

# ICP-MS 法测定蜂花粉中的微量元素含量

温力力, 任露陆, 郭新东, 罗东辉, 吴文海, 王斌, 柯振华

(广州市质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室, 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

**摘要:** 建立了蜂花粉中Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba和Pb共21种微量元素电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定的分析方法。样品经微波消解后用ICP-MS进行分析。优化实验条件下, 21种元素的线性范围为0~10 μg/mL, 线性关系良好, 相关系数均大于0.999, 方法的检出限为0.029~148.3 ng/g, 相对标准偏差(n=6)为0.6%~4.6%, 添加水平为0.002~3000 μg/g时, 蜂花粉样品中的21种元素平均加标回收率为91.7%~110%。应用于花粉的国家标准物质(GSB-17), 测定值与标准值的一致程度为91.2%~115.3%; 方法具有简单、快速和准确的特点, 是一种简便、快速分析蜂花粉中微量元素的方法。

**关键词:** 微量元素; 蜂花粉; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 应用研究

文章编号: 1673-9078(2012)8-1076-1079

## Application Study on Determination of Trace Elements in Bee Pollens by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WEN Li-li, REN Lu-lu, GUO Xin-dong, LUO Dong-hui, WU Wen-hai, WANG Bin, KE Zhen-hua

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

**Abstract:** A method was established to determination of Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba and Pb in bee pollens. After microwave digestion, the samples were determined directly by inductively coupled plasma mass spectrometry. Under the optimal conditions, the calibration curves for 21 trace elements were linear in the range of 0~10 μg/mL with correlation coefficients more than 0.999. The quantization limit of the method were ranged from 0.029 ng/g to 148.3 ng/g with RSD of 0.6%~4.6% (n=6). The mean recoveries of 21 trace elements from spiked samples at the spiking levels of 0.002~3000 μg/g were ranged from 91.7% to 110%. Results showed that the 21 trace elements values detected were in good agreement with the corresponding certified reference values in bee pollen (GSB-17), the degree of consistency were 91.2% to 115.3%. The proposed method is fast, simple, sensitive and accurate, which can meet the demand for determining 21 trace elements in bee pollens.

**Key words:** trace elements, bee pollens, microwave digestion, ICP-MS, application study

蜂花粉是蜜蜂采集植物的花粉加上蜜蜂自身的腺上分泌物、唾液等形成的不规则扁圆形的团状物, 含有氨基酸、不饱和脂肪酸、维生素、矿物质元素等活性物质, 营养价值极其丰富, 在国际上被誉为“完全营养食品”, 具有抗疲劳、调节内分泌、改善性功能及抗衰延寿养颜等作用<sup>[1]</sup>。随着蜂花粉保健品市场的扩大, 对其各种营养成分及功能因子的研究也在不断深

收稿日期: 2012-04-11

基金项目: 广州市科信局科技计划项目(穗科信字[2011]233-34号); 广东省质量技术监督局科技项目(2011ZS01)

作者简介: 温力力(1963-), 女, 工程师, 主要从事食品安全方面的研究

通讯作者: 郭新东(1976-), 男, 高级工程师, 主要从事食品营养与安全方面的研究

入<sup>[2-3]</sup>。因此, 建立简便、准确、灵敏的测定方法检测蜂花粉中的微量元素含量, 可以为营养学、医学、环境科学的研究提供有用的信息。

用于蜂花粉中微量元素分析的方法主要有火焰原子吸收光谱技术、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[4-11]</sup>。电感耦合等离子体质谱法<sup>[11-13]</sup>以其灵敏度高、检出限低、线性范围宽、抗干扰能力好、谱线简单及可同时进行多元素分析等优点, 迅速成为应用十分广泛的元素分析技术。本文采用微波消解-电感耦合等离子体质谱技术, 对蜂花粉中比较全面的微量元素的测定开展研究, 建立了同时测定蜂花粉中21种微量元素的分析方法, 以花粉的国家标准物质(GSB-17)进行

