

# 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定海娜粉中的13种微量元素

王子剑\*, 巩俐彤, 李倩

(北京市大兴区疾病预防控制中心, 北京 102600)

**摘要:** **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海娜粉样品中13种元素的方法, 为进一步研究海娜粉中微量元素与毒性之间的关系提供实验数据支撑。**方法** 海娜粉样品经过微波消解仪消化定容后, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法对6个厂家生产的海娜粉中的13种元素进行测定。**结果** 本方法的相对标准偏差均不超过5.0%, 加标回收率在93.1%~103.5%。**结论** 本法用于海娜粉中13种微量元素的检测, 具有简便、快速、准确, 灵敏度及精密度高等优点。6个厂家的海娜粉样品中Cr、Ba元素含量有显著区别, 为进一步研究海娜粉中微量元素与毒性之间的关系提供实验数据支撑。

**关键词:** 海娜粉; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 微量元素

## 0 引言

海娜, 又称散沫花, 学名为 *Lawsonia inermis*, 属于千屈菜科散沫花属, 是一种无毛大灌木, 广泛分布于热带和亚热带地区。其叶片干燥后研磨成的海娜粉, 因其天然染色特性, 被广泛应用于染发、皮肤彩绘等领域<sup>[1]</sup>。近年来, 随着人们对天然植物产品的关注度提升, 海娜粉作为一种“纯植物”染发剂, 其生物安全性成为研究热点<sup>[2]</sup>。然而, 目前关于海娜粉的研究主要集中在生物安全性方面, 而对其微量元素含量的研究相对较少<sup>[3]</sup>。微量元素的含量与生物毒性密切相关, 例如铅、镉、砷等重金属元素即使微量也可能对人体健康产生不良影响<sup>[4]</sup>, 因此, 测定海娜粉中的微量元素含量十分重要。

传统方法对样品中金属元素的检测通常需要针对不同元素使用不同的仪器<sup>[5]</sup>。例如, 火焰原子吸收光谱法: 用于测定锰、铜等元素, 具有操作简单、成本较低的优势, 但灵敏度相对较低, 难以检测微量重金属<sup>[6]</sup>。石墨炉原子吸收光谱法: 适用于铅、镉等元素的测定, 灵敏度较高, 但样品前处理复杂, 且仪器成本较高<sup>[7-8]</sup>。原子荧光光谱法: 常用于砷、汞等元素的测定, 具有高灵敏度和选择性, 但同样存在前处理繁琐的问题<sup>[9]</sup>。这些传统方法虽然各有优势, 但在实际应用中存在仪器分散、操作复杂、检测效率低等局限性, 难以满足对多种微量元素同时测

定的需求。电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)是一种高灵敏度、高选择性的多元素同时测定技术, 能够检测到十亿分之一甚至更低浓度的微量元素, 并且可在一次分析中同时测定多种元素, 显著提高检测效率。另外具有宽线性范围, 适用于从痕量到高浓度元素的测定, 满足不同样品的分析需求。同时样品前处理简单, 相比传统方法, ICP-MS的样品前处理步骤更为简便, 减少人为误差。

本研究采用ICP-MS技术, 对多个来源的海娜粉样品中钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)和钡(Ba)13种微量元素的含量进行测定。重点关注必需微量元素: 如铁、锌、铜、锰等; 潜在有毒元素, 如铅、镉、砷等。本研究有助于评估海娜粉安全性, 为进一步研究微量元素与毒性之间的关系提供实验数据支撑。

## 1 材料与方

### 1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪, 美国Agilent公司Agilent 7700x, 配备MicroMist雾化器; 微波消解仪, 意大利Milestone ETHOS ONE微波消解仪; 超纯水机, 美国Millipore公司美国Milli-Q超纯水机; 天平, 瑞士METTLER TOLEDO公司PL402-L型天平; 电热板, 北

\* 通信作者: 王子剑, 硕士, 副主任技师, 研究方向为食品农残检测。E-mail: 398127430@qq.com

京市永光明医疗仪器厂 ML-3-4 型电热板。

钠、镁、铝、等 13 种单元素标准溶液均购于北京海岸鸿蒙, 根据分析要求用 2% HNO<sub>3</sub>(V/V) 溶液稀释成不同浓度的单元素标准溶液; 硝酸购于默克公司; 调谐液、内标液购于安捷伦公司。

### 1.2 试样前处理

海娜粉样品随机购自超市。分别准确称取 0.2000 g 样品于消解罐中, 加入 8 mL HNO<sub>3</sub>, 放置 10 min, 使样品充分浸润。将消解管盖上专用盖子, 用力矩扳手拧紧盖子, 把消解罐放入微波消解仪中, 按照设定的程序进行消解。待消解罐温度降至室温, 将消解罐放入通风橱中, 小心拧开消解罐进行泄压, 然后放在电热板上进行赶酸, 直至溶液澄清。将冷却后的消解液转移至 10 mL 容量瓶中, 并用超纯水将消解罐洗涤 3 次, 洗涤液合并于容量瓶中, 用水定容至 10 mL。同时做空白试验, 以消除试剂和操作过程中可能引入的误差。

