

电感耦合等离子体质谱法测定玫瑰茄中的 14 种元素

覃昆飞*

(广西贵港市疾病预防控制中心, 贵港 537100)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法快速测定玫瑰茄茶汤中 14 种元素的分析方法。**方法** 采用密闭高压消解法消解玫瑰茄样品, 沸水溶出法浸泡玫瑰茄, 利用电感耦合等离子体质谱法准确测定其中的 14 种元素(Pb、Cd、As、Cr、Mn、Cu、Zn、K、Na、Ca、Mg、Fe、Se、Co)的含量并计算各元素的沸水溶出率。**结果** 14 种元素在 0.05~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 方法用于标准物质绿茶(GBW 10052)的测定, 测定值均在标示值范围内。**结论** 该方法准确快速, 适用于玫瑰茄茶汤中 14 种元素的快速检测。

关键词: 玫瑰茄; 密闭高压消解法; 沸水溶出法; 元素; 电感耦合等离子体质谱法

Determination of 14 kinds of elements in roselle by inductively coupled plasma mass spectrometry

QIN Kun-Fei*

(Guigang Center for Disease Prevention and Control, Guigang 537100, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 14 kinds of elements in roselle samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Roselle were digested by sealed high pressure digestion and soaked in boiling water. The content of 14 trace elements (Pb, Cd, As, Cr, Mn, Cu, Zn, K, Na, Ca, Mg, Fe, Se, and Co) and their boiling water extraction rates were accurately determined by ICP-MS. **Results** Fourteen kinds of elements showed good linear relationships in the range of 0.05–100 $\mu\text{g/L}$. National certified reference materials of green tea (GBW 10052) were selected to validate the method, and the analytical results obtained were in good agreement with the recommended values. **Conclusion** This method is accurate and rapid, which is suitable for the determination of 14 kinds of elements in roselle samples.

KEY WORDS: roselle; sealed high pressure digestion; boiling water dissolution; elements; inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引 言

玫瑰茄, 俗称补血果(红桃 K), 原产于非洲及印度, 是一种具有药用价值的植物, 泡茶或者泡酒后服用可起到补血降压、利尿及美容养颜等作用, 因而广受人们的喜爱。

但是近年来关于重金属污染的报道时有发生^[1-3], 已有研究表明, 人体如果过量摄入重金属会在体内蓄积, 达到一定的水平后会影响到人体健康, 诱发疾病^[4,5]。因此对玫瑰茄中各元素含量的水平进行准确测定具有重要现实意义。

目前, 对玫瑰茄中金属元素的测定鲜有报道^[6-8], 这

*通讯作者: 覃昆飞, 主管技师, 主要研究方向为光谱分析。E-mail: 3154160254@qq.com

*Corresponding author: QIN Kun-Fei, Technician, Guigang Center for Disease Prevention and Control, Guigang 537100, China. E-mail: 3154160254@qq.com

些方法前处理复杂,耗时长且干扰大,均不能满足多元素的同时快速测定。电感耦合等离子体质谱法^[9]是一种具有高灵敏度、高选择性、低检出限且线性范围宽,可实现多元素同时快速分析的现代分析技术,已在诸多领域得到广泛应用^[10-13]。基于此,本研究以密闭高压消解法消解玫瑰茄,结合日常饮茶习惯的沸水溶出法浸泡玫瑰茄,然后采用电感耦合等离子体质谱法对玫瑰茄中 14 种元素的含量及溶出率进行研究,得到了玫瑰茄中 14 种元素的含量水平,为饮用者提供科学的数据参考。

2 材料与方法

2.1 仪器

Perkin Elmer Nexion300D 电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, 美国珀金埃尔默公司); Milli-Q 纯水系统(美国 Millipore 公司)。

2.2 试剂及标准溶液

多元素标准溶液(内含 As、Pb、Cd、Cr、Ni、Al、B、Be、Co、Cu、Fe、Ga、Mg、Mn、Sb、Sn、Zn、Se, 1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心, GSB04-1767-2004, 以 5% HNO₃(体积比)为介质, 临用前逐级稀释); 锆、钨、铋、铈内标溶液(浓度均为 1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸(优级纯, 德国默克公司); 过氧化氢(优级纯, 国药集团); 国家有证标准物质绿茶(GBW10052, 中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所)。实验用水为电阻率≥18.2 MΩ·cm 的去离子水。

