

电感耦合等离子体质谱法测定蛋黄卵磷脂中 15种金属元素

陈秋玲, 祝芷琦, 李咏华, 王小妹, 梁北梅, 温恺嘉, 许一靖, 曾还雄, 林元亨, 唐顺之

(广州白云山汉方现代药业有限公司 中药提取分离过程现代化国家工程研究中心,
广东省药用脂质重点实验室, 广州 510240)

摘要: 蛋黄卵磷脂样品经微波消解, 采用电感耦合等离子体质谱法测定样品中 15 种金属元素含量, 对检测条件进行了优化, 并进行了方法学考察。结果表明, 在射频功率 1.55 kW、载气(高纯氩气)流速 1.03 L/min、等离子体流速 15.0 L/min、蠕动泵转速 0.1 r/s、采样深度 10 mm、重复次数 3 次条件下, 通过在线加入内标钪(Sc)、锗(Ge)、铟(In)、铼(Re)元素可校正基体效应和干扰, 测定汞元素时, 加入金元素可降低测定误差; 该方法的 15 种金属元素线性关系良好, 线性相关系数(R)均大于 0.999; 方法检出限在 0.03~0.65 ng/mL 之间, 定量限在 0.10~1.97 ng/mL 之间; 仪器精密度良好, RSD 在 0.45%~4.67% 之间; 重复性 RSD 在 1.78%~8.72% 之间; 中间精密度 RSD 在 2.24%~9.45% 之间; 加标回收率在 92.67%~132.90% 之间, RSD 在 1.42%~7.00% 之间。样品溶液在 2~8℃ 条件下保存 72 h, 稳定性良好, RSD 在 0.56%~3.93% 之间。该方法快速、准确、灵敏度高, 可用于蛋黄卵磷脂中 15 种金属元素的同时测定。

关键词: 蛋黄卵磷脂; 电感耦合等离子体质谱法; 微波消解; 金属元素

中图分类号: O657.63; TS253.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)02-0129-07

Determination of 15 kinds of metal elements in egg yolk lecithin by inductively coupled plasma mass spectrometry

CHEN Qiuling, ZHU Zhiqi, LI Yonghua, WANG Xiaomei, LIANG Beimei, WEN Kaijia, XU Yijing, ZENG Huanxiong, LIN Yuanheng, TANG Shunzhi
(Guangdong Key Laboratory of Medicinal Lipids, National Engineering Research Center (NERC) for Modernization of Extraction and Separation Process of TCM, Guangzhou Hanfang Pharmaceutical Co., Ltd., Guangzhou 510240, China)

Abstract: Egg yolk lecithin samples were digested by microwave and 15 kinds of metal elements in it were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The detection conditions were optimized and the methodology was investigated. The results showed that under the conditions of RF power 1.55 kW, flow rate of carrier gas (high purity argon) 1.03 L/min, flow rate of plasma gas 15.0 L/min, peristaltic pump speed 0.1 r/s, sampling depth 10 mm and 3 replications, the internal standard solution with Sc, Ge, In and Re were added online for matrix effect and interference correction, and Au was added when determining the content of Hg to reduce the test error. The linearities for the 15 elements of the method were good with the correlation coefficients (R) above 0.999. The detection limit and quantitation limit of 15 elements were 0.03-0.65 ng/mL and 0.10-1.97 ng/mL, respectively. The precisions of the instrument were good with RSD in the range of 0.45%-4.67%. The RSD of the

repeatability test was in the range of 1.78%-8.72%. The RSD of the intermediate precision was in the range of 2.24%-9.45%. The recovery rate of the 15 elements was in the range of 92.67%-132.90% with RSD in the range of

收稿日期: 2021-01-28; 修回日期: 2021-09-24

基金项目: 广东省药用脂质重点实验室项目(2020B1212070024)

作者简介: 陈秋玲(1989), 女, 执业中药师, 硕士, 研究方向为药用脂质分析检测(E-mail)724891497@qq.com。

1.42% - 7.00%。The stability of the sample solution was good and when it was stored at 2 - 8 °C for 72 h, RSD was in the range of 0.56% - 3.93%。The method had advantages of fastness, accuracy and high sensitiveness, and it could be used for simultaneous determination of 15 kinds of metal elements in egg yolk lecithin.

