

电感耦合等离子体质谱法测定柑橘皮中 18 种元素

颜立毅*, 郑丽斯

(江门市食品检验所, 江门 529000)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法测定柑橘皮中 Al、As、B、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Zn、Sb 18 种元素含量的分析方法。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法通过微波消解以及在线内标校正, 自带动能歧视模式消除干扰, 验证了线性范围、检出限、精密度和回收率。**结果** 该方法线性范围 10 ~ 100 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.0001 ~ 0.4202 $\mu\text{g/L}$, 回收率为 83.0% ~ 107.4%, 相对标准偏差为 0.61% ~ 3.62%。**结论** 该方法简单、快速、准确, 适用于柑橘皮中多种元素同时测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 微波消解; 在线内标校正; 柑橘皮; 多种元素

Determination of 18 elements in citrus peel by inductively coupled plasma mass spectrometry

YAN Li-Yi*, ZHENG Li-Si

(Jiangmen Food Inspection Institute, Jiangmen 529000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 18 metal elements including Al、As、B、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Zn、Sb in citrus peel by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** Through microwave digestion and on-line internal standard correction by inductively coupled plasma mass spectrometry. The interference by built-in kinetic energy discrimination mode was eliminated. The linear range, detection limit, precision and recovery rate were verified. **Result** The linear range of the method was 10–100 $\mu\text{g/L}$, the detection limit was 0.0001–0.4202 $\mu\text{g/L}$, the rate of recovery was 83.0%–107.4%, and the relative standard deviation was 0.61%–3.62%. **Conclusion** This method is simple, rapid and accurate, which is suitable for the simultaneous determination of multiple elements in citrus peel.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion; online internal standard correction; citrus peel; multiple elements

0 引言

柑橘主要分布在长江以南地区, 柑橘果皮经干燥处理后所得到的干性果皮, 其皮干燥后可放置陈久, 故称陈皮^[1]。陈皮以广东新会柑、茶枝柑的柑皮质最好, 所以中医处方常写“广陈皮”“新会皮”^[1-2]。近年来随着人们生活水平不断提高, 对陈皮的关注也越来越高。现在市面上柑橘

皮种类越来越多, 但是对柑橘皮各种金属元素检测方法没有统一的标准。有必要利用现代仪器分析技术对柑橘皮中多种元素进行系统研究分析, 建立柑橘皮中多种元素检测关键技术及确证方法, 为区分不同柑橘皮提供基础数据。

食品中金属元素的测定通常采用的方法有火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、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

*通信作者: 颜立毅, 工程师, 主要研究方向为食品检验。E-mail: yanliy2008@126.com

*Corresponding author: YAN Li-Yi, Engineer, No 36, Road Xinghe District Pengjiang Jiangmen City Guangdong 529000, China. E-mail: yanliy2008@126.com.

(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS) 等^[3-4]。火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法和原子荧光光谱法由于每次只对单种元素进行测定, 测定元素有限, 不能满足现在检测的需要。电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法都可以同时进行多元素测定, 但前者比后者的检出限更低。本研究采用电感耦合等离子体质谱法对市面上 7 种柑橘皮中的 18 种元素进行测定, 以建立柑橘皮中 18 种元素的 ICP-MS 测定方法, 以期柑橘皮中的 18 种元素含量测定提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与设备

iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞尔科技有限公司); ETHOS UP 型微波消解仪(意大利麦尔斯通公司); Milli-Q Reference 超纯水处理系统(美国密理博公司); XL-280B 多功能粉碎机(永康市小宝电器有限公司)。

1.2 材料与试剂

样品: 市面上销售 7 种柑橘, 取皮烘干。

试剂: 硝酸($\geq 65\%$, 分析纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); GNM-M225022-2013 混合标准溶液(Al、As、B、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Zn、Sb, 质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、溶剂盐酸 15%、硝酸 5%、痕量氢氟酸、GNM-M032451-2013 内标标准溶液(Be、Bi、In, 浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、溶剂硝酸 12%、痕量盐酸(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 标准超纯水由 Milli-Q Reference 超纯水处理系统制得; 30%过氧化氢(分析纯, 广州化学试剂厂)。