验证,表明方法具有良好的准确度和精密度,应用于本地6种不同蜜源蜂花粉的微量元素含量进行了检测和分析,对了解不同蜂花粉中微量元素的情况和指导消费者按需选择服食具有实际的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器和试剂

Agilent 7500cx 型电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 公司, 美国); Ethos Touch Control 微波消解系统 (Milestone 公司, 美国); Milli-Q 超纯水系统 (Millipore 公司, 美国); 单元素标准溶液: Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba 和 Pb 浓度均为 1000 mg/L (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)、Sn 标准溶液浓度为 500 mg/L (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); 质谱调谐液: Li (7)、Co (59)、Y (89)、Ce (140)、Tl (205) 浓度均为 0.01 g/L (Agilent 公司, 美国); 内标溶液为  $^6\text{Li}$ 、 $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{159}\text{Tb}$ 、 $^{209}\text{Bi}$  浓度为 0.001 g/L (Agilent 公司, 美国); 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 优级纯); 双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%); 超纯水 (18.2 M $\Omega$ ); 测试样品均产自广州。

本实验所用的玻璃仪器及聚四氟乙烯消解罐均在使用前分别用盐酸 (1+1, V+V)、硝酸 (1+1, V+V) 浸泡 1 h, 再用超纯水彻底冲洗干净。

本实验的仪器工作条件参照前期研究所优化的的仪器参数<sup>[14]</sup>。

### 1.2 样品前处理

称取粉碎后样品 1.000 g 于微波消解罐中, 加 5 mL 浓硝酸和 2 mL 30% 的双氧水溶液, 轻轻晃动消解罐, 然后滴入约 2 mL 高纯水, 在 1000 W 的功率下进行微波消解。微波消解升温程序为: 5 min 内由室温升到 120  $^{\circ}\text{C}$ , 并在此温度保持 3 min, 然后在 8 min 内继续升温到 220  $^{\circ}\text{C}$ , 并在此温度下保持 15 min 至消解结束。试样消化完全后, 自然冷却。用水转移至 25 mL 容量瓶中, 定容。同步做空白实验。

### 1.3 测定

用 2%  $\text{HNO}_3$  将单标溶液配制成混合标准系列溶液, 其中 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Zn 浓度为 0、0.05、0.1、1、5、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , Cr、Mn、Cu、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sn、Ba、Sb、Pb 浓度为 0、2、5、10、20、50、100  $\text{ng}/\text{mL}$ 。混合标准系列溶液和样液按表 1 的条件同时进行测定, 采用标准曲线法定量, 用混合内标校正基体干扰和仪器漂移。

## 2 结果与讨论

### 2.1 待测元素同位素选择及内标元素的选择

在 ICP-MS 分析中存在同量异位素、多原子离子、双电荷等干扰, 在选择测量的同位素时尽量选择干扰小、丰度大的同位素。同时, 引入 Sc、Ge、In、Y 和 Bi 内标元素来监测和校正测定过程信号短期和长期的漂移, 并可对测试元素及一般的基体效应进行校准。所选择的待测元素的质量数和内标元素见表 1。

