

电感耦合等离子体质谱法测定玫瑰花花瓣及 花酱中 15 种金属元素含量

穆合拜提·木合塔尔, 买吾兰江·买提努尔*

(中国科学院新疆理化技术研究所新疆特有药用资源利用重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定玫瑰花花瓣及花酱中 15 种金属元素含量的分析方法。**方法** 样品经微波消解后, 对仪器工作条件以及内标元素的选择进行优化, 用标准模式及动能歧视消除(kinetic energy discrimination, KED)模式进行分析, 采用电感耦合等离子体质谱法对 15 种金属元素的含量进行测定。**结果** 各金属元素在各自的浓度范围内线性关系良好($r^2 > 0.999$); 检出限为 0.020~5.633 $\mu\text{g/L}$; 精密度、稳定性、重复性的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 均小于 4%; 平均回收率达 92.0%~131.2%, RSD 为 0.6%~3.5%。**结论** 该方法操作简便、分析快速、灵敏度高、结果准确、适用于玫瑰花与它花酱中金属元素含量的测定。

关键词: 玫瑰花瓣; 玫瑰花酱; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 金属元素

Determination of 15 metal elements in rose petals and jam by inductively coupled plasma-mass spectrometry

MUHEBAITI · Muhetaer, MAIWULANJIANG · Maitinuer*

(State Key Laboratory Basis of Xinjiang Indigenous Medicinal Plants Resource Utilization, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 15 metal elements in rose petals and rose jam by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** After samples were digested by microwave, mass spectrometer conditions and selection of internal standard were optimized, 15 metal elements content was analyzed by using standard and kinetic energy discrimination (KED) modes and determined by ICP-MS. **Results** The linear relationship of each metal element was good in each concentration range ($r^2 > 0.999$); the limit of detection was 0.020–5.633 $\mu\text{g/L}$; the relative standard deviations (RSDs) of the precision, stability, and reproducibility were less than 4%. The recovery rate was 92.0%–131.2%, and the RSD was 0.6%–3.5%. **Conclusion** This method provides quick response, high sensitivity, and reliable testing results, which is suitable for the determination of metal elements in rose petals and rose jam.

KEY WORDS: rose petals; rose jam; microwave digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry; metal elements

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题(2016D03027)

Fund: Supported by the Project of Key Laboratory in Xinjiang Uyghur Autonomous Region (2016D03027)

*通讯作者: 买吾兰江·买提努尔, 研究员, 主要研究方向为食品质量分析及中药质量标准研究。E-mail: mavlanjan@ms.xjb.ac.cn

*Corresponding author: MAIWULANJIANG Maitinuer, Professor, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, No. 40-1 South Beijing Road, Urumqi, China. E-mail: mavlanjan@ms.xjb.ac.cn

1 引言

玫瑰花为蔷薇科植物玫瑰(*Rose rugosa* Thunb)的干燥花蕾, 收载于中国药典 2015 年版一部^[1]。玫瑰花在我国有悠久栽培历史, 是常见的绿化植物, 具有较高的观赏价值。玫瑰花具有一定的食用价值, 玫瑰花糖浆等饮品的开发, 受到人们越来越多的关注和喜爱。此外, 玫瑰花还可以药食两用, 主治干热性肝炎、神经衰弱、心肌炎、结核引起消耗性疾病、胃纳不佳、消化不良、各种风湿疼痛、面色苍白等^[2], 玫瑰花酱对于心慌气短, 胃疼呕吐, 肢瘫疼痛, 神疲乏力等疾病有良好的作用, 开发鲜花疗效食品、功能食品具有广阔前景^[3]。