2.3 样品前处理

2.3.1 高压消解

称取一定量的玫瑰茄(约 0.5 g 左右)于 100 mL 聚四氟乙烯内罐(经纯酸高温蒸煮去离子水洗净)中,依次加入 8.0 mL 硝酸和 2.0 mL H₂O₂, 放在电热板上 100 °C 预消解 60 min(或者放置过夜)后旋紧顶盖及不锈钢外罐,将罐体放入烘箱中加热消解。消解过程采用逐步升温模式,具体步骤如下: 100 °C 恒温加热 2 h, 140 °C 恒温加热 4 h, 170 °C 恒温加热 2 h。

消解完成后,消化液 140 °C 左右赶酸,待溶液剩约 1.0 mL 时,用去离子水将消解液全部转移至 50 mL 塑料容量瓶中,定容摇匀直接上机测定,同时做空白试验。

2.3.2 沸水溶出法

准确称取 0.5 g 左右玫瑰茄样品于聚四氟乙烯罐体中,加入烧沸的去离子水 100 mL,浸泡 15 min 后移取上清液放冷待测,残留的玫瑰茄样品按上述方法继续制备第二、第三次溶出液。同时做试剂空白试验。

2.4 仪器工作参数

电感耦合等离子体质谱仪的工作参数通过质谱调谐液

的调谐得到, RF 发生功率为 1200 W; 样品采样深度 2.5 mm; 雾化器流量 1.02 L/min; 等离子体气流量 15.0 L/min; 氧化物产率<2.0%, 双电荷比<0.2%。

2.5 干扰的消除

由于元素周期表中的 50 多种元素在使用电感耦合等离子体质谱法进行分析的过程中均存在不同程度的干扰(多原子离子,如表 1 所示),为消除此类质谱干扰,提高实验结果的准确性,试验采用动能甄别(也称碰撞模式, kinetic energy discrimination, KED)进行分析。在实验中干扰离子(多原子离子)的碰撞面积比待测离子的碰撞面积大,在同一质谱条件下,碰撞反应气体氦气原子与干扰离子发生有效碰撞的机会高于氦气与待测离子的碰撞,所以干扰离子碰撞后动能损失显著。设置四级杆的电位势高于碰撞反应池的电动势,发生碰撞后四级杆的势能高于多原子离子的动能,多原子离子偏离原飞行轨道无法进入四级杆从而达到去干扰的目的。

表 1 潜在的干扰
Table 1 Potential interferences

分析物	质量数/amu	潜在干扰物质
K	38.9637	ArH
Na	22.9898	LiO, Ti++, Ca++
Ca	42.9588	MgO, AlO, BO2, CNO, CaH, Sr++
Mg	23.985	LiO, NaH, Ti++, Ca++
Fe	56.9354	CaO, ArO
Mn	54.9381	ArN, HClO, ClO
Cu	62.9298	PO2, TiO
Zn	65.926	TiO, VO, SO2, Ba++
Pb	207.977	
Cd	110.904	MoO
As	74.9216	ArCl, Sm++, Nd++, Eu++
Cr	51.9405	ArN, ClO, ArO, SO, ArC, HClO
Se	81.9167	Kr BrH Ar2H HO++ Dy++ Er++
Co	58.9332	CaO

3 结果与分析

3.1 方法的线性范围及检出限

对仪器进行调谐优化后,依次对多元素曲线的各个浓度点(0.0、0.05、0.10、0.50、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/L)进行测定,仪器自动给出各元素的线性方程及相关系数,各元素呈现良好的线性关系,相关系数在 0.9993~1.000 之间。相关系数及检出限见表 2。14 种元素在 KED 模式下同时进行分析具有良好的线性范围及相关系数,实验具有可行性。

表 2 相关系数及检出限

Table 2 Correlation coefficients and limits of detection for rare earth elements

元素	相关系数	检出限 (mg/kg)	元素	相关系数	检出限 (mg/kg)
Pb	0.9999	0.03	Se	0.9999	0.009
Cd	0.9999	0.001	K	1.0000	0.40
As	1.0000	0.005	Na	1.0000	0.80
Cr	1.0000	0.05	Ca	1.0000	0.70
Cu	0.9995	0.006	Mg	0.9992	0.05
Fe	0.9993	0.10	Zn	0.9998	0.09
Co	0.9997	0.001	Mn	0.9993	0.006

3.2 方法的准确性试验

分别添加高、中、低 3 种不同浓度的元素混合标准液于玫瑰茄样品中进行消解,上机连续重复测定 3 次,各样品的加标回收率在 95%~107.2%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 5%(表 3),表明该方法的准确度和精密度较好,符合痕量分析的要求。按照 2.3.1 的样品预处理方法对国家一级标准物质绿茶(GBW