Key words: egg yolk lecithin; inductively coupled plasma - mass spectrometry; microwave digestion; metal element

蛋黄卵磷脂是从鸡蛋黄中提取、精制得到的一种复合磷脂,包括磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰肌醇(PI)以及磷脂酰丝氨酸(PS)等^[1-3],具有抗氧化、抗菌、抗炎活性,及延缓衰老、改善脂肪代谢、保护视网膜、预防心脑血管疾病、提高免疫力以及益智健脑等功能。在医药行业,蛋黄卵磷脂是一种辅料,可作为脂肪乳注射液中的乳化剂,也可以用于制作脂质体将药物直接运送到患病部位,使药物具有靶向性^[4-7]。

ICH Q3D 元素杂质指南根据金属元素的毒性与来源将其分为 3 类(1 类,2A、2B 类,3 类),并根据不同的给药途径(口服、注射、吸入)分别给出了不同的限度(允许日暴露量,PDE)。2020 版《中华人民共和国药典》四部通则 0412《电感耦合等离子体质谱法》、GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》以及美国药典(USP)通则 <232> <233> 对元素杂质的限度、测定流程及方法学验证做了建议与要求。蛋黄卵磷脂作为注射剂的乳化剂应用较为广泛,从临床应用的角度来看,与普通制剂相比,其金属元素检测方法的探索显得尤为重要。2020 版《中华人民共和国药典》四部,蛋黄卵磷脂中重金属检查项为根据通则 0821 第二法。该方法的主要原理为 10 种元素(Ag、As、Bi、Cd、Cu、Hg、Mo、Pb、Sb 和 Sn)与硫代乙酰胺反应,产生的有色反应产物与 10 ng/mL 的 Pb 标准溶液同法反应物进行颜色比对,以确定药物中重金属是否超出限度要求。该方法存在检测的元素有限且无法反映单个元素的浓度,目视比色存在主观误差等局限性^[8]。

金属元素的测定方法主要有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法以及原子吸收光谱(AAS)法。其中 AAS 法存在耗时长、检出限较高、基体效应大、线性范围窄且难以实现多元素同时分析的问题。ICP-AES 法虽可以同时测定多种元素,但谱线干扰多、灵敏度较低。ICP-MS 具有分析速度快、检出限低、基体效应小、精密度高、灵敏度高、线性范围宽及

多元素同时分析等优点^[9-12],是今后的发展方向。当前常用的样品消解方法有微波消解法、湿式消解法、高温密闭消解法、干式灰化法和高温熔融法,其中微波消解法利用微波快速加热,在高压环境下进行消解,具有消解速度快、污染小、样品消解完全、回收率高、用酸少、安全、污染程度低等优点^[11,13]。

目前,关于蛋黄卵磷脂中金属元素测定的相关文献较少。因蛋黄卵磷脂比较难消解,依据 GB 5009.268—2016 中微波消解法,在消解过程中会出现压力过大导致无法正常消解的问题。因此,本文在微波消解前增加 100 °C 预消解 1 h 的步骤,能够避免消解过程的异常情况,建立了 ICP-MS 法测定蛋黄卵磷脂中 15 种金属元素的方法,为蛋黄卵磷脂的金属元素检测提供技术参数。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

蛋黄卵磷脂样品,由广州白云山汉方现代药业有限公司天然有机室提供,批号为 I30181201。

硝酸(MOS 级),安谱公司;调谐溶液(Ce、Co、Li、Mg、Tl、Y, 1 μg/L),安捷伦公司;多元素标准溶液(Li、Be、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Tl、Pb, 100 μg/mL)、多元素内标标准溶液(Sc、Ge、In、Rh、Re、Bi, 10 μg/mL)、镉标准溶液(1 000 μg/mL)、锂标准溶液(1 000 μg/mL)、铅标准溶液(1 000 μg/mL)、铝标准溶液(100 μg/mL)、铁标准溶液(100 μg/mL)、钴标准溶液(100 μg/mL)、镍标准溶液(100 μg/mL)、锌标准溶液(100 μg/mL)、铈标准溶液(100 μg/mL)、钒标准溶液(100 μg/mL)、金标准溶液(2 μg/mL)、铬标准溶液(1 000 μg/mL)、锡标准溶液(1 000 μg/mL),钢研纳克检测技术有限公司;砷标准溶液(1 000 μg/mL)、铜标准溶液(1 000 μg/mL)、汞标准溶液(1 000 μg/mL),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;Milli-Q 超纯水。