玫瑰花中化学成分很多, 据报道达百余种, 主要生物活性成分有挥发油、黄酮、多糖、酚酸等^[4]。除了有机成分以外, 无机元素也是玫瑰花主要成分之一。中药的功效不仅受有机物含量的影响, 也与药材中的金属元素和其他微量元素含量有关^[5]。研究证明: 中药的治疗药效及药理作用与其所含的微量元素种类、含量密切相关, 除了直接参与人体中各种生理过程的必需元素以外, 金属元素还会与人体内多种有机成分形成配合物, 共同发挥药效作用, 达到治愈的效果^[6,7]。除了有益的金属元素外, 部分重金属元素[铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)]也可通过受污染的生产环境(土壤和水)进入玫瑰花^[8]。重金属在人体内代谢缓慢, 容易累积, 对人体产生危害。以铅、镉、汞为代表的重金属是中药中产生毒副作用最主要的元素, 汞中毒可导致精神-神经异常, 严重影响中枢神经系统; 铅中毒可引起神经、消化、心血管、生殖急性或慢性毒性损害; 镉中毒者可造成肾、骨骼、肺等多种器官病变, 引起急性肺炎和肺水肿^[9,10]。在 GB2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[11]中对食品中的铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、汞(Hg)等重金属元素有严格的限量要求。目前测定金属元素的方法有火焰原子吸收法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)^[12], 石墨炉原子吸收法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)^[13], 电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry optical emission spectrometry, ICP-OES)^[14], 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[15]。AAS 法只能单元素检测, 且速度慢、污染较大、检测范围小; ICP-OES 法可以多元素同时分析且灵敏度高, 但是元素之间的谱线相互干扰, 流程复杂, 耗时长; ICP-MS 法具有灵敏度高、分析速度快、线性范围大、干扰小、精密度高、检出限低以及同时分析多种元素等优点, 被广泛地应用于食品科学、生物与医学和地质与环境等各个领域^[16]。采用 ICP-MS 法测定多种金属元素时, 复杂基体, 同量异素, 多原子分子离子质谱干扰会影响分析结果的准确性, 采用碰撞反应池技术(kinetic energy discrimination, KED)^[17,18]可有

效解决四极杆 ICP-MS 干扰问题。本研究采用微波消解样品前处理方法, 通过优化实验条件, 加入内标液, 采用 ICP-MS 2 种(标准 STD 和碰撞 KED)模式下测定^[19]玫瑰花药材中 ⁴³Ca、²⁴Mg、⁵⁷Fe、²⁰²Hg、¹¹¹Cd、²⁰⁸Pb、⁷⁵As、⁹⁷Mo、⁵⁹Co、⁶³Cu、⁵⁵Mn、⁵¹V、⁶⁶Zn、⁸⁸Sr、¹²¹Sb 等 15 种金属元素并对重金属进行定量分析, 为玫瑰花与玫瑰花酱的安全食用提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与材料

2.1.1 实验仪器

NexION 350D 型 ICP-MS 分析仪(美国 PerkinElmer 公司); EHD-24 消解仪(北京东航科仪仪器有限公司); MARS6 型全自动微波消解萃取仪(美国 CEM 公司); Sartorius BT2 S 电子天平($d=0.0001$ g, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

2.1.2 试剂与样品

21 种元素混合标准溶液(As、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sr、Ti、Tl、V、Zn) (100 $\mu\text{g/mL}$, 批号: CL1-95MKBY1, 美国 PerkinElmer 公司); 单元素标准溶液: 金(Au) (1000 $\mu\text{g/mL}$, 美国 PerkinElmer 公司); 单元素标准溶液: 汞(Hg)、锗(Ge) (1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 单元素内标溶液: 铟(In)、铼(Re)、铑(Rh) (1000 $\mu\text{g/mL}$, 美国 PerkinElmer 公司); 标准调谐液: 铍(Be)、铈(Ce)、铁(Fe)、铟(In)、锂(Li)、镁(Mg)、铅(Pb)、铀(U) (1 $\mu\text{g/L}$, 美国 PerkinElmer 公司); 硝酸(优级纯, 成都市科隆化学品有限公司); 实验用水为纯净水。

本研究采样不同地区的 10 批玫瑰花样品与 3 批玫瑰花酱, 其中 S4 地区产地的玫瑰花花瓣生产 S11, S12 产品。如表 1 所示。

2.2 实验方法

2.2.1 ICP-MS 条件

采用标准反应池模式与碰撞模式选择检测条件。其中, 将氦气和氩气分别为碰撞气和载气, 纯度和流速分别为 >99.999% 和 3.5 mL/min。用调谐液对仪器质量轴、分辨率、灵敏度、双电荷、氧化物进行优化。仪器参数设置: RF 功率为 1200 W; 等离子体气流速为 18 L/min; 雾化器流量为 0.76 L/min, 雾化室温度为 2 $^{\circ}\text{C}$; 辅助气流量为 1.2 L/min; 模拟阶段电压为 -1850 V; 脉冲阶段电压为 900 V; 蠕动泵转速为 20 r/min; 重复 3 次^[20,21]。

