

电感耦合等离子体质谱法测定东海乌参中 多种金属元素含量

贾彦博^{1*}, 林赛君^{1,2}, 陈美春¹, 屠海云¹, 单恩丽²

1. 浙江省农产品安全标准与检测技术重点科技创新团队, 杭州市质量技术监督检测院, 杭州 310019;
2. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014)

摘要: **目的** 建立微波消解处理样品, 动态反应池—电感耦合等离子体质谱法测定东海乌参中 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Ni 七种元素的分析方法。**方法** 采用以 H₂ 作为动态反应池反应气, 消除了 ArCl、CaO、MgAr、CaCl、ArO 和 MgAr 的质谱干扰, 并确定最佳 H₂ 流量为 75 mL/min, 采用 In、Y、Sc 为内标元素补偿了仪器信号漂移和基体效应。**结果** 方法检出限介于 0.027~0.32 ng/mL, 加标回收率在 83.5%~105.3%之间, 相对标准偏差为 2.5%~8.2%。**结论** 本文所建立的方法适用于海参等海产品中多种金属元素的检测分析。

关键词: 海参; 重金属; 动态反应池; 电感耦合等离子体质谱法

Determination of elements contents in *Acaudina leucoprocta* by inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

JIA Yan-Bo^{1*}, LIN Sai-Jun^{1,2}, CHEN Mei-Chun¹, TU Hai-Yun¹, SHAN En-Li²

1. Zhejiang Province Agricultural Product Safety Standards and Testing Technology of Key Science and Technology Innovation Team, Hangzhou Institution of Quality and Technical Supervision and Inspection, Hangzhou 310019, China;
2. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of the seven mineral elements in *Acaudina leucoprocta* including Cr, Pb, As, Cd, Zn, Cu and Ni by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion sample treatment. **Methods** The spectral interference of ArCl, CaO, MgAr, CaCl, ArO and MgArI was eliminated with H₂ as reaction gas of dynamic reaction cell. The optimal H₂ flow rate was established as 75 mL/min. The instrumental signal shift and matrix effect were compensated with Y, Sc, and In as internal standard element. **Results** The results showed that the limits of detection were in the range of 0.027~0.32 ng/mL, and the recovery rates were at 83.5%~105.3%. The relative standard deviation was 2.5%~8.2%. **Conclusion** The established methods can be used to determine the seven mineral elements content in *Acaudina leucoprocta*.

KEY WORDS: *Acaudina leucoprocta*; heavy metal; dynamic reaction cell; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

基金项目: 浙江省质量技术监督局项目(20110307)、浙江省科技厅分析测试项目(2012C37042)

Fund: Supported by Zhejiang Provincial Bureau of quality and Technical Supervision (20110307) and Analysis of Hall of Zhejiang province Science and Technology (2012C37042)

*通讯作者: 贾彦博, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: jiaboshi2002@yahoo.com.cn

*Corresponding author: JIA Yan-Bo, Senior Engineer, Hangzhou Institution of Quality and Technical Supervision and Inspection, No.50, Jiuhuan Road, Jianggan District, Hangzhou 310019, China. E-mail: jiaboshi2002@yahoo.com.cn

1 引言

东海乌参(学名:白肛海地瓜)俗称香参、海地瓜,富含蛋白质、海参皂苷、海参多糖、胶原蛋白、维生素、必需脂肪酸以及常量和微量元素等成分,且不含胆固醇,长期食用能增强体质、预防疾病、抑制肿瘤、延缓衰老,其营养价值与药用价值媲美北方刺参。东海乌参是众多海参品种中的重要一类,盛产于亚热带沙质海区,比如东海大陆架海区的潮间带,包括日本、我国浙江、福建和广东沿海海域,是我国20多种可供食用的海参之一。东海乌参长年生长于海底淤泥上,其体表分泌的粘液与含重金属沉积物的海底淤泥牢固地结合,形成了致密坚硬的体表污垢层,随着海水的污染日益加剧,其体表污垢层有害重金属如汞、砷、铅元素的含量严重超标。由于缺乏东海乌参体内重金属的检测的分析等关键技术,严重限制了东海乌参这一优质资源的加工利用,大多数情况下,东海乌参捕捞后被作为废弃物被丢弃,造成资源浪费的同时也污染环境。因此,对东海乌参的汞、砷、铅、镉、铜、锡、锌、镍、铬等多种重金属含量的检测技术的研究有助于科学合理利用和开发东海乌参资源,为进一步的资源开发和产业化研究提供理论依据。