1.1.2 仪器与设备

Agilent 7800 电感耦合等离子体质谱仪,安捷伦

公司;WX-8000微波消解仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司;AP225WD分析天平,岛津公司;Milli-Q纯水/超纯水一体机,默克密理博公司;BHW-09Y12赶酸仪,上海博通化学科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液的制备

锂标准储备液(10 μg/mL):量取锂标准溶液0.5 mL用2%硝酸定容至50 mL。铝标准储备液(5 μg/mL):量取铝标准溶液2.5 mL用2%硝酸定容至50 mL。钒标准储备液(2 μg/mL):量取钒标准溶液1.0 mL用2%硝酸定容至50 mL。铬标准储备液(100 μg/mL):量取铬标准溶液5.0 mL用2%硝酸定容至50 mL。钴标准储备液(1 μg/mL):量取钴标准溶液0.5 mL用2%硝酸定容至50 mL。镍标准储备液(4 μg/mL):量取镍标准溶液2.0 mL用2%硝酸定容至50 mL。铜标准储备液(50 μg/mL):量取铜标准溶液2.5 mL用2%硝酸定容至50 mL。铜标准储备液(0.25 μg/mL):量取铜标准储备液(50 μg/mL)0.25 mL用2%硝酸定容至50 mL。锌标准储备液(2 μg/mL):量取锌标准溶液

1.0 mL用2%硝酸定容至50 mL。砷标准储备液(4 μg/mL):精密量取砷标准溶液0.2 mL于50 mL容量瓶中,用2%硝酸定容。镉标准储备液(10 μg/mL):量取镉标准溶液0.5 mL用2%硝酸定容至50 mL。镉标准储备液(0.5 μg/mL):量取镉标准储备液(10 μg/mL)2.5 mL用2%硝酸定容至50 mL。锡标准储备液(100 μg/mL):量取锡标准溶液5.0 mL用2%硝酸定容至50 mL。铈标准储备液(10 μg/mL):量取铈标准溶液5.0 mL用2%硝酸定容至50 mL。汞标准储备液(1 μg/mL):量取汞标准溶液0.1 mL和金标准溶液1.0 mL,用2%硝酸定容100 mL。铅标准储备液(2 μg/mL):量取铅标准溶液0.2 mL用2%硝酸定容至100 mL。

多元素混合标准储备液(1 μg/mL):量取多元素标准溶液1.0 mL,用2%硝酸定容至100 mL。多元素混合标准储备液(2 μg/mL):量取多元素标准溶液1.0 mL,用2%硝酸定容至50 mL。

用2%硝酸稀释多元素混合标准储备液和汞标准储备液。稀释得到的系列混合标准溶液中各元素质量浓度见表1。

表1 系列混合标准溶液中各元素质量浓度

元素	质量浓度/(ng/mL)
Li	0,1,2,20,50,100,200,500,1 000
Al	0,2,5,10,20,50,100,200
V	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50
Cr	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1 000, 2 000
Fe	0,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1 000,2 000
Co	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1 000
Ni	0,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200,500
Cu	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1 000
Zn	0,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1 000,2 000
As	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200
Cd	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200
Sn	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1 000
Sb	0,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200
Hg	0,0.1,0.2,0.5,1,2,5
Pb	0,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20

混合内标溶液(1 μg/mL):量取多元素内标标准溶液5.0 mL,用2%硝酸定容至50 mL。

1.2.2 样品预处理

精密称取0.5 g蛋黄卵磷脂置于聚四氟乙烯消解罐内,加入8 mL硝酸混匀,加盖放置过夜(15 h),于100 °C预消解1 h,旋紧罐盖将消解罐置于微波消解仪内,按微波消解程序进行消解(见表2)。冷却后取出消解罐,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖。将消解罐置于赶酸仪,于100 °C加热赶酸1 h,然后将消解液转入50 mL量瓶中,用少量水洗涤消