2.2.2 溶液的制备

(1) 标准溶液标准储备液

准确量取 21 种元素混合标准溶液 0.15 mL, 定容至 15 mL、Hg 和 Au 单元素标准溶液分别取 0.015 mL, 定容

至 15 mL, 用水配制成 As、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Pb、Sb、Sr、V、Zn 混合标准储备液 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 用 2% 硝酸溶液配制成 Hg 和 Au 标准储备液 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 各元素储备液及系列标准溶液浓度见表 2。

表 1 玫瑰花及其产品来源及批号

编号	采样点	批号
S1	新疆和田地区于田县大马士草玫瑰	20180618
S2	新疆和田地区洛浦县	20180704
S3	新疆和田地区种植基地 1	20190620
S4	新疆和田地区种植基地 2	20190731
S5	新疆和田地区(恩萨尔: 分紫)	20181004
S6	安徽地区玫瑰花花瓣	2019005
S7	甘肃地区玫瑰花花瓣 1	20180606
S8	甘肃地区玫瑰花花瓣 2	20180708
S9	巴基斯坦地区玫瑰花花瓣	20180627
S10	新疆和田地区(佳斯特)	20180525
S11	和田皮山县玫瑰花酱	20180925
S12	和田皮山县玫瑰花酱	20190819
S13	山东玫瑰花酱	20180914

表 2 各元素储备液及系列标准溶液浓度

元素	储备液浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	列标准溶液浓度/($\mu\text{g}/\text{L}$)
Hg	1	0、0.2、0.5、1、2、5
Cu	1	0、1、10、20、40、100
As、Cd、Co、Mo、 Pb、Sb、V	1	0、0.5、1、5、10、20
Ca、Fe、Mg、Mn、 Sr、Zn	1	0、20、40、80、160、 200、300

(2) 混合内标溶液

分别精密量取铈(Re)、铟(In)、铑(Rh)、锗(Ge)单元素内标溶液 0.05 mL, 定容至 50 mL, 用水稀释制成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标溶液。

(3) 供试品溶液的制备

粉碎好的样品(S1~S10) 不过筛, 准确称取 0.15g(精确至 0.0001 g), 将直接准确称取样品(S11~S13) 0.2 g(精确至 0.0001 g), 置于聚四氟乙烯消解管中。精密移取浓硝酸 8 mL 置于消解管中, 在消解仪上 100 $^{\circ}\text{C}$ 预消解 20 min, 然后放置于微波消解仪中, 按照仪器设定程序运行(表 3), 消解结束后, 再置消解仪中 140 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至 1 mL 取出, 冷却,

用少量水洗涤消解管 3 次, 定容置 15 mL 聚丙烯量瓶中, 摇匀, 即得供试品。上述同样方法消解完毕, 将消解液转移到量瓶中并加入 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ Au 标液, 再用 2%(V/V) 硝酸定容置 15 mL 聚丙烯量瓶中, 摇匀, 即得测定汞元素的供试品。同时, 随行浓硝酸为空白试验溶液。测定结果超出标准曲线的范围, 用 1% 硝酸稀释到合适倍数进行测定即可。

表 3 微波消解时间-温度程序

步骤	升温时间/min	恒温时间/min	控制温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	7	2	120
2	5	2	150
3	6	20	180

(4) 标准曲线绘制

所有测定样品均通过三通管在线内标混合器在线接入内标元素, 所用内标元素的选择应遵循与目标元素质量相近, 电离能也与目标元素相近的原则^[22]。以 Re 为内标测定 Hg、Pb、以 In 为内标测定 Cd、Sb 以 Rh 为内标测定 Mo, 以 Ge 为内标测定 As、Zn、Cu、Co、Ca、Fe、Mg、Mn、Sr、V)。在优化后的 ICP-MS 工作条件下测定标准溶液和空白溶液, 并以目标金属元素/内标元素的信号强度比值为纵坐标(Y), 各标准溶液浓度值为横坐标(X)绘制标准曲线, 并根据标准曲线计算样品溶液中目标金属元素的浓度。