目前重金属元素常用的检测方法原子发射光谱(AES)、原子吸收光谱(AAS)和原子荧光光谱(AFS)法^[1-3]等具有操作过程复杂、基体干扰大、检测限高、动态范围小、难以进行多元素同时分析等局限性。而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可以对多种元素进行同时检测,动态线性范围宽,具有简便、快速、精密度高及准确性好等优点,是当今多元素同步测定最先进的分析手段^[4-7]。海产品含有的金属元素种类较多、基体复杂、含盐量高、元素浓度范围跨度大,为准确测定带来很大困难。Wu等^[8-10]报道Cr、Ni和Se多原子离子质谱干扰和基体干扰严重,利用常规干扰方程和内标不能很好地消除,容易造成测定结果不准确。Parsons等^[11-12]先后采用动态反应池(DRC)模式有效地消除了测试中Cr、Ni和Se的多原子离子质谱干扰。本研究结合微波消解技术,建立了DRC-ICP-MS快速、准确测定海参中砷、铅、镉、铜、锌、镍、铬等7种元素的分析方法,为东海乌参的安全食用、药用及进一步开发提供科学依据。

2 材料与方方法

2.1 仪器与试剂

Multiwave 3000 Oven微波消解处理系统(奥地利安东帕有限公司); Varian 820-MS电感耦合等离子质谱仪(美国瓦里安公司); Milli-Q纯水一超纯水系统(美国MILLIPORE仪器公司); 砷、铅、镉、铜、锌、镍、铬元素标准储备溶液(1000 mg/L)购自国家标准物质中心,使用前配成一定浓度梯度的多元素混标液; 内标液选用Y, In, Sc的混标液; 65% HNO₃, 30% H₂O₂(均为优级纯), 2% HNO₃: 取20.0 mL硝酸置于适量水中,再稀释至1000 mL; 海参样品购自(杭州)市场,去离子水清洗,冷冻干燥,粉碎。

精确称取0.5 g海参样品置于消解罐中,加入4 mL HNO₃和2 mL H₂O₂置于微波消解仪中,按表1参数进行。消解后,电热板120℃赶酸至2 mL,定容至25 mL,稀释一定倍数后用ICP-MS测定,同时做空白。

表1 海参样品微波消解程序

Table 1 Optimal procedure of microwave digestion

步骤	温度(°C)	爬坡时间(min)	稳定时间(min)	风扇
1	120	10	5	1
2	150	5	5	1
3	190	5	20	1
4			20	3

2.2 ICP-MS工作参数

仪器的优化参数见表2。

2.3 标准曲线绘制

用体积分数2%的HNO₃介质将Pb、As、Cu、Cr、Ni、Zn、Cd元素标准储备液逐级稀释于100 mL容量瓶中,配制成混合标准系列,Pb、Cr、Ni: 4.00, 10.00, 20.00, 40.00 ng/mL; Cu、Zn: 10.00, 50.00, 100.00, 200 ng/mL; As: 2.00, 5.00, 10.00, 20.00 ng/mL; Cd: 0.40, 1.00, 2.00, 4.00 ng/mL。空白溶液为2%的HNO₃。采用Y、Sc、In作为混合内标元素,用体积2%的HNO₃逐级稀释成10.0 ng/mL的溶液,采用在线加入内标溶液。

表 2 电感耦合等离子体质谱主要工作参数
Table 2 Working parameters of ICP-MS

参数 Parameters	数值 Value	参数 Parameters	数值 Value
RF 功率(W) RF power	1400	分辨率(10%峰高)(u)Resolution(10% peak height)	0.8
等离子体气流量(L/min) Plasma flow	16.50	扫描方式 Scan mode	跳峰 Peaking hopping
辅助气流量(L/min) Auxiliary flow	1.65	采样深度 Sampling depth (mm)	6.50
雾化气流量(L/min) Nebulizer flow	0.90	雾化器温度 Spray chamber temperature ()	3.00
屏蔽气流量(L/min) Sheath gas flow	0.20	扫描时间 Scan time (msec)	366
H ₂ 流量 (mL/min) Hydrogen flow	75.0	扫描次数 Scan times	5
提取透镜 1 电压(V) Extract 1 lens voltage	-166.0	泵速 Pump rate (rpm)	4
提取透镜 2 电压(V) Extract 2 lens voltage	-28.00	稳定时间 Stabilization delay (s)	25
提取透镜 3 电压(V) Extract 3 lens voltage	-231.0		