解罐5次,洗液合并于量瓶中,用纯水稀释至刻度,待ICP-MS测定。

表2 微波消解时间-温度程序

步骤	温度/°C	保温时间/min	压力/MPa
1	120	5	1.0
2	150	15	3.0
3	200	20	4.5

1.2.3 ICP-MS 条件

射频功率1.55 kW,载气(高纯氩气)流速1.03 L/min,等离子体气体流速15.0 L/min,蠕动泵转速

0.1 r/s,雾化室温度 2℃,辅助气流量 0.9 L/min,氦气流量 4.3 mL/min;数据采样模式为质谱图,采样锥/截取锥为镍锥,检测器模式为 P/A,采样深度 10 mm,重复次数 3 次,扫描次数 100 次。选取同位素为 ^7Li 、 ^{27}Al 、 ^{51}V 、 ^{52}Cr 、 ^{56}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{201}Hg 和 ^{208}Pb ,其中 ^7Li 、 ^{27}Al 、 ^{51}V 、 ^{52}Cr 、 ^{56}Fe 以 ^{45}Sc 作为内标, ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 作为内标, ^{111}Cd 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 以 ^{115}In 作为内标, ^{201}Hg 和 ^{208}Pb 以 ^{185}Re 作为内标。

1.2.4 方法学考察要求

方法学验证要求参考 USP 通则 <233>,线性相关系数应大于等于 0.99,3 个加标水平回收率应为 70% ~ 150% ($n=3$),重复性相对标准偏差 (RSD) 不得超过 20% ($n=6$),中间精密度 RSD 不得超过 25% ($n=12$),稳定性 RSD 不得超过 20%。

2 结果与分析

2.1 检测条件的优化

2.1.1 质谱干扰优化

质谱型干扰主要有两个方面的来源,元素的干扰和分子离子的干扰。其中,元素的干扰包含同量异位素重叠干扰和双电荷离子,分子离子的干扰主要来自等离子气体和样品基体。

同量异位素重叠干扰是指多个元素的同位素在同一个质量数重叠,主要靠同位素选择来避免。本次测定的 15 种金属元素中,除了 Al、Co、As 只有一个质量数外,其他元素都有多种同位素,针对不同质量数的同位素在自然界中的含量可能引起的多原子干扰情况,选择相关系数好且响应值高的质量数为分析用的同位素。本次实验选取的同位素为 ^7Li 、 ^{27}Al 、 ^{51}V 、 ^{52}Cr 、 ^{56}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{201}Hg 和 ^{208}Pb 。

多原子离子的干扰可分为等离子气体形成的多原子分子干扰、难熔氧化物干扰和双电荷干扰^[13]。本实验采用四级杆碰撞/反应池(氦气模式,流速 4.3 mL/min)克服多原子离子对分析元素引起的重叠干扰。氧化物和双电荷对检测元素的干扰是比较常见的问题,由于所有稳定/亚稳定分子解离为原子和离子的过程为吸热反应,而 CeO 是所有氧化物中最难解离的,在 ICP-MS 分析中在进样之前进行仪器调谐,CeO⁺/Ce⁺ 为氧化物指标,确认 CeO⁺/Ce⁺ 小于等于 3%、双电荷小于等于 2%,氧化物和双电荷干扰对元素的测定干扰可忽略不计。

2.1.2 非质谱干扰优化

非质谱干扰较为复杂,又称为基体效应,主要来源于样品基体或酸溶剂中的元素和等离子体用的氦

气中的杂质。一般情况下,干扰的程度与样品基体的性质及复杂程度有关,通过加入内标进行定量校正^[13]。按照内标同位素质量数与待测元素质量数相近、电离势能匹配性、待测样品中不应含有内标元素和化学溶液性质相似选择内标元素^[14-15]。实验用 2% 硝酸配制 1 μg/mL 内标溶液,其中 ^7Li 、 ^{27}Al 、 ^{51}V 、 ^{52}Cr 、 ^{56}Fe 以 ^{45}Sc 作为内标, ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 作为内标, ^{111}Cd 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 以 ^{115}In 作为内标, ^{201}Hg 和 ^{208}Pb 以 ^{185}Re 作为内标。内标元素回收率在 80% ~ 120% 之间,能有效地校正分析信号的漂移。

