

# 电感耦合等离子体质谱法测定坚果中微量元素

聂西度<sup>1</sup>, 符 靓<sup>2,\*</sup>

(1.湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002; 2.长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

**摘要:** 建立电感耦合等离子体质谱法测定坚果Li、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb 24种微量元素的分析方法。应用碰撞反应系统和炬屏蔽系统校正了质谱工作过程中的多原子离子干扰, 利用5%甲醇在等离子体中的增敏效应改善了难电离元素质谱分析的灵敏度, 获得了仪器的最佳质谱工作参数。采用国家标准物质大米(GBW 10045)验证方法的准确性和精密度。结果表明, 所有待测元素的检出限在0.002~0.290 μg/L之间。该方法准确度高、精密度好, 可用于坚果的质量评价和安全评估。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 坚果; 八极杆碰撞/反应池; 微量元素; 甲醇

Determination of Trace Elements in Nuts by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

NIE Xi-du<sup>1</sup>, FU Liang<sup>2,\*</sup>

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

**Abstract:** This paper describes a simple method for the determination of Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl and Pb in nuts using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). An octopole reaction system (ORS) and a shield torch system (STS) were used to eliminate the interferences from polyatomic ions. The sensitivity of element analysis for those which are difficult to ionize was improved by the addition of 5% methanol. Optimum instrumental working parameters were established. The accuracy and precision of the proposed method were validated by the use of rice reference material (GBW 10045). The limits of detection for 24 elements were in the range of 0.002–0.290 μg/L. This method was sensitive, precise and applicable for quality evaluation and safety assessment of nuts.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); nuts; octopole reaction system (ORS); trace elements; methanol

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)10-0227-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201310050

坚果是植物的一类果实, 果皮坚硬且成熟时不开裂, 内含1粒种子。通常用来泛指类似果皮坚硬的干果类。坚果类食品营养成分丰富, 其中蛋白质含量较高, 接近于豆类植物并且远高于粮食类, 对人体有一定的营养价值; 坚果的脂肪含量也较高, 它们被认为是极佳的食物及能量来源, 在食物的分类中坚果又被归类为脂肪类食物, 高热量高脂肪是坚果的特性, 其中所含的脂肪绝大部分是属于多不饱和脂肪酸, 而多不饱和脂肪酸具有降低血清总胆固醇、低密度脂蛋白及三酰甘油水平和提高高密度脂蛋白水平的作用; 此外坚果类食品还含有矿物质、维生素、氨基酸、膳食纤维等。

目前, 有关坚果类食物中无机组分的研究已有文献报道<sup>[1-2]</sup>, 研究方法主要有原子吸收法(atomic

absorption spectrophotometer, AAS)<sup>[3-5]</sup>, 电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)法和电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法<sup>[6-9]</sup>。其中AAS法分析速度较慢, 不适合批量产品的分析, 具有一定的局限性; ICP-OES法具有简单快速的分析特点, 但对于超痕量元素的分析其检出限较高达不到要求; ICP-MS法具有良好的检出限和较宽的线性范围, 是目前无机微量元素分析中应用最广泛的分析方法之一, 但在分析过程中所存在的质谱干扰一直是困扰ICP-MS的技术难题, 相应的解决方案主要有高分辨ICP-MS技术<sup>[10]</sup>、冷等离子体技术<sup>[11]</sup>、屏蔽炬技术<sup>[12]</sup>、干扰方程校正技术<sup>[13]</sup>和碰撞/反应池技术<sup>[14]</sup>, 其中, 碰撞/反应池技

收稿日期: 2012-05-27

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(12JJ6010; 13JJ3123); 湖南省重点学科建设项目

作者简介: 聂西度(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为光谱和质谱分析方法。E-mail: nxd1922@vip.sina.com

\*通信作者: 符靓(1987—), 女, 助教, 硕士, 研究方向为质谱分析方法。E-mail: fuliang@vip.163.com

术是目前消除ICP-MS质谱干扰最有效、最先进的手段，该技术不需要改变离子源的工作状态，仅在干扰离子进入质谱仪真空系统后，在碰撞/反应池中采用特定的气体来消除这些干扰离子。本实验采用微波消解制样，应用八极碰撞/反应系统(octopole reaction system, ORS)，建立ICP-MS法同时测定榛子、腰果、杏仁、开心果、松子5种坚果中24种微量元素的分析方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

Li、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Ag、In、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Bi标准储存溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 国家标准物质研究中心。质量分数分别为68%优级纯HNO<sub>3</sub>和40%优级纯H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，实验用水为超纯水(电阻率 $\geqslant 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.2 仪器与设备

7500c电感耦合等离子体质谱仪 美国Agilent公司；美国MARS-X微波消解系统 美国CEM公司；Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

准确称取0.5000g粉状样品于消解罐内，加入3mL HNO<sub>3</sub>溶液、2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液，旋紧顶盖后放入微波炉内，微波消解程序为升压控制模式，消解完成后将透明液用超纯水转移至50mL容量瓶中，定容待测，同时制备空白样品。所有空白、标准、待测液均通过双蠕动泵管进样系统在线加入1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的Sc、In、Bi混合内标溶液。