10052)进行消解处理,平行测定其消化液 3 次,考察方法的准确度,结果如表 4 所示。国家一级标准物质绿茶(GBW 10052)的实验测定值与标准物质证书上的标准值基本一致,实验结果说明本方法适用于玫瑰茄样品中无机元素的检测。

3.3 玫瑰茄中 14 种元素的含量分析

试验测定了经高压消解后玫瑰茄中 14 种元素的含量,详见表 5。玫瑰茄中 14 种元素的含量高低不尽相同,其中镁、钾、钙、锌、硒、铜元素的含量最高,在 3.86~66.1 mg/kg 之间,这几种元素基本是地壳中含量较为丰富的元素,说明玫瑰茄在生长过程中富集了这几种元素。铜、钴、铁、锰及砷这几种元素的含量和普通茶叶^[14]的含量相当,但是硒、锌和钙这 3 种对人体有益的营养元素的含量明显高于普通茶叶。有害元素中的铅和镉含量比普通茶叶略高,需要对存在的风险进行关注。

3.4 玫瑰茄中 14 种元素的总溶出率

玫瑰茄通常不直接食用,多用于泡茶或者泡酒后饮用以此来摄取其中的营养成分,因此研究玫瑰茄中的重金属含量以及测定沸水浸泡溶出的元素含量才能有效地对玫瑰茄的食用安全进行客观评价(见表 6)。

表 3 样品加标回收率

Table 3 The recovery ratio of samples

添加量/(μg/L)											添加量/(mg/L)										
元 本底值 素 /(μg/L)	0.2			3.0			10.0			元 本底值 素 /(mg/L)	0.2			4.0			10.0				
	实 测 值	回收率 /%	RSD /%	实 测 值	回收率 /%	RSD /%	实 测 值	回收率 /%	RSD /%		实 测 值	回收率 /%	RSD /%	实 测 值	回收率 /%	RSD /%	实 测 值	回收率 /%	RSD /%		
Pb	11.61	11.81	100.0	3.5	14.58	99.0	1.9	21.57	99.6	0.5	Mn	3.102	3.311	104.5	1.8	7.101	100.0	3.4	13.102	100.0	4.6
Cd	10.82	11.03	105.0	2.6	13.83	100.3	1.3	20.80	99.8	3.1	K	333.31	333.52	105.0	2.9	337.51	105.0	1.9	343.29	99.8	3.8
As	1.011	1.223	106.0	1.2	4.03	100.6	2.4	11.02	100.1	2.7	Na	0.813	0.8322	96.0	1.7	4.811	100.0	3.5	10.814	100.0	3.7
Cr	8.862	9.065	101.5	2.6	11.88	100.6	3.3	18.85	99.9	3.3	Ca	282.90	283.11	105.0	3.8	286.89	99.8	4.2	292.88	99.8	1.9
Se	47.72	47.93	105.0	4.0	50.68	98.7	3.1	57.72	100.0	3.0	Mg	44.81	45.012	101.0	2.5	48.79	99.5	3.7	54.83	100.2	3.8
Co	1.752	1.947	97.5	0.9	4.72	98.9	3.7	11.76	100.1	1.8	Fe	1.294	1.491	98.5	3.4	1.693	99.8	3.1	11.293	100.0	2.6
Cu	97.14	97.33	95.0	3.8	100.15	100.3	2.2	107.2	100.6	1.5	Zn	0.765	0.962	98.5	3.0	1.166	100.3	2.9	10.766	100.0	4.3

表 4 绿茶标准物质(GBW10052)的测定结果(n=4)

Table 4 Determination results of certified reference materials (GBW10052) (n=4)

元素	绿茶标准值/(mg/kg)	绿茶实验测定值 (mg/kg)	RSD/%
K*	15.5±0.7	15.8	3.5
Na*	0.10±0.01	0.10	4.0
Ca*	12.1±0.3	12.0	1.9
Mg*	2.20±0.08	2.18	2.5
Fe	322±23	318	2.3
Cu	24±1	25	3.2
Zn	35±2	34	3.8

续表 4

元素	绿茶标准值/(mg/kg)	绿茶实验测定值 (mg/kg)	RSD/%
Mn	0.117±0.006	0.119	4.6
Pb	1.6±0.2	1.5	6.1
Cd	0.076±0.004	0.077	3.8
As	0.27±0.05	0.30	1.4
Cr	0.92±0.20	0.91	3.6
Se	0.10±0.03	0.12	3.4
Co	0.3±0.02	0.29	2.8

