO_3 定容; 分别精密量取 2 mL 置 10 mL 离心管中用 2% HNO_3 2 步稀释定容, 并同法制备空白溶液。微波消解程序见表 4。

表 4 微波消解程序
Table 4 Microwave digestion procedures

消解步骤	升温时间/min	保持时间/min	功率/W	温度/°C
1	10	5	1500	130
2	10	-	1500	160
3	15	30	1500	190

3 结果与分析

3.1 线性与范围

在仪器的最佳条件下, 通过在线添加内标溶液, 引入

系列标准浓度, 然后进行 ICP-MS 分析。以各元素与相应内标计数值的比值为纵坐标, 各元素标准溶液浓度为横坐标, 绘制标准曲线。各元素线性方程、相关系数及线性范围见表 5。结果显示, 各元素相关系数皆大于 0.999, 表明该方法线性良好, 线性范围宽。

3.2 检出限

绘制标准曲线时, 反映仪器 DL 值(检出限), 仪器 DL 值乘以稀释倍数与取样量的比值即为相应元素的方法检出限。见表 5。

检出限=DL 值 \times 稀释倍数/取样量

加标回收率%=(加标试样测得量-原有量)/加入量 \times 100%。

3.3 精密度

取 III 混合标准品溶液, 在最佳操作条件下连续测定 6 次, 根据元素响应值 CPS 计算其相对标准偏差。见表 5。

3.4 重复性

取 A 牌铁锌口服液样品, 按 2.2.3 项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 在最佳操作条件下进行测试, 根据元素响应值 CPS 计算其相对标准偏差。见表 5。

3.5 加标回收率

取 A 牌口服液样品, 根据其浓度测定结果, 等量加入元素标准品, 按 2.2.3 项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 根据元素响应值从标准曲线计算得元素含量和加标回收率。见表 6。

3.6 样品测定

本研究随机选用了 2019 年玉林市内 3 批需要测定元素的钙铁锌口服液进行测定, 并将 ICP-MS 测定结果与企业质量标准规定方法(AAS 法)测定的结果进行比较。从表 7 可见, 保健食品中钙铁锌元素采用 ICP-MS 的测定值与原方法比较, 测量结果 RAD 均小于 4%, 能够满足检测的需求。

表 5 各元素线性方程、相关系数、线性范围及检出限
Table 5 Linear equation, correlation coefficient, linear range and detection limit of each element

元素	回归方程	相关系数 r	线性范围 /($\mu\text{g/mL}$)	检出限 /($\mu\text{g/mL}$)	精密度 RSD/%	重复性 RSD/%
Ca	$Y=1.872191X-0.955392$	0.9997	0-50.0	3.8	0.9	1.0
Fe	$Y=800.015653X+0.738225$	0.9998	0-2.0	0.013	0.9	1.3
Zn	$Y=87.4677088X+0.111480$	0.9997	0-0.6	0.0792	1.7	1.2

表 6 加样回收结果
Table 6 Recovery results of sample addition

元素	原有量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%	RSD/%
Ca	5512	2000	7546.52	101.7	2.4
	5512	2000	7522.69	100.5	
	5512	1000	6489.23	97.7	
	5512	1000	6467.46	95.5	
	5512	500	6001.55	97.9	
	5512	500	5994.02	96.4	
Fe	93	100	186.58	93.6	3.4
	93	100	186.42	93.4	
	93	50	141.56	97.1	
	93	50	140.08	94.2	
	93	25	118.45	101.8	
	93	25	117.56	98.2	
Zn	89.5	50	137.15	95.3	4.1
	89.5	50	136.16	94.2	
	89.5	25	114.22	99.3	
	89.5	25	115.05	101.0	
	89.5	12.5	102.54	104.3	
	89.5	12.5	102.26	102.1	

表 7 样品中各元素的含量结果
Table 7 Content results of each element in the sample

保健食品	测定元素	AAS 法测定结果/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	ICP-MS 法测定结果/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	RAD/%
A	钙(以 Ca 计)	10945	11024	0.51
	铁(以 Fe 计)	201	186	3.9
	锌(以 Zn 计)	166	179	3.8
B	钙(以 Ca 计)	10975	10435	2.5
	铁(以 Fe 计)	372.5	349.5	3.1
	锌(以 Zn 计)	286.2	274.5	2.1
C	钙(以 Ca 计)	9750	9870	0.61
	铁(以 Fe 计)	170	171	0.29
	锌(以 Zn 计)	180	169	3.2

4 讨论

4.1 样品前处理

保健食品的测定基本上需要进行前处理, 目前前处理的方法有湿法、干法、微波消解法等。湿法酸用量大, 干扰较多; 干法时间长, 温度控制不易, 会损失部分易挥发元素; 微波消解法具有样品分解快速、完全, 挥发性元素损失小, 空白低等显著特点, 适合快速地大批量处理样品^[12], 同时封闭的环境和较低的消解温度不会引起部分元素的损失, 微波消解体系只引入元素 H、N、O, 这与等离子体体系的元素一致, 不会带入新的光谱干扰^[13]。消解过

程常用试剂一般是酸类, 包括硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸、氢氟酸, 以及一定比例的混合酸等, 也可使用少量过氧化氢辅助消解。但资料显示氢氟酸对质谱中炬管、雾化器等玻璃部件有腐蚀作用^[14], 考虑氧化性和干扰性, 硝酸是供试品制备的首选酸。故本试验样品采用了预消解-微波消解法作为前处理方法, 同时为了避免干扰, 使用 GR 级别浓硝酸进行消解, 样品消解彻底, 有效降低实验误差^[15]。