### 2.2 方法检出限及线性范围

表 1 方法的线性关系、检出限和精密度

Table 1 Detection limit, correlation and RSD for trace elements

in bee pollens by ICP-MS					
元素	内标元素	线性范围 /( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	相关系数	检出限 /( $\text{ng}/\text{g}$ )	RSD /%
$^{23}\text{Na}$	$^{45}\text{Sc}$	0~10000	0.9996	119.3	1.5
$^{24}\text{Mg}$	$^{45}\text{Sc}$	0~10000	1.0000	74.0	2.1
$^{27}\text{Al}$	$^{45}\text{Sc}$	0~1000	0.9998	4.68	0.7
$^{39}\text{K}$	$^{45}\text{Sc}$	0~10000	0.9999	148.3	2.7
$^{44}\text{Ca}$	$^{45}\text{Sc}$	0~10000	0.9996	110.4	1.5
$^{52}\text{Cr}$	$^{45}\text{Sc}$	0~100	1.0000	0.73	0.9
$^{55}\text{Mn}$	$^{45}\text{Sc}$	0~100	0.9997	0.95	4.1
$^{56}\text{Fe}$	$^{45}\text{Sc}$	0~1000	0.9998	9.83	4.6
$^{59}\text{Co}$	$^{45}\text{Sc}$	0~100	0.9999	0.45	1.3
$^{60}\text{Ni}$	$^{45}\text{Sc}$	0~100	0.9999	0.68	3.7
$^{63}\text{Cu}$	$^{45}\text{Sc}$	0~100	1.0000	2.03	1.1
$^{66}\text{Zn}$	$^{72}\text{Ge}$	0~1000	0.9997	1.85	0.7
$^{75}\text{As}$	$^{72}\text{Ge}$	0~100	0.9999	1.55	3.4
$^{82}\text{Se}$	$^{72}\text{Ge}$	0~100	1.0000	2.65	3.7
$^{88}\text{Sr}$	$^{89}\text{Y}$	0~100	0.9999	0.88	1.5
$^{95}\text{Mo}$	$^{115}\text{In}$	0~100	0.9990	0.60	1.7
$^{111}\text{Cd}$	$^{115}\text{In}$	0~100	1.0000	0.95	0.6
$^{118}\text{Sn}$	$^{115}\text{In}$	0~100	0.9992	1.28	3.4
$^{121}\text{Sb}$	$^{115}\text{In}$	0~100	0.9996	1.33	2.9
$^{137}\text{Ba}$	$^{115}\text{In}$	0~100	0.9997	1.10	2.2
$^{208}\text{Pb}$	$^{209}\text{Bi}$	0~100	0.9995	0.029	1.6

根据蜂花粉样品中各元素的含量, 选用合适的元素浓度区间绘制标准曲线, 其线性相关系数为 0.9990~1.0000, 线性关系良好。根据国际理论和化学联合会 (IUPAC) 的规定, 用式  $CL=3$  计算检出限, 仪器检出限为试剂空白溶液 11 次测量值标准差的 3 倍所对应的浓度, 方法检出限则为仪器检出限乘以样品前处理的稀释系数, 结果见表 1。由表 1 可知, 该方法对各元素的检出限在 0.029~148.3  $\text{ng}/\text{g}$ , 表明该方法具有较高的灵敏度。对同一样品连续测定 6 次, 计算方法的相对标准偏差 (RSD), 各元素的相对标准偏差在 0.6~4.6% 之间。表明方法有较高的精密度, 重现性好。

### 2.3 方法的回收率

为了验证方法的准确性和可靠性,对样品进行加标回收实验。取一样品加入一定量的各元素标准溶液(3个添加水平,各元素添加量见表2),处理方法同1.2,测定溶液中各元素的含量,计算回收率。从表2可知,各元素的加标回收率在91.7%~110%,表明所建立的方法准确、可靠,能满足蜂花粉中21种元素的定量分析要求。

表2 样品的加标回收率

Table 2 Recoveries of spiked samples for trace elements in bee pollens by ICP-MS

元素	测定值	加标量	回收	加标量	回收	加标量	回收
	/( $\mu\text{g/g}$ )	/( $\mu\text{g/g}$ )	率/%	/( $\mu\text{g/g}$ )	率/%	/( $\mu\text{g/g}$ )	率/%
Na	146.8	75	91.7	150	94.8	300	96.0
Mg	996.8	500	103	1000	98.8	2000	101
Al	15.16	8.0	96.7	15	99.5	30	97.4
K	1457	700	101	1500	103	3000	97.8
Ca	1576	700	98.0	1500	108	3000	99.8
Cr	0.237	0.1	93.4	0.2	103	0.4	105
Mn	70.17	35	96.8	70	96.2	140	99.6
Fe	89.13	45	102	90	98.1	180	99.3
Co	0.456	0.2	99.2	0.5	108	1.0	97.5
Ni	0.307	0.15	101	0.3	103	0.6	98.4
Cu	17.78	10	95.8	20	104	40	97.2
Zn	42.34	20	105	40	97.6	80	103
As	0.007	0.003	98.1	0.005	99.4	0.01	103
Se	0.034	0.015	105	0.03	102	0.06	109
Sr	5.166	2.5	92.7	5.0	104	10	99.6
Mo	0.235	0.15	90.3	0.3	98.1	0.6	97.6
Cd	0.055	0.03	95.8	0.06	105	0.12	98.3
Sn	0.003	0.002	104	0.004	110	0.008	106
Sb	0.003	0.002	92.9	0.004	95.1	0.008	99.6
Ba	10.17	5.0	101	10	108	20	105
Pb	0.687	0.3	93.2	0.6	94.2	1.2	98.1