3 结果与分析

3.1 样品前处理酸体系的优化

微波消解时单独使用硝酸前处理海参样品消解效果较差, 需加入另一种氧化剂来改善消解效果, 使用强氧化剂高氯酸效果最好, 但由于高氯酸在密闭容器中使用危险性很大, 且带入的氯酸根在质谱测定中形成干扰, 因此不宜使用。加入过氧化氢既能加速破坏有机物, 而且空白值低, 分解为水, 在质谱测定中无干扰。经试验采用硝酸-过氧化氢(4+2)体系按表 1 所示微波消解条件消解海参样品, 消解后溶液无色清亮, 效果满意。

3.2 干扰的消除

ICP-MS 测定溶液中 As、Cr、Cu 等元素时因受到工作气体氩气及其复合离子或溶剂复合离子(如 ArCl 和 ArO 等)的干扰, 无法准确测定海参样品中痕量 As 元素。本文在四极杆分析器之前加入一个碰撞/反应池, 通入 H₂ 和 H_e 分别与多原子复合离子进行反应消除 As 质谱干扰, 结果表明 H_e 采用作反应气时, 消除质谱干扰效果较差, 灵敏度较低, 稳定性较差, 故选用 H₂ 作为动态反应池反应气进行质谱干扰试验。实验结果表明: 采用 H₂ 模式可使 As 的干扰背景降低几十至几百倍, 随着 H₂ 流量在 10~90 mL/min 范围内逐渐加大, 被测元素的背景信号响应值在不断下降, 同时被测元素的信号响应值也在下降, 但其下降的速度和幅度远小于背景信号响应值。当 H₂ 流量为 10~60 mL/min 时, 被测元素的背景浓度随着 H₂

流量的增加下降明显; 当 H₂ 流量约为 60~90 mL/min 时背景浓度基本保持稳定的状态。试验考察了采用不同的 H₂ 流量对标准物质鸡肉中 As、Cr、Ni 测定结果的影响, 实验结果见表 3。综合考虑背景浓度和被测元素信号响应值, 实验选择在 H₂ 流量为 75 mL/min 模式下消除 ArO、ArN 复合离子干扰。采用优化后的条件测定了东海乌参样品中的多种金属元素, 结果满意。

表 3 不同 H₂ 流速下, 标准物质鸡肉中 Cr、Ni、As 的测定结果

Table 3 The measurement result of Cr, Ni, and As content in the standard substance chicken on H₂ flow

元素	标准物质鸡肉中含 量(mg/kg)	流速(mL/min)		
		50	75	100
Cr	0.59±0.11	0.90	0.64	0.45
As	0.109±0.013	0.159	0.120	0.081
Ni	0.15±0.03	0.35	0.16	0.08

3.3 方法的检出限、精密度

在选定的测定参数下, 将所配制的 Pb、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、As 元素混合标准系列溶液用 ICP-MS 法测定各元素强度, 绘制标准曲线, 得出其线性回归方程。对样品空白溶液进行 11 次平行测定, 以 3 倍标准偏差计算方法的检出限, 结果见表 4。由测定元素的线性相关系数均大于 0.999。

配制不同浓度的标准溶液, 测定方法精密度, 如表 5 所示。表 5 结果表明, 测定值的 RSD 为

2.5%~8.2%。对样品进行加标回收试验,表5结果表明,各元素加标回收率为83.5%~105.3%,符合痕量分析要求。

3.4 准确度实验

按实验方法测定猪肝(GBW10051)和鸡肉(GBW10018)国家标准物质中铅、铬、砷、锌、镍、铜、镉7元素的含量,结果见表6。从表6结果可见,

所测定的结果与标准值相吻合,表明方法的准确度较高。

3.5 样品的测定

按所建方法测定样品,每个样品平行测定5次,取平均值。结果见表7。根据NY/T 1514-2007《中华人民共和国农业行业标准 绿色食品 海参与制品》^[13]中规定铅 ≤ 0.5 mg/kg,镉 ≤ 0.5 mg/kg。从表7中的样品