4.2 元素研究热点

针对大多数药品、食品(含保健食品), 因其来源受土壤、水源、环境等因素的影响, 存在重金属污染的风险, 所以, 元素研究的重点多集中在重金属和有害元素, 以评价

和控制其超标所带来的健康风险。

本文从营养元素的角度,建立 1 种可以同时测定铁、锌、钙 3 种元素的方法,而且这些元素的量级相同,操作起来简便,应用领域明确。

4.3 内标的引入与选择

测量时 ICP-MS 本身会引起待测元素信号值波动,样品基体和纯标准溶液在黏度、电离平衡、传输效率等方面存在差异会造成待测元素检测信号的抑制或增强。通过加入内标元素可有效地监控和校正分析信号的漂移,并对相应分析信号进行补偿,提高测定准确度与精密度。内标元素应在样品中不含或含量极低,且电离能与待测元素接近,内标元素不受样品基体或待测分析元素的谱线干扰。本实验内标溶液通过三通管在线加入,由元素质量数选择与其相近的内标,其中 Ca 选用 Sc 作为内标,Fe 和 Zn 选用 Ge 作为内标。

5 结论

本研究采用 MD-IPC-MS 法同时检测口服液类保健食品中的钙、铁、锌元素,并通过 3 个批号的保健品进行元素分析验证,可知该法操作简便,检测快速,线性范围宽,方法检出限低,测定精密度高,结果表明该方法适合于液体保健食品的检测分析,为液体保健食品的生产质量控制提供一种快速实用、准确高效的检测手段。

参考文献

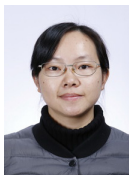
- [1] GB 16740-1997 保健(功能)食品通用标准[S]. GB 16740-1997 General standard for health care (functional) food [S].
- [2] United States Pharmacopeial Convention. The United States pharmacopeial [S].
- [3] 张慧敏,余灵芝,陈旭,等.《美国药典》新通则<232>和<233>元素杂质控制标准和方法介绍及其对医药界的影响[J].中国药房,2014,25(17):1601-1604.
Zhang HM, Yu LZ, Chen X, et al. Introduction of the new general rules<232> and <233> of elemental impurity control in the US Pharmacopoeia and their impact on the medical community [J]. Chin Pharm, 2014, 25 (17): 1601-1604.
- [4] GB 5009.92-2016. 食品中钙的测定[S]. GB 5009.92-2016. Determination of calcium in food [S].
- [5] GB 5009.90-2016. 食品中铁的测定[S]. GB 5009.90-2016. Determination of iron in food [S].
- [6] GB 5009.14-2017. 食品中锌的测定[S]. GB 5009.14-2017. Determination of zinc in food [S].
- [7] 潘小红,林海.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中 28 种元素[J].中国卫生检验杂志,2016,26(15):2136-2139.
Pan XH, Lin H. Determination of 28 elements in health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Hyg Insp, 2016, 26(15): 2136-2139.
- [8] 陈彬,杨蕾,何广新,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中铬、砷、镉、铅和汞[J].中国卫生检验杂志,2013,23(15):3043-3046.

Chen B, Yang L, He GX, et al. Determination of chromium, arsenic, cadmium, lead and mercury in health foods by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Hyg Insp, 2013, 23(15): 3043-3046.

- [9] 李梦怡,费丽娜,曹进,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中 9 种元素[J].食品安全质量检测学报,2016,7(3):944-950.
Li MY, Fei LN, Cao J, et al. Determination of 9 elements in health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 944-950.
- [10] 张磊,丁大中,宋梓慧,等.吡哌酸片中元素杂质的电感耦合等离子体质谱法测定[J].中国药师,2019,3:579-581.
Zhang L, Ding DZ, Song ZH, et al. Determination of elemental impurities in pipemidic tablets by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin Pharm 2019, 3: 579-581.
- [11] 潘巧裕,张子群,张爱华,等.电感耦合等离子体-质谱法测定工作场所空气中铬、铁、镍、锡、铅[J].中国职业医学,2014,3:341-343.
Pan QY, Zhang ZQ, Zhang AH, et al. Determination of chromium, iron, Nickel, tin and lead in workplace air by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin J Occup Med, 2014, 3: 341-343.
- [12] 李鹏飞,李小莉,李琦,等.不同前处理方法测定啤酒中钠、钾、钙和镁含量的比较研究[J].食品与生物技术学报,2008,(5):91-94.
Li PF, Li XL, Li Q, et al. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium in beer by different pretreatment methods [J]. Chin J Food Biotechnol, 2008, (5): 91-94.
- [13] 雷关康,汪小红,杨琨,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定衢枳壳中 17 种微量元素的含量[J].食品安全质量检测学报,2020,11(1):165-169.
Lei GK, Wang XH, Yang J, et al. Determination of 17 trace elements in citrus aurantium by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(1): 165-169.
- [14] 胡越,丁宏,李梦怡,等.电感耦合等离子体质谱法同时测定螺旋藻保健食品中 16 种元素含量[J].食品安全质量检测学报,2019,10(1):111-116.
Hu Y, Ding H, Li MY, et al. Simultaneous determination of 16 elements in spirulina health products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(1): 111-116.
- [15] 程敏,展敏,谭丽容,等.口服液类保健食品中 18 种重金属元素检测[J].现代食品科技,2019,35(2):285-289.
Cheng M, Zhan M, Tan LR, et al. Detection of 18 heavy metal elements in oral liquid health food [J]. Mod Food Sci Technol, 2019, 35(2): 285-289.

(责任编辑:王欣)

作者简介



李冬云,主管药师,主要研究方向为药品、保健食品检验检测。
E-mail: 310522503@qq.com



陈立波,助理工程师,主要研究方向为药品、保健食品检验检测。
E-mail: 550519308@qq.com