### 2.4 标准物质的测定

为进一步验证本方法的准确性,对花粉的国家标准物质(GSB-17)进行了测定,分析结果见表3,从表3中可以看出测定结果和证书值相符。

### 2.5 实际样品的测定

选择6种蜂花粉样品,采用所建立的分析方法对21种元素进行测定,结果见表4。6种蜂花粉样品(荷花蜂花粉、玫瑰花蜂花粉、茶花蜂花粉、槐花蜂花粉、五倍子蜂花粉和油菜花蜂花粉)中钾、钠、镁、钙等21种元素的含量(表4)。结果表明,蜂花粉含有丰

富的镁、钙、锌、锰等微量元素,同时含有一定量的铜和微量的铬、锂、锶,而有毒元素铅、镉的含量较低,所以蜂花粉是一种非常好的营养品。不同蜜源蜂花粉的元素含量均有不同,如玫瑰蜂花粉中的钾、钙、锶元素在6种蜂花粉中含量最高,而五倍子蜂花粉的铜、锌的元素含量比其它蜂花粉高。因此,不同元素缺乏人群应根据自身状况选择合适品种的蜂花粉食用,才能达到保健作用。

表3 花粉标准物质(GSB-17)中21种金属元素测定结果

Table 3 The results of 21 elements in certified reference material (GSB-17) (n=4)

元素	证书值	测定值	准确	RSD/%
	/( $\mu\text{g/g}$ )	/( $\mu\text{g/g}$ )	度/%	
Na	9.2	8.7	94.6	1.3
Mg	1630±70	1641	100.7	1.6
Al	440	411	93.4	0.7
K	5850±150	5392	92.2	3.6
Ca	3080±130	3156	102.5	1.2
Cr	0.51±0.10	0.48	94.1	3.1
Mn	22.8±0.6	20.8	91.2	2.1
Fe	213±11	204	95.8	3.8
Co	0.10±0.02	0.11	110.0	1.4
Ni	0.50±0.10	0.48	96.0	4.2
Cu	7.7±0.6	7.9	102.6	1.1
Zn	32±1	34	106.3	0.8
As	0.23±0.03	0.21	91.3	1.9
Se	0.033	0.038	115.2	3.6
Sr	13.2±0.7	13.9	105.3	1.2
Mo	0.42±0.07	0.39	92.9	4.6
Cd	0.037±0.004	0.036	97.3	1.3
Sb	0.14±0.01	0.15	107.1	1.8
Sn	0.02	0.019	95.0	3.6
Ba	11.0±0.8	11.9	108.2	2.5
Pb	0.25±0.04	0.24	96.0	2.1

## 3 结论

本方法采用微波消解对蜂花粉样品前处理后,用ICP-MS进行分析,有效地避免了采用复杂样品前处理带来污染的可能,在测定过程中,采用了混合内标技术来消除基体干扰,整个方法的检出限为0.029~148.3 ng/g,精密度优于5%,回收率为91.7%~110%,标准参考物质的分析结果均与证书值相符。本方法检出限低,检测元素多,具有较高的准确度、灵敏度和精密度,适用于蜂花粉中微量元素的测定。

表4 蜂花粉中微量元素的测试结果 (μg/g)