2.1.3 降低汞元素记忆效应

汞蒸汽压较低,在常温下即可蒸发,故在敞口测定汞溶液时,其挥发性会造成测定结果有一定的误差,由于汞具有极强的吸附性,在检测过程中容易吸附在样品瓶、泵管及矩管上而产生记忆效应。汞可以溶解多种金属,与之形成汞齐,其溶解度越大,形成的汞齐越稳定,越不易吸附在容器或管线表面,但溶解度过大,形成的汞齐在等离子体中难以分解离子化。金在汞中具有一定的溶解度,能够形成金汞齐^[16]。本实验汞标准储备液配制过程中加入适量的金元素,且标准溶液最高点为 5 ng/mL,能够很好地降低记忆效应。

2.2 方法学考察

2.2.1 线性关系

取 1.2.1 系列混合标准溶液,按 1.2.3 ICP-MS 条件进样测定,测定过程中仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入混合内标溶液中,依次将样品管插入各个质量浓度的混合标准溶液中进行测定。以各元素与内标测量值的比值 (y) 为纵坐标,相应质量浓度 (x) 为横坐标,分别绘制标准曲线。15 种元素的线性关系见表 3。由表 3 可知,各元素的线性关系良好,相关系数 (R) 均大于 0.999。

表 3 15 种元素的线性关系

元素	线性回归方程	线性范围/ (ng/mL)	相关系数 (R)
Li	$y=0.0017x+1.6519E-004$	1~1000	1.0000
Al	$y=9.5280E-004x+9.4571E-004$	2~200	0.9998
V	$y=0.0392x+1.7898E-004$	0.1~50	1.0000
Cr	$y=0.0501x+0.0024$	0.1~2000	0.9997
Fe	$y=0.0408x+0.0257$	1~2000	0.9997
Co	$y=0.1187x+8.6779E-004$	0.1~1000	1.0000
Ni	$y=0.0343x+0.0147$	0.5~500	1.0000
Cu	$y=0.0978x+0.0042$	0.1~1000	1.0000
Zn	$y=0.0127x+0.0069$	1~2000	1.0000

续表 3

元素	线性回归方程	线性范围/ (ng/mL)	相关系数 (R)
As	$y=0.0084x+9.0861E-004$	0.1~200	1.0000
Cd	$y=0.0019x+1.5125E-006$	0.1~200	0.9998
Sn	$y=0.0036x+1.4457E-004$	0.1~1000	0.9998
Sb	$y=0.0049x+6.8032E-006$	0.1~200	1.0000
Hg	$y=0.0016x+4.7551E-004$	0.1~5	0.9998
Pb	$y=0.0262x+4.7694E-004$	0.1~20	0.9999

2.2.2 方法的检出限和定量限

取样品空白溶液按 1.2.3 ICP-MS 条件进样连续测定 11 次,计算 11 次测定结果的标准偏差 (SD),以 3.3 倍 SD 除以斜率作为检出限,10 倍 SD 除以斜率作为定量限,方法的检出限和定量限见表 4。由表 4 可知,方法检出限在 0.03 ~ 0.65 ng/mL 之间,方法定量限在 0.10 ~ 1.97 ng/mL 之间,检出限、定量限低。

表 4 15 种元素的检出限和定量限 ng/mL

元素	检出限	定量限
Li	0.35	1.06
Al	0.65	1.96
V	0.32	0.97
Cr	0.32	0.97
Fe	0.65	1.97
Co	0.30	0.91
Ni	0.31	0.95
Cu	0.31	0.93
Zn	0.39	1.20
As	0.26	0.78
Cd	0.28	0.84
Sn	0.29	0.86
Sb	0.30	0.90
Hg	0.03	0.10
Pb	0.30	0.90

2.2.3 仪器精密度

取多元素混合标准溶液(2 ng/mL)以及汞元素标准溶液(0.2 ng/mL),按 1.2.3 ICP-MS 条件进样,连续进样测定 6 次,计算 RSD。结果表明,各元素精密度测试的 RSD 在 0.45% ~ 4.67% 之间(见表 5),表明仪器精密度良好。

2.2.4 重复性

取蛋黄卵磷脂样品 6 份按 1.2.2 制备供试品溶液,按 1.2.3 ICP-MS 条件进样测定,计算 6 次测定结果的 RSD。结果表明:锂、铜、锌元素含量在定量限之上,RSD 分别为 2.57%、5.06%、5.85%,均小于 20%,结果符合要求;铝、钒、铬、钴、镍、砷、镉、锡、锑、