#### 1.3.2 质谱仪工作条件

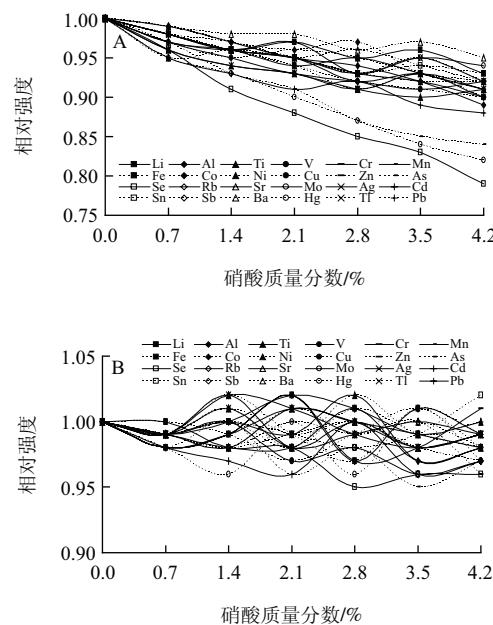
仪器工作参数的优化由全自动调谐得到，其总体参数为(CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>)<1%。具体优化参数为高频功率1400W、等离子气流量15.0L/min、雾化气流速0.70L/min、He流量4.5mL/min、H<sub>2</sub>流量3.5mL/min、样品提升量0.1mL/min、采样深度7.2mm、积分时间3s、重复采样次数3。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品处理条件

在样品前处理过程中为防止挥发性元素如As、Se、Hg的损失，实验采用了密闭微波消解前处理方法，在消化液中残存大量的硝酸，进入等离子炬中会消耗大量等离子体能量，从而严重影响待测元素的电离效率，导致部分高电离能元素的离子化效率显著降低。在分析过程中常常采用质量分数3.5%硝酸介质为外标进行校正，图1A表明，硝酸0~4.2%变化范围内，所有待测元素的谱线强度均呈下降趋势，特别是难电离元素As、Se、Hg

的下降幅度显著。采用标准加入法可以很好地解决此类问题，但本实验待测品种类较多，而对于不同基质的样品消化液则需要分别进行加标，操作过程过于复杂繁琐。借鉴有机试剂在等离子体分析过程中具有一定的增敏效应<sup>[15]</sup>，本实验采用在外标溶液和消解液中均加入有机试剂甲醇，图1B结果表明，5%(V/V)甲醇的加入显著地改善了部分元素、特别是难电离元素的分析信号。



A.无甲醇；B. 5%甲醇。

Fig.1 Impact of HNO<sub>3</sub> concentration on the relative intensity for the analytes

### 2.2 干扰的校正及检出限

坚果样品中磷、硫、钾的含量较高，在分析过程中存在明显的基体抑制与信号漂移现象，产生基体效应，易形成多原子离子对待测元素产生质谱干扰。通过同位素的选择最大程度地避免了同量异位素的重叠，消除部分质谱干扰；采用ORS有效地校正了同位素选择所不能避免的多原子离子质谱干扰；选择不同的内标元素克服了待测元素分析过程中所存在的基体效应，各待测元素同位素、ORS模式以及内标元素的选择见表1。

分别配制0~5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Li、V，0~50.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Ti、Cr、Co、Ni、Sn、Sb、Ba、Hg、Tl，0~500.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Al、Fe、Cu、As、Se、Rb、Sr、Mo、Pb，0~3000.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Mn、Zn标准溶液，在优化的实验条件下，对各待测元素与内标计数值的比值及以各待测元素的浓度进行线性回归。用样品空白溶液重复测定11次，计算标准偏差，其测量结果标准偏差3倍所计算的质量浓度值即为检出限，各元素的线性范围、线性相关系数及检出限如表1所示。所有待测元素的检出限在0.002~0.290 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。



- [5] 许景秀, 李尚德. FAAS法测定豫南板栗中的微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16(5): 56-59.
- [6] NAOZUKA J, VIEIRA E C, NASCIMENTO A N, et al. Elemental analysis of nuts and seeds by axially viewed ICP OES[J]. Food Chem, 2011, 124(4): 1667-1672.
- [7] WELNA M, KLIMPEL M, ZYRNICKI W. Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry[J]. Food Chem, 2008, 111(4): 1012-1015.
- [8] KANAMKUMARATH S S, WUILLOUD R G, CARUSO J A. Studies of various elements of nutritional and toxicological interest associated with different molecular weight fractions in Brazil Nuts[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(19): 5773-5780.
- [9] MOMEN A A, ZACHARIADIS G A, ANTHEMIDIS A N, et al. Use of fractional factorial design for optimization of digestion procedures followed by multi-element determination of essential and non-essential elements in nuts using ICP-OES technique[J]. Talanta, 2007, 71(1): 443-451.
- [10] ENISOY-KARAKAS S, GAGA E O, CANKURCO, et al. Uncertainty of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based aerosol measurements[J]. Talanta, 2009, 79(5): 1298-1305.
- [11] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 124-128.
- [12] 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: 265.
- [13] NARDI E P, EVANGELISTA F S, TORMEN L, et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples[J]. Food Chem, 2009, 112(3): 727-732.
- [14] GUO Wei, HU Shenghong, XIAO Yufang, et al. Direct determination of trace cadmium in environmental samples by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2010, 81(11): 1463-1468.
- [15] 聂西度, 何晓梅, 李立波, 等. 有机酸在电感耦合等离子体质谱中基体效应的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7): 1420-1423.