3 结果与分析

3.1 干扰及校正

质谱干扰来源于等离子体中产生的分子(或多原子)以及相同质量数的其他原子与目标元素的名义质量相同而发生的质谱重叠。本实验采用动能歧视(kinetic discrimination, KED)模式消除质谱干扰。产生基体效应会对待测元素产生抑制作用, 消除基体效应是准确测定的前提和关键。内标法会对基体效应产生补偿作用, 故本实验采用内标校正法来消除基体干扰^[23-25]。

3.2 线性关系

回归方程与线性范围见表 4。结果表明, 各单元素标准溶液线性关系良好。相关系数 $r^2 > 0.999$, 钙、镁、铁、锌、锰、镉在高浓度 20~300 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内与测量值与内标测量值的比值具有良好的线性, 其他元素在低浓度 0~80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内与测量值与内标测量值的比值具有良好的线性。

3.3 检出限与精密度

取空白样品溶液, 以连续 11 次测定空白样品溶液响

应值的 3 倍标准偏差(3SD) 所对应的待测元素浓度作为检出限。结果见表 4。取系列混合标准溶液(Ca、Mg、Fe 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$; As、Sb、Co、Cu、Mn、Mo、Pb、Sr、V、Zn 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$; Cd、Hg 浓度为 2 $\mu\text{g/L}$)适量,按“2.1”项下 ICP-MS 条件连续进样 6 次,计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),分析方法的精密度。结果表明具有较高精密度,检出限低。结果见表 4。

3.4 重复性和稳定性实验结果

分别取同一批次样品(编号: S7)适量,共 6 份,按“2.2.2(3)”项下方法制备供试品溶液,考察重复性情况,再按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样,记录各元素的浓度并算出含量,结果见表 5。As、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Pb、Sb、Sr、V、Zn、Hg 平均含量的 RSD 为 1.1%~3.7%。

表明方法重复性良好。在同样的方法和条件下,分别对供试品在一天内的 0、2、4、8、12、24 h,进行 6 次自动进样,每次进样过程都需要重新点炬,记录各元素在各时间段的浓度,并计算 RSD,结果见表 5。15 种元素含量的 RSD 为 1.9%~3.9%,表明供试品溶液中各元素室温放置 24h 稳定性良好。

3.6 加标回收率实验

取已知含量的样品(编号: S7) 0.15 g,精密称定,共 15 份,分别精密加入一定量的各元素标准溶液,按“2.2.2(3)”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样测定,重复测定 3 次。计算得到各元素的平均回收率 92.0%~131.2%,RSD 为 0.6%~3.5%,测得值均在标准值范围内,表明本方法准确可靠。结果见表 6。

表 4 各元素的线性关系、检出限及 RSD($n=6$)
Table 4 linear relationship, limit of detection and RSD for each element($n=6$)

元素	回归方程	r^2	线性范围/ $\mu\text{g/L}$	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%
Ca	$Y=46738X-2.2663$	0.999 8	20~300	5.633	2.252
Mg	$Y=1127.8X-3.3756$	0.999 9	20~300	2.685	1.286
Fe	$Y=6306.2X-9.41\times 10^{-2}$	0.999 8	20~300	2.447	2.654
Hg	$Y=1260.7X-0.1011$	0.999 3	0.2~5.0	0.229	3.028
Cd	$Y=7785.3X-6.5\times 10^{-3}$	0.999 9	0.5~20.0	0.041	1.325
Pb	$Y=448.11X-1.0936$	1.0000	0.5~20.0	0.050	0.646
Sb	$Y=1915.9X-0.1999$	0.999 9	0.5~20.0	0.020	0.415
As	$Y=926.15X-0.1302$	0.999 8	0.5~20.0	0.033	2.180
Co	$Y=73.002X-8.44\times 10^{-2}$	0.999 8	0.5~20.0	0.054	0.373
Cu	$Y=96.039X-8.8\times 10^{-3}$	0.999 8	1~100	0.107	0.607
Mn	$Y=241.84X-0.9366$	0.999 5	10~300	0.033	1.033
Mo	$Y=6145.8X-0.1788$	0.999 9	0.5~20.0	1.052	1.450
V	$Y=193.54X-0.2074$	0.999 9	0.5~20.0	0.259	0.606
Zn	$Y=596.37X-0.1905$	0.999 8	10~300	1.147	1.399
Sr	$Y=661.67X-1.3567$	0.999 6	10~300	0.033	0.556