表4 线性回归方程和相关系数
Table 4 Equation and correlation coefficient

元素	内标元素	相关方程	相关系数	检出限(ng/mL)
^{52}Cr	^{45}Sc	$Y=4.70e^4X+1.37e^3$	1.000	0.13
^{60}Ni	^{89}Y	$Y=5.82e^3X+6.43e^3$	1.000	0.23
^{65}Cu	^{89}Y	$Y=2.62e^4X+6.43e^3$	1.000	0.20
^{66}Zn	^{89}Y	$Y=1.42e^7X+8.42e^4$	1.000	0.32
^{75}As	^{89}Y	$Y=4.91e^3X+1.37e^3$	0.999	0.15
^{114}Cd	^{115}In	$Y=3.97e^5X-2.79e^3$	1.000	0.027
^{206}Pb	^{115}In	$Y=1.87e^5X+8.42e^5$	1.000	0.20

表5 方法的精密度
Table 5 Precision of the method

测定元素	样品本底(mg/kg)	添加值(ng/mL)	RSD (%)	回收率 R (%)
^{52}Cr	0.214	4.0	7.3	97.3
		10.0	4.2	93.2
		40.0	6.4	90.4
^{60}Ni	0.112	4.0	7.4	98.1
		10.0	6.2	93.5
		40.0	7.7	90.7
^{65}Cu	0.505	10.0	6.2	101.1
		50.0	5.2	98.5
		200.0	4.1	99.9
^{66}Zn	1.768	10.0	4.5	93.7
		50.0	5.8	94.5
		200.0	3.2	98.2
^{75}As	0.319	2.0	6.3	87.1
		10.0	4.6	95.2
		20.0	8.2	93.8
^{114}Cd	0.003	0.4	5.6	105.3
		1.0	6.4	103.1
		4.0	3.8	100.5
^{206}Pb	0.258	4.0	4.4	87.0
		10.0	6.2	83.5
		40.0	2.5	85.6

表6 准确度测定结果
Table 6 The results of the accuracy

标准物质	项目	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Cr(mg/kg)
鸡肉	标准值	0.11±0.02	0.109±0.013	1.46±0.12	26±1	0.15±0.03		0.59±0.11
	测定值	0.10	0.120	1.50	26.3	0.16	0.005	0.58
猪肝	标准值	0.12±0.03	1.4±0.3	52±3	211±11		1.00±0.07	0.23±0.06
	测定值	0.14	1.5	54	215		0.95	0.20

表7 样品测定(mg/kg)
Table 7 Results of sample (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	样品 8	平均含量
Cr	0.305	0.345	0.409	0.766	0.554	0.286	0.214	0.180	0.382
Ni	0.136	0.088	0.270	0.216	0.167	0.137	0.112	0.092	0.152
Cu	0.781	0.708	3.155	3.465	2.644	1.000	0.505	0.728	1.623
Zn	4.337	4.861	20.87	28.33	11.08	7.750	1.768	7.524	10.82
As	0.247	0.264	0.940	1.211	0.627	0.253	0.319	0.226	0.511
Cd	0.005	0.003	0.210	0.298	0.127	0.006	0.003	0.003	0.082
Pb	0.362	0.482	0.433	33.08	35.27	8.038	0.258	0.508	9.804

分析结果可以看出 50%的样品铅超出卫生标准,铅含量最高可达 35.27 mg/kg。造成这种结果的原因主要是由于目前环境污染较严重,海参的生长海域受到周边环境及人为因素的污染。当海域受到污染时,有害物质沉积于海参体内,使其有害重金属含量偏高。因此,海参产品应进行重金属脱除后才能进行食用。相关部门也应制订相关政策,定期监督检查这类食品的原料及成品。面对海参加工的巨大商机,人们首先应该重视环境的保护,维持安全卫生的生产环境,科学合理地利用海参。

4 结论

本文用微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定了东海乌参中铅、砷、镉、铬、镍、铜、锌 7 种元素,其中利用 H₂ 作为反应气的动态反应池(DRC)技术,对 Cr、Ni、As 质谱干扰消除效果较好,灵敏度高,方法的回收率较好,同时测定了标准物质鸡肉和猪肝中目标元素的含量,对方法进行了准确性验证,结果与标准值吻合,方法操作简单,分析速度快、灵敏度高,准确度好,适用于海参等海产品中重金属多元素的同时测定。