1.3 配制标准溶液

1.3.1 系列混合标准溶液的配制

准确量取一定体积的混合标准溶液储备液, 用体积分数为 2%硝酸配制标准工作曲线溶液, 溶液中 Al、As、B、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Zn、Sb 质量浓度为 10、20、40、60、80、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3.2 内标标准溶液的配制

准确量取一定体积的内标标准溶液储备液, 用体积分数为 2%硝酸配制 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准工作溶液。

1.4 样品处理

先用多功能粉碎机粉碎样品, 准确称取柑橘皮 0.2000 g 于四氟乙烯消解罐中, 加入 8 mL 硝酸和 1 mL 30%过氧化氢, 静置 10 min, 然后微波消解仪程序消解。微波消解仪条件为: 12 位消解罐, 从 0 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 125 $^{\circ}\text{C}$, 稳定 5 min, 然后升温到 180 $^{\circ}\text{C}$, 稳定 10 min 至消解结束。试样消解完全后冷却, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容。同时做空白实验。

1.5 仪器条件

当仪器真空度达到要求时, 按照仪器操作步骤, 先对进样系统进行优化, 再用调谐液调整仪器各项指标, 使仪器灵敏度、氧化物及双电荷等各项指标达到测定要求。仪器测定部分参数如表 1。

表 1 iCAP RQ 型 ICP MS 测定仪器参数
Table 1 iCAP RQ type ICP MS measuring instrument parameters

参数	数值	参数	数值
射频功率	1550 W	辅助气流量	0.8 L/min
雾化室温度	2.6 $^{\circ}\text{C}$	雾化气流量	1.0 L/min
冷却气流量	14 L/min	驻留时间	0.01 s
蠕动泵转速	40.0 r/min	反应池气流量(He)	4.9 mL/min

1.6 金属元素含量测定方法

将空白溶液、系列混合标准溶液和样品待测液按表 1 的工作参数和编辑测定程序分别导入 ICP-MS 测定, 在线加入内标标准溶液做内标校正, 内标液管与进样液管通过三通阀 1:1 在线加入。由工作站软件 Qtegra 分析数据, 绘制标准曲线, 计算样品待测液中各元素含量。

2 结果与分析

2.1 微波消解条件的选择

柑橘皮样品的前处理拟采用微波消解作为溶样方式, 该法具有快速^[4-8]、空白值低^[9-11]和消除或降低易挥发样品在消化过程中的损失和被污染的可能性等优点^[12-14]。样品消解通常采用硝酸、高氯酸和过氧化氢等强氧化剂作为消解溶剂。样品中含有有机物和微量油脂类, 加入消解溶剂直接微波消解可能会引起剧烈反应而发生爆炸, 因此在微波消解前样品用消解溶剂浸泡。实验比较了几种消解方式如表 2, 因此选择 8 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢为最佳前处理条件。

表 2 不同条件下样品前处理状态
Table 2 Sample pretreatment status under different conditions

消解溶剂	5 mL 硝酸	8 mL 硝酸	5 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢	8 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢
消解后溶液状态	混淡黄	清微黄	清微黄	无色透明

2.2 干扰的消除

在 ICP-MS 测定中, 主要存在 2 类干扰: 质谱干扰和非质谱干扰, 主要来自样品基体或溶样酸中的元素和等离子体用的氩气及液氩中的杂质。质谱干扰可分为: (1)同量异位素干扰; (2)多原子离子干扰; (3)数学干扰; (4)难熔氧

化物离子干扰;(5)双电荷离子干扰。非质谱干扰又称基体效应,此类干扰较为复杂。大多数情况下,干扰的程度与样品基体的性质有关。通常校正非质谱干扰方法有:稀释法、内标校正、标准加入法、氦气气溶胶稀释和化学分离法。质谱干扰采用iCAP RQ型ICP MS自带动能歧视模式,动能歧视模式可阻挡低多原子离子进入质量分析器而被过滤掉,即干扰被消除。同时,尽量避免引入高浓度样品溶液,将高浓度样品稀释后再测定。