表 5 稳定性与重复性实验结果($n=6$) (mg/kg)
Table 5 Results of repeatability and stability tests($n=6$) (mg/kg)

元素	稳定性	RSD%	重复性	RSD%	元素	稳定性	RSD%	重复性	RSD%
As	0.106	3.0	0.103	1.2	Ca	1425.3	3.8	1496.7	1.2
Cd	0.014	3.4	0.013	1.1	Co	0.204	3.7	0.207	1.9
Cu	5.324	2.8	5.284	3.0	Fe	696.39	3.1	685.5	3.4
Mg	1960.2	1.9	2004.7	2.9	Mn	45.824	2.4	44.020	2.5
Mo	0.187	3.9	0.179	1.9	Pb	1.073	3.8	1.060	3.7
Sb	0.026	2.1	0.026	3.3	Sr	32.218	3.2	31.826	3.5
V	0.944	3.1	0.905	2.2	Zn	31.950	3.0	33.04	3.5
Hg	0.017	2.7	0.016	2.2					

3.7 样品测定结果

取 10 批玫瑰花及 3 批玫瑰花酱粗粉适量, 按“2.2.4”项下方法制备供试品溶液, 平行 3 份, 再按“2.1”项下 ICP-MS 条件, 进样测定, 重复 3 次, 取 3 次读数的平均值进行计算, 结果见表 6。计算公式为:

$$w_x = (\rho_x - \rho_0) \times V / m,$$

式中: w_x : 样品中各元素含量, $\mu\text{g/g}$;

ρ_x : 为标准曲线读取的样品浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 : 为标准曲线读取的样品空白浓度, $\mu\text{g/L}$;

V : 样品定容体积, L;

m : 称样量, g。

由表 6 可见: 玫瑰花药材中 Ca、Mg、Fe、Zn、Sr、

Mn 的含量较为丰富; 玫瑰花酱中 Ca、Mg、Fe、Mn 的含量较丰富。重金属元素 Pb、As、Cd、Hg、Cu 的质量分数均低于我国 WM/T2-2004《药用植物及制剂 外经贸绿色行业标准》^[26]中对于中药材重金属含量的限定(Pb、As、Cd、Hg、Cu 元素的质量分数分别为小于等于 5.0、2.0、0.3、0.2、20 $\mu\text{g/g}$)。不同产地的玫瑰花与玫瑰花酱样品中同一元素的含量有明显差异($P < 0.01$), S4 和 S11、S12 各元素做比较, 可见 Ca、Mg、Fe、Mn 在 S4 上的含量高于 S11、S12。这些差距可能与玫瑰花不同种植地区空气、水、土壤等生长环境要素有关^[27,28]; 玫瑰花样品中的元素高于玫瑰花酱中对应元素的含量, 这是由于玫瑰花酱含有其他主要成分, 比如糖, 且玫瑰花酱在生产过程中会有部分元素的损失, 因此与纯粹玫瑰花相比含量较低。

表 6 加标回收率实验结果($n=3$)
Table 6 Results of recovery test ($n=3$)