汞、铅元素含量低于定量限;6 份铁元素样品中 2 份含量在定量限之上,4 份含量在定量限之下,重复性不佳(RSD 为 82%)。样品中部分元素含量低于定量限,故由加标重复性 RSD 表示方法重复性结果。

取蛋黄卵磷脂样品 6 份,铝、钒、铬、铁、钴、镍、砷、镉、锡、锑、汞、铅元素按照限度值的 100% 加入标准元素,按 1.2.1 制备供试品溶液,按 1.2.3 ICP-MS 条件进样测定,并计算 RSD。结果表明,重复性 RSD 在 1.78% ~ 8.72% 之间(见表 5),说明本方法重复性良好。

2.2.5 中间精密度

不同时间不同实验人员按 2.2.4 样品加标重复性方法重新配制 6 份供试溶液,测定并计算 12 份测定结果(包括重复性)的 RSD,作为中间精密度结果。结果表明,中间精密度 RSD 在 2.24% ~ 9.45% 之间(见表 5),说明本方法中间精密度良好。

2.2.6 稳定性

取 2.2.5 中间精密度的样品溶液,在 2 ~ 8 °C 条件下保存,分别于 0、24、48、72 h 按 1.2.3 ICP-MS 条件进样测定并计算 RSD。结果表明,RSD 在 0.56% ~ 3.93% 之间(见表 5),说明样品溶液在 2 ~ 8 °C 的条件下保存 72 h 稳定性较好。

表 5 仪器精密度、重复性、中间精密度、稳定性结果 %

元素	仪器精密度 (n=6)	重复性 (n=6)	中间精密度 (n=12)	稳定性 (n=6)
Li	2.03	1.78	2.90	3.20
Al	3.72	6.21	5.47	2.50
V	0.61	2.12	2.24	0.56
Cr	1.17	2.29	5.43	1.50
Fe	0.87	8.72	9.45	1.47
Co	0.75	2.13	2.67	0.77
Ni	0.74	5.11	4.28	0.77
Cu	0.92	6.52	4.70	1.98
Zn	3.60	4.43	3.77	1.19
As	1.06	2.61	3.66	3.87
Cd	1.63	3.46	3.43	3.93
Sn	1.11	5.80	6.53	1.07
Sb	0.82	2.56	2.39	3.60
Hg	4.67	2.12	2.39	1.12
Pb	0.45	3.16	4.20	1.23

2.2.7 回收率

取蛋黄卵磷脂样品 9 份,锂、铜、锌元素按照样品含量的 100%、200%、300% 加入标准溶液作为低、中、高水平供试品溶液。铝、钒、铬、铁、钴、镍、砷、镉、锡、锑、汞、铅元素按照限度值的 80%、100%、120% 加入标准溶液作为低、中、高水平供试

品溶液。按 1.2.2 制备供试品溶液,按 1.2.3 ICP-MS 条件进样测定元素含量,每个质量浓度制备 3 份平行样进行加标回收率实验,并计算 RSD,结果见表

6。由表 6 可知,15 种元素加标回收率在 92.67% ~ 132.90% 之间, RSD 在 1.42% ~ 7.00% 之间,表明本方法回收率良好,实验结果准确。