2.3 工作曲线及检出限

利用系列混合标准溶液测定18种元素含量,结果见表3。

表3。

由表3可知,各元素回归方程在10~100 μg/L的范围内线性关系良好,相关系数在0.9985~0.9997之间,背景等效浓度在0.001~0.887 μg/L之间,检出限在0.0001~0.4202 μg/L之间。

2.4 方法精密度和回收率

选取其中一份样品,先对其进行测试,求出本底值,再加入已知浓度的标准溶液,在同一测试条件下,进行重复性测试($n=7$),计算各金属元素的精密度和加标回收率,结果见表4。

表3 18种元素的回归方程、相关系数、背景等效浓度及检出限

Table 3 Regression equation, correlation coefficient background equivalent concentration and detection limit of 18 elements

元素	回归方程	相关系数	背景等效浓度/(μg/L)	检出限/(μg/L)
B	$Y=122.8765X+108.9706$	0.9997	0.887	0.4202
Al	$Y=320.7148X+161.1403$	0.9992	0.502	0.2524
Ti	$Y=4199.4835X+171.0297$	0.9998	0.041	0.0186
Cr	$Y=21365.5288X+911.2779$	0.9990	0.043	0.0114
Mn	$Y=9461.2076X+713.6754$	0.9997	0.075	0.0070
Fe	$Y=1789.6115X+1516.6040$	0.9985	0.181	0.0492
Ni	$Y=9446.0895X+1338.3433$	0.9991	0.142	0.0141
Cu	$Y=2532.2752X+2241.3900$	0.9990	0.087	0.0038
Zn	$Y=4711.9070X+9406.8091$	0.9993	0.496	0.1373
As	$Y=2053.5973X+16.6428$	0.9995	0.008	0.0082
Se	$Y=59.0173X$	0.9995	0.001	0.0001
Sr	$Y=1033.0161X+222.0754$	0.9997	0.022	0.0069
Cd	$Y=8507.4215X+132.2418$	0.9994	0.016	0.0007
Sn	$Y=1481.0033X+362.1708$	0.9992	0.025	0.0185
Sb	$Y=1310.7008X+53.3680$	0.9993	0.004	0.0032
Ba	$Y=5401.3421X+362.0821$	0.9992	0.067	0.0131
Hg	$Y=1549.8913X+3024.3751$	0.9991	0.198	0.0069
Pb	$Y=8183.9031X+7322.5995$	0.9994	0.082	0.0160

注:Y为待测元素含量,mg/kg;X为被测元素含量,mg/kg。

表4 样品中各元素的回收率及精密度测定结果($n=7$)

Table 4 Results of recovery and precision determination of each element in the sample($n=7$)

元素	本底值/μg	低加标				高加标			
		加标值/μg	测定值/μg	回收率/%	精密度/%	加标值/μg	测定值/μg	回收率/%	精密度/%
B	0.4453	0.20	0.6113	83.0	0.61	2.0	2.2393	89.7	0.65
Al	3.4588	0.20	3.6626	101.9	1.86	2.0	5.3108	92.6	1.96
Ti	0.2660	0.20	0.4776	105.8	2.35	2.0	2.116	92.5	2.41
Cr	0.0253	0.20	0.2225	98.6	1.15	2.0	1.9413	95.8	1.21
Mn	0.2899	0.20	0.4953	102.7	1.30	2.0	2.1779	94.4	1.39

表4(续)