### 1.3 消解程序

微波消解是一种利用微波加热封闭消解罐中的消解液(如硝酸、盐酸、氢氟酸等)和试样, 在高压条件下快速分解试样的湿法消化技术。与传统消解方法相比, 微波消解具有速度快、效率高、试剂用量少、污染小等优点, 广泛应用于环境、食品、医药、地质等领域的样品前处理<sup>[10]</sup>。消解程序见图 1。

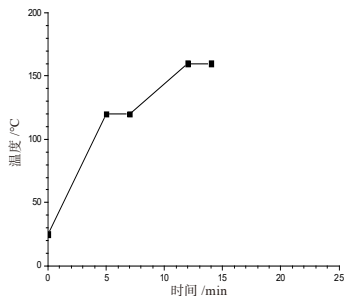


图 1 微波消解升温程序

### 1.4 ICP-MS 工作条件

将质谱调谐液用 2% HNO<sub>3</sub>(V/V) 溶液稀释至 1 μg/L, 引入电感耦合等离子体质谱仪进样系统, 用于仪器分析条件选择, 优化后的仪器条件和性能见表 1 与表 2。

表 1 ICP-MS 工作条件

项目名称	参数	项目名称	参数
RF 功率	192.1 W	检测器模式	脉冲模式
载气流量	1.05 L/min	积分时间	0.10 s
等离子体气体	15 L/min	重复次数	6
辅助气体	0.848 L/min	扫描/重复次数	200
雾化室温度	2.01 °C	等离子体模式	高灵敏度
冷却水温度	17.12 °C	蠕动泵转速	0.1 mL/min

表 2 ICP-MS 性能

参数	<sup>7</sup> Li	<sup>89</sup> Y	<sup>205</sup> Ti
轴	7.05	89.00	205.00
10% 峰宽	0.775	0.754	0.774
50% 峰宽	0.67	0.61	0.59
灵敏度/(cps/ppb)	7092	19187	17630
精密度(RSD)	2.38	16.4	1.63
积分时间/s	0.1		
氧化物比值	<sup>156</sup> Ce+O/ <sup>140</sup> Ce <sup>+</sup> : 1.189%		
双电荷比值	<sup>70</sup> Ce <sup>++</sup> / <sup>140</sup> Ce <sup>+</sup> : 0.909%		

### 1.5 标准曲线和检出限

混合标准使用溶液: 将 Na、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Pb、Cd 和 Ba 的单标准储备液用 2% HNO<sub>3</sub>(V/V) 溶液逐级稀释。Na、Mg、Al、Ca、Fe 稀释成 0、10.0、100、200、500、1000 μg/L 的标准系列; Cr、Mn、Cu、Zn、As、Pb、Cd 和 Ba 稀释成 0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 μg/L 的标准系列。在 1.4 优化好的仪器条件下依次进样, 以浓度为横坐标, 标准溶液对应的信号强度(响应值)为纵坐标建立工作曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 精密度和回收试验

称取一份海娜粉样品, 按照上述实验方法, 重复测定 10 次, 测得其相对标准偏差(RSD), 其 RSD 均小于 5%。

用标准加入法进行回收率测定。将一份海娜粉样品均匀分成两份, 按上述试验方法, 先测定海娜粉样品 13 种待测元素的含量, 然后再向另一份样品中准确加入一定量的待测元素, 再次测定 13 种待测元素的含量, 得到样品回收率。各元素的加标回收率均在 93.1%~103%, 符合分析要求。

### 2.2 海娜粉中元素含量

用上述方法对市售海娜粉进行分析测定, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 6 个海娜粉样品中, Na、Mg、Al、Ca、Fe、Ba 元素含量较高, As、Pb、Cd 含量很低。对比 6 个样品发现: Na、Al、Cr 和 Mn 元素含量, 1、2、4、5 号相近, 3、6 号相近, 其中 3、6 号样品中 Na、Al 元素含量明显低于 1、2、4、5 号, 而 Cr、Mn 元素含量又高于 1、2、4、5 号; Mg、Cu、Zn 元素含量均接近, As、Pb、Cd 含量均较低; Ba 元素含量 1~5 号样品接近, 6 号样品明显高于 1~5 号; Ca、Fe、Cr 元素含量范围相对较大; 海娜粉中元素含量大小次序为 Ca > Al > Na > Mg > Fe > Mn > Cr > Ba > Zn > Cu。海娜粉样品中 Na 含量较高的原因可能是 Na 是植物生长所需的微量元素之一, 参与细胞渗透压调节和离子平衡, 海娜植物可