表 6 回收率实验结果

元素	加标水平	加标量/(ng/mL)	回收率/%	平均回收率/%	RSD/% (n=3)	RSD/% (n=9)
Li	低	54.00	115.75, 122.41, 125.52	121.22	4.12	
	中	106.00	130.68, 132.90, 130.31	131.30	1.07	7.00
	高	160.00	113.80, 113.09, 111.07	112.65	1.25	
Al	低	17.00	100.16, 103.31, 97.82	100.43	2.74	
	中	20.00	109.09, 108.78, 108.68	108.85	0.19	6.29
	高	25.00	93.59, 92.74, 99.07	95.13	3.61	
V	低	8.80	101.99, 101.91, 100.42	101.44	0.87	
	中	11.20	107.93, 108.43, 107.17	107.84	0.59	4.91
	高	13.20	99.72, 114.31, 111.77	108.60	7.18	
Cr	低	980.00	100.57, 101.53, 99.31	100.47	1.11	
	中	1 220.00	104.35, 105.01, 103.87	104.41	0.55	4.68
	高	1 460.00	110.99, 112.34, 111.44	111.59	0.62	
Fe	低	1 160.00	100.24, 101.22, 98.92	100.12	1.15	
	中	1 440.00	103.28, 103.66, 102.48	103.14	0.58	2.59
	高	1 740.00	105.38, 106.73, 106.03	106.05	0.64	
Co	低	4.40	99.24, 99.59, 97.33	98.72	1.23	
	中	5.60	103.14, 101.89, 102.15	102.39	0.64	2.23
	高	6.60	103.63, 103.90, 102.60	103.38	0.66	
Ni	低	17.60	107.47, 107.03, 104.95	106.48	1.26	
	中	22.40	112.14, 110.16, 111.37	111.22	0.90	2.08
	高	26.40	109.40, 110.30, 109.35	109.68	0.49	
Cu	低	1.00	112.84, 111.13, 108.78	110.92	1.84	
	中	2.00	113.27, 111.35, 115.63	113.42	1.89	1.87
	高	3.00	113.20, 113.04, 115.28	113.84	1.10	
Zn	低	13.20	109.66, 113.03, 108.90	110.53	1.99	
	中	26.40	105.86, 104.13, 106.74	105.58	1.26	3.12
	高	39.60	104.67, 103.44, 111.15	106.42	3.90	
As	低	13.60	107.99, 109.89, 108.00	108.63	1.01	
	中	16.00	108.87, 109.05, 110.26	109.39	0.69	1.42
	高	20.00	107.95, 109.42, 105.05	107.47	2.07	
Cd	低	1.70	106.05, 104.42, 106.02	105.50	0.89	
	中	2.00	103.66, 101.18, 100.96	101.93	1.47	1.87
	高	2.50	106.08, 103.80, 104.20	104.69	1.16	
Sn	低	528.00	103.02, 102.85, 102.57	102.81	0.22	
	中	660.00	108.42, 107.98, 107.73	108.04	0.32	4.09
	高	792.00	113.00, 112.80, 113.16	112.99	0.16	
Sb	低	80.00	102.16, 101.56, 100.33	101.35	0.92	
	中	100.00	102.17, 101.86, 100.88	101.64	0.66	1.44
	高	120.00	104.10, 104.11, 104.37	104.19	0.14	
Hg	低	2.60	93.50, 92.67, 96.13	94.10	1.92	
	中	3.40	100.12, 97.58, 97.40	98.37	1.55	2.60
	高	4.00	99.42, 98.21, 98.33	98.65	0.68	
Pb	低	4.40	111.82, 114.54, 112.42	112.93	1.27	
	中	5.60	105.98, 105.49, 106.21	105.89	0.35	3.00
	高	6.72	108.75, 108.14, 111.80	109.56	1.79	

3 结论

本文用微波消解对蛋黄卵磷脂样品进行前处理,用 ICP-MS 测定其中的 15 种金属元素含量。结果表明,该方法各元素的线性关系良好,相关系数 (R) 均大于 0.999。各元素方法检出限在 0.03 ~ 0.65 ng/mL 之间,定量限在 0.10 ~ 1.97 ng/mL 之间。该方法的仪器精密度良好, RSD ($n = 6$) 在 0.45% ~ 4.67% 之间,重复性 RSD ($n = 6$) 在 1.78% ~ 8.72% 之间,中间精密度 RSD ($n = 12$) 在 2.24% ~ 9.45% 之间。15 种金属元素低、中、高 3 个水平的加标回收率在 92.67% ~ 132.90% 之间, RSD 在 1.42% ~ 7.00% 之间。样品溶液在 2 ~ 8 °C 条件下保存 72 h 稳定性良好, RSD 在 0.56% ~ 3.93% 之间。实验结果符合方法学考察要求,该方法快速、准确、灵敏度高,可用于蛋黄卵磷脂中 15 种金属元素的同时测定。

参考文献:

- [1] 李继荣,唐顺之,牟肖男,等. 蛋黄卵磷脂中鞘磷脂的分离与结构鉴定[J]. 广东化工,2016,43(22):206-207.
- [2] 徐明明,吕晶,方欣欣,等. 蛋黄卵磷脂和蛋黄磷脂酰胆碱的组成与结构分析[J]. 中国药师,2014,17(10):1669-1672.
- [3] 王国财,袁诚,唐顺之,等. 蛋黄卵磷脂中两种溶血磷脂的分离与结构鉴定[J]. 中国油脂,2019,44(3):158-160.
- [4] 朱帅,黄梦玲,吴倩倩,等. 蛋黄卵磷脂的结构、提取、功能与脂质体研究进展[J]. 粮油食品科技,2020,28(3):18-25.
- [5] 常皓,王二雷,宫新统,等. 蛋黄卵磷脂研究概况[J]. 食品工业科技,2010,31(5):414-420.
- [6] 常皓,刘静波. 蛋黄卵磷脂的提取及其铜、铁含量测定

[C]//第十三届中国科协年会“食品营养与健康”国际研讨会论文集. 天津:中国科学技术协会,2011.

- [7] 陈红,张亿,朱蓉. ICP-MS 法测定蛋黄卵磷脂中微量元素含量[J]. 药物分析杂志,2010,30(7):1279-1281.
- [8] 顾霄,朱思琪,郑金琪. 葡萄糖酸钙注射液中 24 种元素杂质测定方法的建立[J]. 药物分析杂志,2020,40(2):278-284.
- [9] 李旭,吴维吉,刘佳,等. 微波灰化电感耦合等离子体质谱法测定小麦中 6 种金属元素含量[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(4):866-869.
- [10] 孙清海,罗兆亮. 微波消解-ICP-MS 法测定盐酸阿比朵尔中 5 种金属元素残留[J]. 中南药学,2020,18(12):1279-1281.
- [11] 孔维恒,严华,徐姗,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定橄榄油中的 18 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报,2015,6(11):4330-4335.
- [12] 朱俐,赵瑜,姚尚辰,等. 药物中元素杂质检测技术研究最新进展[J]. 分析测试学报,2020,39(4):547-554.
- [13] 薛梅,邢常瑞,孙梦璐,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定桃胶中 22 种矿物元素含量[J]. 安徽农业大学学报,2020,47(4):1-7.
- [14] 许雯雯,孙震,周凤梅,等. ICP-MS 法测定盐酸安舒法辛缓释片中 7 个元素杂质含量[J]. 药物分析杂志,2019,39(2):319-327.
- [15] 倪张林,汤富彬,屈明华,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽和核桃中的 8 种金属元素[J]. 中国油脂,2013,38(5):84-87.
- [16] 李耀磊,金红宇,韩笑,等. 电感耦合等离子体质谱测定法中汞元素记忆效应与稳定性研究[J]. 中国药理学杂志,2019,54(1):53-57.

(上接第 113 页)

- [13] TEICHERT S A, AKOH C C. Modifications of stearidonic acid soybean oil by enzymatic acidolysis for the production of human milk fat analogues [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(24):13300-13310.
- [14] 姜波,胡文忠,刘长建,等. 九种植物油中脂肪酸成分的比较研究[J]. 食品工业科技,2015,36(8):108-113,118.
- [15] 周路,徐宝成,尤思聪,等. 植物甾醇生理功能及安全性评估研究新进展[J]. 中国粮油学报,2020,35(6):196-202.
- [16] ADEBAYO S A, SHAI L J, ELOFF J N. First isolation of glutinol and a bioactive fraction with good anti-inflammatory activity from *n*-hexane fraction of

Peltophorum africanum leaf [J]. Asian Pac J Trop Med, 2017, 10(1):42-46.

- [17] 薛莉. 食用植物油特质营养成分组成与分布研究[D]. 北京:中国农业科学院,2018.
- [18] 张光杰,杨利玲,袁超,等. 角鲨烯开发及应用研究进展[J]. 粮食与油脂,2017,30(12):7-10.
- [19] 朱琳,薛雅琳,刘晓辉,等. 气相色谱内标法测定植物油中角鲨烯含量[J]. 中国粮油学报,2017,32(12):117-120.
- [20] 廖杰,赵玉兰,李宁,等. 植物油中角鲨烯的 GC/MS 分析[J]. 现代仪器,2008,3(5):36-37.
- [21] 刘慧敏. 不同植物油微量成分与抗氧化能力的相关性研究[D]. 江苏 无锡:江南大学,2015.