元素	溶液浓度/ $(\mu\text{g/L})$	加标浓度/ $(\mu\text{g/L})$		实测浓度/ $(\mu\text{g/L})$		回收率/%		RSD%	
		低	高	低	高	低	高	低	高
As	3.1	2.5	5	5.8	8.7	107.6	112.5	1.2	2.6
Ca	42	50	100	98.5	151.5	113	109.5	3.2	0.6
Cd	0.13	2.5	5	2.7	6.2	102.8	121.4	1.7	2.2
Co	2.90	2.5	5	5.47	8.93	102.1	120.6	1.8	2.4
Cu	60	50	100	115.3	163.1	110.1	103.1	2.3	3.0
Fe	83.7	50	100	130.4	190.7	93.5	107	2.9	2.8
Mg	157.1	50	100	203.1	251.8	92	94.7	2.9	3.1
Mn	4.3	50	100	62.8	100.4	117	96.1	2.4	1.9
Mo	1.9	2.5	10	5.0	12.6	124	107	2.3	2.2
Pb	10.9	2.5	10	13.5	20.7	104	98	2.9	2.8
Sb	0.3	2.5	5	3.1	5.2	111.2	98.6	3.4	3.5
Sr	3.5	50	100	64.2	104.6	121.4	101.1	1.5	3.0
V	9.5	5	10	15.7	20.3	124	108	2.9	0.6
Zn	6.1	50	100	71.5	104.2	131.2	98.2	1.6	0.9
Hg	0.2	2.5	5	2.6	5.1	96	98	1.8	2.2

表 6 13 批样品中 15 种元素含量测定结果($n=3$) (mg/kg)
Table 6 Determination results of 15 kinds of element in 13 batches of samples ($n=3$) (mg/kg)

元素	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
As	0.06	0.02	0.11	0.2	0.1	0.28	0.08	0.04	0.03	0.04	0.01	Tr	0.01
Ca	1576	2180	1519	2361	923	3115	1696	3236	2399	1314	699.2	503.8	735.5
Cd	0.01	Tr	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	Tr	0.01	Tr
Co	0.08	0.06	0.21	0.26	0.16	0.33	0.12	0.18	0.07	0.12	0.02	0.02	0.02
Cu	5.08	3.32	6.35	5.26	7.38	4.95	6.3	7.2	4.82	8.25	0.46	0.52	0.71

续表 6

元素	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
Fe	415.9	475.9	658.4	1200	430.6	1142	593.2	573.4	418.7	515.4	298.9	200.2	615.9
Mg	2388	2799	2492	2248	1944	3003	2068	2662	2034	2450	480.2	365	615.9
Mn	721.7	578.4	1227	954.2	925.2	2889	913.3	1285	1098	1132	182.3	183.3	193.8
Mo	0.83	0.16	0.45	1.08	0.33	0.35	0.19	0.3	0.18	0.37	Tr	Tr	0.01
Pb	0.12	0.05	0.31	0.55	0.64	1.3	0.34	0.23	0.12	0.19	0.1	0.04	0.05
Sb	0.01	Tr	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	Tr	Tr	0.01	Tr	Tr
Sr	74.5	88.1	89.3	101	95.4	92.1	92.2	100	60.1	98.9	14.4	15.3	10.5
V	0.27	0.08	0.54	0.99	0.4	0.86	0.33	0.21	0.16	0.1	0.15	0.03	0.01
Zn	9.3	9.89	10.8	9.55	12.14	10.34	42.02	14.77	9.23	12.58	6.05	2.85	3.4
Hg	Tr	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	Tr	Tr	Tr