元素	本底值/ μg	低加标				高加标			
		加标值/ μg	测定值/ μg	回收率/%	精密度/%	加标值/ μg	测定值/ μg	回收率/%	精密度/%
Fe	2.0381	0.20	2.2313	96.6	3.48	2.0	4.0261	99.4	3.62
Ni	0.0544	0.20	0.2554	100.5	0.81	2.0	2.0244	98.5	0.85
Cu	0.1059	0.20	0.3149	104.5	1.78	2.0	2.0379	96.6	1.86
Zn	0.1307	0.20	0.3455	107.4	1.60	2.0	1.9947	93.2	1.66
As	0.0023	0.20	0.2095	103.6	1.72	2.0	1.8003	89.9	1.78
Se	0.0068	0.20	0.2096	101.4	2.53	2.0	1.8708	93.2	2.66
Sr	0.03531	0.20	0.23811	101.4	1.31	2.0	1.84331	90.4	1.35
Cd	0	0.20	0.2022	101.1	0.62	2.0	1.984	99.2	0.68
Sn	0.3983	0.20	0.6075	104.6	2.04	2.0	2.2623	93.2	2.11
Sb	0.0002	0.20	0.1994	99.6	0.76	2.0	1.9622	98.1	0.81
Ba	0.0790	0.20	0.288	104.5	0.73	2.0	1.933	92.7	0.79
Hg	0	0.20	0.206	103.0	2.14	2.0	2.05	102.5	2.19
Pb	0.0208	0.20	0.2216	100.4	1.15	2.0	1.9988	98.9	1.21

由表4可知,方法的精密度为0.61%~3.62%,加标回收率为83.0%~107.4%,满足实验的要求。

2.5 样品测定结果

按照上述优化的实验方法对7种柑橘皮进行检测,平行测3次,平均值结果见表5。

表5 样品的测定结果(mg/kg)
Table 5 Determination results of samples(mg/kg)

元素	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7
B	2.2506	2.3486	2.5988	3.0851	2.2263	2.3458	3.0999
Al	11.2251	5.1179	7.4435	2.8175	17.2937	7.4028	4.9917
Ti	1.5590	1.7551	1.1212	1.0038	1.3299	1.6744	1.5671
Cr	0.1024	0.1587	0.0917	0.1407	0.1266	0.1131	0.3856
Mn	0.6646	0.6504	0.9823	0.5159	1.4497	0.7170	0.8427
Fe	8.0671	7.2065	7.0033	5.7839	10.1906	6.4308	6.9204
Ni	0.0043	0.0523	0.0745	0.0923	0.0272	0.0154	0.0522
Cu	0.5046	0.8188	0.8263	0.3762	0.5293	0.6458	0.7196
Zn	8.0932	6.8166	0.9666	4.9035	0.6535	12.3616	1.1446
As	0.0116	0.0132	0.0112	0.0110	0.0114	0.0007	0.0447
Se	0.0325	0.0221	0.0440	0.0111	0.0338	0.0574	0.0560
Sr	1.6146	4.2776	1.0453	1.2556	1.7654	3.0910	1.2207
Cd	0	0	0	0	0	0	0
Sn	1.8156	1.8424	1.9238	1.9617	1.9916	2.0593	2.3801
Sb	0.0036	0.0037	0.0037	0.0031	0.0008	0.0002	0.0016
Ba	0.9494	2.5277	1.3856	1.5944	0.3952	1.8305	1.4538
Hg	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0.1395	0.1142	0.0914	0.0767	0.1039	0.0941	0.2803

3 结论

本研究建立了ICP-MS测定柑橘皮中18种元素的方法,通过优化前处理条件、采用仪器自带消除干扰的动能歧视模式,大大减少干扰。相比于GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[15],本方法不仅测定准确快速、检出限低及重现性好,而且能够实现多种元素同时测定,操作方便快捷,适合于柑橘皮中多种元素的同时测定。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (One) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [2] 郑小吉, 詹晓如, 王小平. 陈皮道地性研究近况[J]. 江西中医药, 2008, 39(7): 71-72.
ZHENG XJ, ZHAN XR, WANG XP. Recent research on genuine tangerine peel [J]. Jiangxi J Tradit Chin Med, 2008, 39(7): 71-72.
- [3] 郭念欣, 李颖春, 谢伟桥, 等. 广陈皮与陈皮 HPLC 指纹图谱的建立与鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7): 90.
GUO NX, LI YC, XIE WQ, et al. Establishment and identification of HPLC fingerprint of Guangdong tangerine peel and tangerine peel [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2011, 17(7): 90.
- [4] 廖红梅, 覃然, 陈璐, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定葡萄酒中 32 种元素的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(12): 4899-4903.
LIAO HM, QIN R, CHEN L, et al. Determination of 32 kinds of elements in wine by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(12): 4899-4903.
- [5] 张丹丹, 高洁, 周宇, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中的 6 种重金属元素[J]. 中国酿造, 2018, 37(7): 185-188.
ZHANG DD, GAO J, ZHOU Y, et al. Simultaneous determination of 6