注: *含量单位为 g/kg。

表 5 玫瑰茄中 14 种元素的含量
Table 5 The content of 14 kinds of elements in roselle

元素	玫瑰茄/(mg/kg)				元素	玫瑰茄/(mg/kg)			
	样品 1	样品 2	样品 3	均值		样品 1	样品 2	样品 3	均值
铅	1.083	0.743	1.771	1.20	硒	4.605	5.475	5.220	5.10
镉	1.083	0.795	1.217	1.03	钾	33.32	21.38	25.15	26.6
砷	0.098	0.078	0.146	0.107	钠	0.081	0.052	0.076	0.070
铬	0.886	0.488	0.793	0.722	钙	28.29	21.03	24.52	24.6
铜	9.695	8.872	6.744	8.44	镁	4.475	3.618	3.489	3.86
铁	0.129	0.121	0.534	0.261	锌	75.95	61.89	60.51	66.1
钴	0.175	0.107	0.295	0.192	锰	0.310	0.332	0.324	0.322

表 6 14 种元素沸水溶出率
Table 6 The boiling water dissolution rates of 14 kinds of elements

元 素	第 1 次浸泡 /%	第 2 次浸泡 /%	第 3 次浸泡 /%	总溶出率 /%
Pb	24.3	6.8	2.5	33.6
Cd	24.4	7.5	3.6	35.5
As	29.8	11.2	4.5	45.5
Cr	41.8	14.6	5.6	62.0
Cu	26.7	7.5	1.6	35.8
Fe	15.1	5.8	1.2	22.1
Co	26.7	12.8	3.5	43.0
Se	17.7	8.8	2.7	29.2
K	45.1	14.7	2.4	62.2
Na	43.8	15.2	3.8	62.8
Ca	26.1	9.7	4.2	40.0
Mg	45.8	16.8	3.7	66.3
Zn	28.7	17.1	2.8	48.6
Mn	34.9	5.9	1.2	42.0

表 7 14 种元素的 ADI 与玫瑰茄摄入量比较
Table 7 Comparison of the ADI of 14 kinds of elements and the consumption from roselle

元 素	饮用玫瑰茄 摄入量/mg	ADI/g	元 素	饮用玫瑰茄 摄入量/mg	ADI/g
Pb	0.002	4.29×10^{-4}	Se	0.0074	4.0×10^{-4}
Cd	0.0018	$5.7\times10^{-5}\sim7.1\times10^{-5}$	K	0.083	2.0~3.0
As	0.0002	1.3×10^{-4}	Na	0.0022	1.5~2.5
Cr	0.0022	0.02~0.05	Ca	0.049	1.0~1.5
Cu	0.015	0.03	Mg	0.013	0.3
Fe	0.0003	0.015	Zn	0.16	0.015
Co	0.0004	0.001~0.002	Mn	0.0007	0.005~0.01

4 结 论

采用电感耦合等离子体质谱法测定了玫瑰茄中 14 种元素的含量及沸水溶出率,结果表明,玫瑰茄中的营养元素锌、钙和硒元素含量较高,其他营养元素铜、铁、钠等元素含量较低,各元素的沸水溶出率高低不尽相同。铅、镉、砷等有害元素通过泡水饮用进入人体的量相当有限,明显低于 FAD/WHO 允许的摄入量的 ADI 数值^[15,16],不会对人体产生危害。

参考文献

[1] 江嵩鹤, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 安溪铁观音茶园土壤重金属赋存形态及生态风险评价[J]. 地球与环境, 2016, 44(3): 359-369.
Jiang SH, Hu GR, Yu RL, et al. Speciation and ecological risk assessment of heavy metals in soil from anxi tieguanyin tea garden [J]. Earth Environ, 2016, 44(3): 359-369.

[2] 王燕云, 林承奇, 黄华斌, 等. 厦门市售蔬菜、茶叶重金属含量及健康风险评价[J]. 食品工业, 2018, 39(12): 190-194.
Wang YY, Lin CQ, Huang HB, et al. Concentrations and health risk

3.5 玫瑰茄中 14 种元素的卫生学评价

日允许摄入量(allowable daily intake, ADI)是指人类每日摄入的某化学物质不产生可检测到的对健康产生危害的量。假定每人每日用 500 mL 沸水分 3 次冲泡玫瑰茄 5.0 g, 根据 3.3 实验结果及 3.4 的溶出率计算出每人每日饮用玫瑰茄后各元素的摄入量, 14 种元素的每日允许摄入量如表 7 所示。通过饮用玫瑰茄浸泡水进入人体的有害重金属元素(铅、镉、砷、铬、锰)的含量明显低于 FAD/WHO 允许的摄入量的 ADI 数值^[15,16], 因此, 饮用玫瑰茄浸泡水进入人体的重金属元素不会对人的身体健康产生伤害。