能通过吸收 Na 来维持正常生理功能。Mg 含量较高的原因可能是 Mg 是植物叶绿素的核心元素, 参与光合作用, 是植物生长必需的营养元素, 海娜植物在生长过程中会从土壤中吸收 Mg, 并在体内积累。Ca 含量较高的原因可能是 Ca 是海娜植物生长所需的必需元素, 参与细胞壁的形成和细胞分裂, 海娜植物在生长过程中会从土壤中吸收

Ca 元素, 并在体内积累。6 个样品中 As、Pb 均有微量检出, 含量均符合《化妆品安全技术规范》(2015 年版)中总砷 2 mg/kg 的限量, 总铅 10 mg/kg 的限量; 检出的原因可能是种植土壤中含有砷, 或种植过程中的灌溉水中含有砷, 也可能是加工过程受到了污染, 亦或者是添加了含有 As、Pb 的添加剂等原因。

表 3 海娜粉样品中元素含量/(mg/kg)及 RSD(n=10)

元素	1 号		2 号		3 号		4 号		5 号		6 号	
	含量	RSD/%	含量	RSD/%	含量	RSD/%	含量	RSD/%	含量	RSD/%	含量	RSD/%
Na	4164	1.02	4991	1.54	970	2.14	5553	1.77	3697	2.38	649	0.98
Mg	4869	1.35	5470	2.01	5101	0.54	6498	2.07	5085	2.70	6948	1.66
Al	4233	0.82	3078	1.07	1473	2.32	6582	1.99	6220	2.57	1296	1.92
Ca	25851	2.04	68455	2.55	27605	2.87	23224	2.04	19610	1.07	31048	1.68
Cr	6.76	1.04	4.55	0.75	68.6	0.97	9.14	1.63	8.82	1.65	77.2	0.73
Mn	102	1.95	101	1.37	194	1.62	122	1.75	113	1.66	187	1.39
Fe	3569	2.24	2625	1.68	1732	1.67	5276	1.85	4776	1.64	2119	2.04
Cu	12.0	0.53	17.6	1.02	18.0	2.75	18.7	1.65	14.3	2.73	16.3	2.11
Zn	27.1	1.33	35.5	1.82	17.2	2.08	31.7	0.94	25.2	1.09	30.4	2.00
As	1.31	0.95	0.81	0.99	0.380	1.47	2.98	2.02	2.59	2.52	0.324	2.00
Pb	4.13	0.24	3.36	1.04	1.16	1.50	6.12	0.88	4.97	2.01	1.49	2.55
Cd	0.158	1.33	0.099	2.05	0.094	2.41	0.201	2.14	0.130	2.10	0.055	2.84
Ba	50.8	0.55	45.7	0.96	28.6	1.24	75.1	0.95	75.4	0.95	830.9	1.37

### 3 讨论与结论

本文建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定海娜粉样品中 13 种元素的方法, 该方法快速, 有良好的精密度和回收率。海娜粉作为一种天然植物产品, 其微量元素含量的测定对于评估其安全性和开发潜力具有重要意义。通过检测对比 6 种市售海娜粉样品中 13 种元素含量, 为进一步分析不同地理环境对海娜粉中微量元素含量的影响, 为优化种植条件提供实验数据支撑。

本研究可为海娜粉的生物安全性提供科学依据, 帮助消费者选择安全可靠的产品; 同时为海娜粉的生产和加工提供质量控制标准, 确保产品中重金属含量符合安全限值; 今后可为后续研究微量元素与毒性之间的关系奠定基础, 推动海娜粉的进一步开发与应用。

### 参考文献

- [1] 阳晓燕, 张宏伟, 阮鸿洁, 等. 海娜毒理学安全性评价研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(4): 370-373.
- [2] 刘涵, 高增平, 石钺. HPLC法测定海娜染发粉中的指甲花醌[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(2): 153-155.

- [3] 田薇, 黄云飞, 陈艳, 等. 海娜粉染发剂的致突变性研究[J]. 癌变畸变突变, 2011, 23(4): 306-307.
- [4] 陆秋艳, 余艳明, 傅武胜. 中药材中5种重金属含量ICP-MS法测定[J]. 中国公共卫生, 2012, 28(11): 1518-1519.
- [5] 梁晓艳, 杨代晓, 孙悦文, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定止咳片中重金属含量及安全评估[J]. 实验室检测, 2024, 2(4): 17-23.
- [6] 肖文辉. 火焰原子吸收分光光度法在土壤样品铅含量检测中的应用[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(19): 150-151.
- [7] 池慧祺. 石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中铅的方法验证[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(4): 130-132.
- [8] 朱君, 黄晶, 王晨希. 全自动石墨消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定农田土壤中铅和镉[J]. 镇江高专学报, 2023, 36(1): 61-64.
- [9] 崔超, 薛雯, 薛秋颜, 等. 微波消解-原子荧光光谱法检测药用辅料微晶纤维素中砷的含量[J]. 实验室检测, 2025, 3(1): 16-18.
- [10] 郭晓宇, 王子剑, 房宁, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定大米中5种重金属含量[J]. 食品安全导刊, 2023, (9): 65-68.