- kinds of heavy metal elements in liquor and spirits by ICP-MS [J]. *China Brew*, 2018, 37(7): 185–188.
- [6] 樊伟, 王若燕, 王晶, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定黄酒中23种元素[J]. *中国公共卫生管理*, 2017, 33(3): 304–307.
FAN W, WANG RY, WANG J, *et al.* Determination of 23 elements in yellow rice by ICP-MS [J]. *Chin J Public Health Manag*, 2017, 33(3): 304–307.
- [7] 王雅玲, 张晓华, 吴旻妍. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中23种元素[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(2): 20–22.
WANG YL, ZHANG XH, WU MY. Determination of 23 elements in drinking water by ICP-MS [J]. *Chem Anal Metr*, 2013, 22(2): 20–22.
- [8] 王伟, 江小明, 杨永, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中7种金属元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(3): 1053–1056.
WANG W, JIANG XM, YANG Y, *et al.* Determination of 7 metal elements in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(3): 1053–1056.
- [9] 姜华军, 魏敏, 臧汝瑛, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定天然矿泉水中15种元素[J]. *食品安全导刊*, 2017, (24): 145–148.
JIANG HJ, WEI M, ZANG RY, *et al.* Determination of 15 elements in natural mineral water simultaneously by ICP-MS [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2017, (24): 145–148.
- [10] 刘泽静, 王志昱, 孙兆鹏, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定罐头食品中10种元素[J]. *职业与健康*, 2017, 33(23): 3224–3226, 3236.
LIU ZJ, WANG ZY, SUN ZP, *et al.* Determination of 10 elements in canned foods by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. *Occup Health*, 2017, 33(23): 3224–3226, 3236.
- [11] 赵小学, 袁懋, 闫锋, 等. 微波消解/ICP-MS法测定粮食中的18种痕量元素[J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 609–613.
- ZHAO XX, YUAN M, YAN F, *et al.* Determination of 18 trace elements in grain by microwave digestion/ICP-MS [J]. *Environ Chem*, 2018, 37(3): 609–613.
- [12] 黄雪影, 李家威, 郭剑雄, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定甘蔗中25种元素含量[J]. *甘蔗糖业*, 2013, (6): 56–59.
HUANG XY, LI JW, GUO JX, *et al.* Simultaneous determination of 25 elements in sugarcane by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Sugar Cane Sugar*, 2013, (6): 56–59.
- [13] 彭敏, 阮湘元, 刘传生, 等. ICP-MS法测定水中21种痕量元素[J]. *广东化工*, 2010, 37(5): 195, 199.
PENG M, YUAN XY, LIU CS, *et al.* Determination of 21 trace elements in water by ICP-MS [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2010, 37(5): 195, 199.
- [14] 方亚敏, 张慧敏, 朱圆圆, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定粮食中44种元素[J]. *首都公共卫生*, 2017, 11(6): 262–266.
FANG YM, ZHANG HM, ZHU YY, *et al.* Determination of 44 elements in grain by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Capital J Public Health*, 2017, 11(6): 262–266.
- [15] GB 5009.268—2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268—2016 National food safety standards-Determination of multi elements in food [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



颜立毅, 工程师, 主要检验方向为食品检验。

E-mail: yanliyi2008@126.com