- evaluation of heavy metals in vegetables and teas in Xiamen markets [J]. Food Ind, 2018, 39(12): 190–194.
- [3] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 茶园土壤重金属空间分异及风险评价[J]. 森林与环境学报, 2016, 36(2): 209–215.
- Ye HM, Li GP, Zheng MZ, *et al.* Spatial variation and risk assessment of heavy metals in the tea garden soils [J]. J Forest Environ, 2016, 36(2): 209–215.
- [4] 翁焕新. 重金属在牡蛎中的生物积累及其影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16(1): 51–53.
- Weng HX. Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) [J]. Acta Sci Circum, 1996, 16(1): 51–53.
- [5] Stankovic S, Jovic M. Health risks of heavy metals in the mediterranean mussels as seafood [J]. Environ Chem Lett, 2012, 10(2): 119–130.
- [6] 王宜祥, 韦天宝, 赵彦勤. 流动注射分析法测定红桃 K 生血剂中铁的含量[J]. 中成药, 2000, 22(9): 625–626.
- Wang YX, Wei TB, Zhao YQ. Determination of iron in the rhkhaematic tonic [J]. Chin Tradit Pat Med, 2000, 22(9): 625–626.
- [7] 曹蕾, 张欢. 玫瑰茄中 11 种矿质元素的测定分析[J]. 广东化工, 2018, 45(22): 107–108.
- Cao L, Zhang H. Determination and analysis of 11 Kinds of mineral elements in *Hibiscus sabdariffa* Linn. [J]. Guangdong Chem Ind, 2018, 45(22): 107–108.
- [8] 李泽鸿, 邓林, 刘树英, 等. 玫瑰茄中营养元素的分析研究[J]. 中国野生植物资源, 2008, 27(1): 61–62.
- Li ZH, Deng L, Liu SY, *et al.* Analysis research on the nutritive elements composition of the roselle [J]. Chin Wildplant Resour, 2008, 27(1): 61–62.
- [9] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Wang XR. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] Huang CZ, Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta B, 2008, 63(3): 437–444.
- [11] 凌悦菲, 蒙华毅. 紫菜中 16 种稀土元素的质谱分析[J]. 食品工业, 2018, 33(5): 1467–1470.
- Ling YF, Meng HY. Content determination of 16 rare earth elements in porphyra by ICP-MS [J]. Food Ind, 2018, 33(5): 1467–1470.
- [12] 解楠, 葛宇, 徐红斌, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定香辛料中铅砷镉铬铜锰锌和镍[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 195–197.
- Xie N, Ge Y, Xu HB, *et al.* Determination of lead, arsenic, cadmium, chromium, copper, manganese, zinc and nickel in Ipices by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Food Sci, 2011, 32(2): 195–197.
- [13] 凌悦菲. 苜蓿中 15 种元素的质谱分析及其安全性评价[J]. 家畜生态学报, 2018, 37(11): 71–74.
- Ling YF. Study on determination of 15 trace elements in alfalfa by ICP-MS and its safety [J]. J Domest Anim Ecol, 2018, 37(11): 71–74.
- [14] 马蔚青. 茶叶微量元素测定及人体健康相关性研究[J]. 黄山学院学报, 2016, 18(5): 45–48.
- Ma WQ. The determination of trace elements in tea and their correlation with human health [J]. J Huangshan Univ, 2016, 18(5): 45–48.
- [15] 桂勇洙, 王化军. 微量元素与人体健康[J]. 辽宁师专学报, 2002, 4(4): 43–45.
- Gui YZ, Wang HJ. Trace elements and human health [J]. J Liaoning Teach Coll, 2002, 4(4): 43–45.
- [16] 苏比努尔·买乌兰, 潘兰, 邝海菊, 等. 欧洲李重金属及有害元素的含量测定和安全风险评价[J]. 西北药学杂志, 2017, 32(3): 256–259.
- Subinuer MWL, Pan L, Kuang HJ, *et al.* Determination of heavy metals and harmful elements and safety risk evaluation of *Prunus domestica* L. [J]. Northwest Pharm J, 2017, 32(3): 256–259.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



覃昆飞, 主管技师, 主要研究方向为光谱分析。
E-mail: 3154160254@qq.com