参考文献

- [1] 叶国华,宋学玲. 5 种中药材重金属含量的测定[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(9): 2220-2222.
Ye GH, Song XL. Determination of heavy metals in five Chinese herbal medicines [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2008, 19(9): 2220-2222.
- [2] 金兴良,李华斌,荆森,等. 常压湿式消解/常压微波消解-原子光谱法测定近海海洋生物体中 Cu、Pb、Cd 与 Hg、As[J]. 分析实验室, 2008, 27(11): 40-43.
Jin XL, Li HB, Jing M. *et al.* Determination of Cu, Pb, Cd, Hg and As in coastal marine organisms by atomic spectrometry with waterish digestion in common pressure and microwave digestion in common pressure [J]. Chin J Anal Lab, 2008, 27(11): 40-43.
- [3] 姚勇,孟庆勇,揭新明,等. 中国南海 22 种海藻微量元素分析[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(3): 47-49.
Yao Y, Meng QY, Jie XM, *et al.* Studies on trace elements of twenty-two seaweeds from the south sea of China [J]. Stud Trace Elem Heal, 2009, 26(3): 47-49.
- [4] 王庚,荆森,曹焯,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定蟾酥中铜砷镉汞铅含量及砷化学形态[J]. 分析化学, 2008, 36(9): 1182-1186.
Wang G, Jing M, Cao X, *et al.* Determination of Cu, As, Cd, Hg, Pb and arsenic species in Venenum Bufonis with high perfor-

- mance liquid chromatography inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(9): 1182-1186.
- [5] 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.
- Wang XR. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [6] 陈军辉, 谢明勇, 杨妙峰, 等. 西洋参多糖及总皂苷中无机元素的 ICP/MS 法测定[J]. *微量元素与健康研究*, 2005, 22(2): 20-21.
- Chen JH, Xie MY, Yang MF, *et al.* Determination of inorganic elements of polysaccharide and total saponin in American ginseng by ICP/MS [J]. *Stud Trace Elem Heal*, 2005, 22(2): 20-21.
- [7] 王洪伟, 邹坤, 王桂萍, 等. ICP-MS 测定开口箭根茎中的 27 种金属元素[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(1): 63-67.
- Wang HW, Zou K, Wang GP, *et al.* Determination of 27 metal elements in Rhizome of *Tupitra chinensis Bak.* by ICP-MS [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2013, 30(1): 63-67.
- [8] 庞艳华, 王劲升, 肖珊珊, 等. 电感耦合等离子体质谱法检测贝类中多种元素[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(11): 150-152.
- Peng YH, Wang JS, Xiao SS, *et al.* Determination of several elements in shellfish by ICP-MS [J]. *Food Res Dev*, 2012, 33(11): 150-152.
- [9] Wu MC, Jiang SJ, His TS. Determination of the Ratio of Calcium to Phosphorus in Foodstuffs by DRC-ICP-MS [J]. *Anal Bioana Chem*, 2003, 377(1): 154-158.
- [10] Hakan GY, Robert CB. Using Dynamic Reaction Cell ICP-MS to Determine the Full Suite of Elements in Rainwater Samples [J]. *Spectroscopy*, 2005, 20(1): 22-25.
- [11] 齐剑英, 张平, 吴颖娟, 等. 电感耦合等离子质谱法测定土壤中 24 种元素[J]. *理化检验: 化学分册*, 2007, 43(9): 723-725.
- Qi JP, Zhang P, Wu YJ, *et al.* Determination of 24 elements in soil by ICP-MS [J]. *PTCA (Part B: Chem Anal)*, 2007, 43(9): 723-725.
- [12] Parsons JG, Martinez-Martinez A, Peralta-Videa JR, *et al.* Speciation and Uptake of Arsenic Accumulated by Corn Seedlings Using XAS and DRC-ICP-MS [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(11): 2076-2083.
- [13] NY/T 1514-2007 中华人民共和国农业行业标准 绿色食品海参与制品 [S].
- NY/T 1514-2007 Agricultural industry standard of the people's Republic of China Green food-sea cucumber products [S].

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



贾彦博, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: jiaboshi2002@yahoo.com.cn