注: Tr:含量小于 0.005 mg/kg

4 结论与讨论

本研究采用微波消解法,并选择相应的内标元素以减小基体效应和仪器漂移,建立了 STD 和 KED 2 种反应池模式下的 ICP-MS 法,对玫瑰花与花酱中的 15 种金属元素含量进行测定。该方法操作简便快捷,灵敏,结果准确可靠,可以同时测定多种元素,并且可不经任何形式的分离或浓缩便能达到较低检出限,适用于玫瑰花中多种元素含量的测定,为玫瑰花的质量控制和安全评价提供了参考依据。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中国药典第一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the Peoples Republic of China, Part I [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2015.
- [2] 尼米吐拉·艾拜杜拉, 买买提江·买盒木提, 木塔力甫·艾力. 维吾尔医常用药材[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民卫生出版社, 2005.
Nimitra E, Maimaitijiang M, Mutalifu, A. Uygur medicine commonly used in medicine [M]. Urumqi: Xinjiang People's Medical Publishing, 2005.
- [3] 张倍宁, 谢雪莲, 赖健. 酶法制备玫瑰花糖浆的工艺研究[J]. 粮油加工, 2010, (12): 161-164.
Zhang BN, Xie XL, Lai J. Study on enzymatic preparation of rose syrup [J]. Cere Oils Process, 2010, (12): 161-164.
- [4] 刘嘉, 赵庆年, 曾庆琪. 玫瑰花的化学成分及药理作用研究进展[J]. 食品与药品, 2019 21(4): 328-332.
Liu J, Zhao QN, Zeng QQ. Advances in chemical constituents and pharmacological activities of roses [J]. Food Drug, 2019, 21(4): 328-332.
- [5] 杨娜, 周柏松, 王亚茹, 等. ICP-MS 法测定丹参中 30 种微量元素的含量[J]. 中华中医杂志, 2019, 34(8): 3764-3768.
Yang N, Zhou BS, Wang YR, et al. Determination of 30 kinds of trace elements in *Radix salvia Miltiorrhizae* by ICP-MS [J]. Chin J Tradit Chin Med, 34(8): 3764-3768.
- [6] 王乐, 孟庆刚, 徐珊, 等. 黄芩苷金属离子配合物药效学作用概述[J]. 中华中医药学刊, 2007, 25(4): 709-711.
Wang L, Meng QG, Xu S, et al. The pharmacodynamics of Baicalin metal ion chelation [J]. Chin Arch Tradit Chin Med, 2007, 25(4): 709-711.
- [7] 周祖文. 影响中药微量元素的相关因素研究概括[J]. 微量元素与健康研究, 2002, 19(1): 66-68.
Zhou ZW. A summary of related factors affecting trace elements of traditional Chinese medicine [J]. Res Trace Elem Health, 2002, 19(1): 66-68.
- [8] 黄倩, 伊智慧, 盛振华, 等. ICP-OES 法测定 9 种产地玫瑰花中 15 种微量元素[J]. 浙江中医药大学学报, 2015, 39(3): 217-220.
Huang Q, Yin ZH, Sheng ZH, et al. Determination of 15 trace elements in 9 kinds of roses by ICP-OES [J]. J Zhejiang Chin Med Univ, 2015, 39(3): 217-220.
- [9] Clarkson TW, Magos L. The toxicity of mercury and its chemical compounds [J]. Crit Rev Toxicol, 2006, 6(8): 609-662.
- [10] Caussy D. Cause study of the impact of understanding bioavailability arsenic [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2003, 56(1): 164-173.
- [11] GB2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
GB2762-2017 National food safety standard-Maximum levels of contaminants in food [S].
- [12] 方怀防, 黄庆竹, 张林碧, 等. ICP-MS 法测定不同产地厚朴中金属元素[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2018, 37(1): 15-18.
Fang HF, Huang QZ, Zhang LB, et al. Determination of metal elements in *Magnolia officinalis* from different habitats by ICP-MS [J]. J South Cent Univ(Nat Sci Ed), 2018, 37(1): 15-18.
- [13] Afroz S, Sina A, Reza Z, et al. Determination of heavy metals (lead, cadmium, arsenic, and mercury) in authorized and unauthorized cosmetics [J]. Cutan Ocul Toxicol, 2019, 38(3): 1-5.
- [14] Tekin Ş, Funda E, Şakir Y. Mercury(II) adsorption by a novel adsorbent mercapto-modified bentonite using ICP-OES and use of response surface methodology for optimization [J]. Microchem J, 2018, (138): 360-368.
- [15] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the Peoples