Table 4 The results of trace elements in bee pollens

元素	荷花蜂花粉	玫瑰蜂花粉	茶花蜂花粉	槐花蜂花粉	五倍子蜂花粉	油菜花蜂花粉
Na	132.1	54.37	104.17	146.8	80.79	102.3
Mg	3999	1235	1194	996.8	1033	2123
Al	5.367	14.20	26.45	15.16	19.12	41.12
K	1267	6560	1225	1457	1567	2775
Ca	219.1	2759	1755	1576	1127	987.1
Cr	0.297	0.148	0.154	0.237	0.779	0.005
Mn	82.71	143.4	235.2	70.17	25.78	20.18
Fe	50.46	70.45	82.11	89.13	80.12	60.01
Co	0.028	0.279	0.627	0.456	0.231	0.009
Ni	0.299	1.076	0.159	0.307	0.278	0.768
Cu	6.846	10.55	11.12	17.78	19.01	10.01
Zn	46.07	42.08	40.18	42.34	50.18	35.43
As	0.075	0.076	0.016	0.007	0.013	0.009
Se	0.026	ND	ND	0.034	0.027	0.019
Sr	3.500	6.495	3.188	5.166	4.117	3.174
Mo	0.065	0.458	0.133	0.235	0.178	0.098
Cd	0.188	0.067	0.058	0.055	ND	ND
Sn	ND	0.035	0.001	0.003	0.002	0.000
Sb	ND	ND	ND	0.003	0.000	0.013
Ba	3.529	17.275	5.274	10.17	7.892	8.976
Pb	ND	0.310	0.275	0.687	0.789	0.328

注：“ND”指未检出。

参考文献

[1] 郭际.蜂花粉的保健作用及其食用安全分析[J].农产品加工,2009,9:51-52  
 [2] Kroyer G, Hegedus N. Evaluation of bioactive properties of pollen extracts as functional dietary food supplement [J].

Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2001, 2 (3): 171-174

[3] Morais M, Moreira L, Feás X, et al. Honeybee-collected pollen from five Portuguese Natural Parks: Palynological origin, phenolic content, antioxidant properties and antimicrobial activity [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(5): 1096-1101  
 [4] 常艳红,薛国庆,宋海,等.FAAS法测定不同产地油菜花粉中13种金属元素含量[J].光谱学与光谱分析,2007,27(6):1235-1238  
 [5] 吕文英,吕品.葵花粉和茶花粉中8种无机元素含量[J].微量元素与健康研究,2003,20(2):35-36  
 [6] 汪学英,方孙斌.原子吸收光谱法测定蜂花粉中的13种金属元素[J].光谱实验室,2006,23(4):715-719  
 [7] 周彦钢,贾建萍,孙丽华.荷花蜂花粉的营养成分分析[J].蜜蜂杂志,2007,5:2-5  
 [8] 范小娜,程齐来,卑占宇,等.三种蜂花粉中微量元素含量的测定分析[J].广东微量元素科学,2006,11(13):68-70  
 [9] 王霓,赵建怡,李晓华,等.蜂花粉的营养价值研究[J].广东微量元素科学,2011,18(8):52-55  
 [10] 杨立学,曹丽玲,何燕,等.ICP-AES法与AFS法测定蜂花粉中4种微量元素的方法比对[J].职业与健康,2010,26(9):1002-1003  
 [11] 周小玲,王永宁,石玉平.微波消解 ICP-MS测定青海油菜蜂花粉中微量元素[J].光谱实验室,2010,27(3):1181-1184  
 [12] 罗海英,阮文红,陈意光,等.ICP-MS测定食品模拟物中的铅、砷、镉、镍、钴、锌[J].现代食品科技,2011,27(12):1527-1529  
 [13] 李珮斯,苏永祺,任露陆,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆类中的镉[J].现代食品科技,2010,26(2):203-205  
 [14] 罗晓茵,叶嘉荣,郭新东,等.电感耦合等离子体质谱法测定果酒中微量元素的含量[J].现代食品科技,2012,28(6):712-715