- Republic of China, Part IV [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2015.
- [16] 邓晓庆. FAAS、GFAAS、ICP-AES、ICP-MS 四种分析仪器法的比较[J]. 云南环境科学, 2006, 25(4): 56–57.
- Deng XQ. Compare of four analytical apparatus of FAAS, GFAAS, ICP-AES and ICP-MS [J]. Yunnan Environ Sci, 2006, 25(4): 56–57.
- [17] 兴丽, 王梅, 赵凤敏, 等. ICP-MS 两种模式下测定亚麻籽中微量元素及其不确定度评定[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, (1): 228–232.
- Xing L, Wang M, Zhao FM, *et al.* Determination and uncertainty evaluation of microelements in flaxseed by using ICP-MS under two modes [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2014, (1): 228–232.
- [18] Koppelaar DW, Eiden GC, Barinaga CJ. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications [J]. J Anal Spectrom, 2004, 19(5): 561–570.
- [19] 黄子敬, 陈孟君, 邓华阳, 等. 微波消解-ICP-MS 混合模式测定动植物源食品中 11 种金属元素[J]. 分析实验室, 2017, 36(1): 24–28.
- Huang ZJ, Chen MJ, Ding HY, *et al.* Determination of 11 trace elements in animal and plant origin food by microwave digestion with ICP-MS in mixed mode [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(1): 24–28.
- [20] 朱仁愿, 姬良亮, 张晓萍, 等. ICP-MS 法同时测定白石脂药材中 27 种重金属及微量元素的含量[J]. 中国药房, 2019, 30(10): 1380–1385.
- Zhu RY, Ji LL, Zhang XP, *et al.* Simultaneous determination of 27 kinds of heavy metals and trace elements in *Halloysium album* by ICP-MS [J]. China Pharm, 2019, 30(10): 1380–1385.
- [21] 汪建君, 朱樵苏, 段营辉, 等. ICP-MS 法测定清火栀麦片及胶囊中 25 种元素的残留量[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(6): 1134–1138.
- Wang JJ, Zhu QS, Duan YH, *et al.* Determination of 25 elements in Qinghuozhimai tablets and capsules by ICP-MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2019, 39(6): 1134–1138.
- [22] 胡圣虹, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 38–42.
- Hu SH, Lin SL, Liu SY, *et al.* Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS [J]. Chem J Chin Univ, 2000, 21(3): 38–42.
- [23] 王洁, 徐萍, 吴金莹. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱法同时测定食品菌中 16 种金属[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 7007–7010.
- Wang J, Xu P, Wu JY. Determination of 16 kinds of metal elements in edible fungi by microwave digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual., 2019, 10(20): 7007–7010.
- [24] 孙蕊, 李晓倩, 张巧曼, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定吐根药材中 36 种金属元素[J]. 医药导报, 2019, 38(6): 98–101.
- Sun H, Li XQ, Zhang QM, *et al.* Determination of 36 metallic elements in ipecacuanhae by ICP-MS [J]. Her Med, 2019, 38(6): 98–101.
- [25] 雷超海, 秦榛妮. ICP-OES/ICP-MS 测定食品添加剂碳酸钙中 15 种杂质元素[J]. 中国食品添加剂, 2017, (6): 204–208.
- Lei CH, Qin SN. Research on determination of 15 kinds of impurity elements in food additive calcium carbonate by ICP-OES/ICP-MS [J]. China Food Addit, 2017, (6): 204–208.
- [26] WM/T 2-2004 药用植物及制剂外经贸绿色行为标准[S].
- WM/T 2-2004 Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy [S].
- [27] 卿艳, 荀琰, 齐景梁, 等. ICP-MS 法分析野生穿山龙中的无机元素[J]. 华西药理学杂志, 2018, 33(1): 95–98.
- Qing Y, Gou Y, Qi JL, *et al.* Analysis of inorganic elements in *Dioscorea nipponica* Rhizoma from wild resource by ICP-MS [J]. West China J Pharm Sci, 2018, 33(1): 95–98.
- [28] 金鹏飞, 宋丽洁, 邹定, 等. ICP-MS 同时分析中药材中 7 种微量元素的方法研究[J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(21): 1660–1665.
- Jin PF, Song LJ, Zou D, *et al.* Determination of 7 trace elements in traditional Chinese medicine by ICP-MS [J]. Chin Pharm J, 2007, 42(21): 1660–1665.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



穆合拜提·木合塔尔, 实验员, 主要研究方向为食品质量分析及中药中微量成分的分析。

E-mail: muhabbat@ms.xjb.ac.cn



买吾兰江·买提努尔, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为食品质量分析及中药质量标准研究。

E-mail: mavlanjan@ms.xjb.ac.cn