

# 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法检测 海藻食品中重金属

王楠<sup>1</sup>, 庞艳华<sup>1</sup>, 孙瑶<sup>1</sup>, 王璇<sup>2</sup>, 李倩<sup>1</sup>, 刘玲玲<sup>1</sup>, 曹际娟<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001; 2. 塔城出入境检验检疫局, 塔城 834700)

**摘要:** **目的** 建立碰撞反应池—电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定海藻食品中铬、镍、铜、砷、镉、汞、铅等重金属元素的分析检测方法。**方法** 样品经微波消解后用电感耦合等离子体质谱仪直接进行分析, 采用内标元素 <sup>72</sup>Ge、<sup>115</sup>In 和 <sup>209</sup>Bi 消除基体干扰和信号漂移, 碰撞反应池技术(ORS)消除质谱干扰。**结果** 各元素校正曲线的相关系数均大于 0.9992, 方法的检出限 0.003 μg/L~0.028 μg/L, 相对标准偏差小于 4.92%, 加标回收率为 85.6%~106.2%, 标准参考物质的测定结果与标准值相符。**结论** 该方法前处理操作简便快速, 灵敏度高, 重复性好, 适用于海苔、海带、紫菜等海藻食品中多种元素的同时测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱; 碰撞反应池; 海藻; 重金属

## Determination of heavy metals in seaweed food by inductively coupled plasma-mass spectrometry with octopole reaction system

WANG Nan<sup>1</sup>, PANG Yan-Hua<sup>1</sup>, SUN Yao<sup>1</sup>, WANG Xuan<sup>2</sup>, LI Qian<sup>1</sup>,  
LIU Ling-Ling<sup>1</sup>, CAO Ji-Juan<sup>1\*</sup>

(1. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China; 2. Tacheng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tacheng 834700, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish an analysis method of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with octopole reaction system for the determination of 7 heavy metals including Cr, Ni, Cu, As, Cd, Hg and Pb in seaweed food. **Methods** After microwave digestion, the samples were directly determined by ICP-MS. Internal standard elements of germanium (<sup>72</sup>Ge), indium (<sup>115</sup>In) and bismuth (<sup>209</sup>Bi) were used to correct matrix interference and signal drifting, and the octopole reaction system (ORS) was used to eliminate mass spectrum interferences. **Results** The linear standard curves were obtained with the correlation coefficient above 0.9992. The detection limit of the method was 0.003~0.028 μg/L, and the relative standard deviation was less than 4.92%. The recovery rates were 85.6%~106.2%. The experimental results of standard reference materials were in good agreement with the certified values. **Conclusion** The method is simple, fast,

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201310141)、国家质检总局科研专项(2008IK132)、辽宁出入境检验检疫局科研项目(LK28-2006)

**Fund:** Supported by Special Fund for Quality Inspection Research in Public Interest (201310141), the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2008IK132) and the Project of Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (LK28-2006)

\*通讯作者: 曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: caojijuanlnciq@163.com

\*Corresponding author: CAO Ji-Juan, Professor, Technology Centre of Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.60, Changjiang East Road, Zhongshan District, Dalian 116001, China. E-mail: caojijuanlnciq@163.com

and sensitive, and it is suitable for accurate quantitative analysis of heavy metals in seaweed foods.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma-mass spectrometry; octopole reaction system; seaweed; heavy metal

## 1 引言

海藻中含有丰富的营养成分, 如藻胶、海藻酸、甘露醇等碳水化合物和钙、磷、铁、镁、碘、硒、锌等矿物质微量元素以及类胡萝卜素维生素、蛋白质和膳食纤维等, 还含有许多活性成分<sup>[1-4]</sup>。随着科学技术的发展, 藻类的综合利用特别是藻类食品的开发引起了人们的广泛重视<sup>[5,6]</sup>。但是近年来沿海城市大量未经处理的工业废水和生活污水排入江河, 进入海洋, 这些生活污水中多含有对人体有害的重金属元素, 重金属在藻类中积累、富集, 产生食物链浓缩, 藻类食品中的重金属一旦进入人体, 将在人体内蓄积, 继而危害人类的健康。因此在藻类食品检测过程中, 对重金属的检测非常重要。

目前对于重金属的测定多采用原子吸收光谱法<sup>[7]</sup>、原子荧光光度法<sup>[8]</sup>、化学比色法<sup>[9]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[10,11]</sup>和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[12-14]</sup>。ICP-MS 法具有灵敏度高、线性范围宽、干扰小、检测限低、样品前处理方法简单等优点, 具有较好的应用前景。配备八极杆碰撞反应池系统(octopole reaction system, ORS)的 ICP-MS 通过气体的碰撞反应来抑制离子气、空气、水、试剂以及复杂基体所产生的多原子离子干扰物, 达到改善信噪比的目的, 是目前消除质谱仪多原子离子干扰的最先进技术。本研究建立了用碰撞反应池技术的 ICP-MS 测定海苔、紫菜、海带等海藻食品中铬、镍、铜、砷、镉、汞、铅等重金属元素的分析方法。

## 2 材料与方 法

### 2.1 试剂与材料

标准溶液: 铬、镍、铜、砷、镉、汞、铅标准储备溶液 1000  $\mu\text{g/mL}$ , 国家标准物质研究中心提供, 用 2%硝酸逐级稀释配制成不同浓度的混合标准溶液。

在线内标液(<sup>72</sup>Ge, <sup>115</sup>In, <sup>209</sup>Bi): 10  $\mu\text{g/mL}$ , 美国安捷伦公司, 用 5% $\text{HNO}_3$  做介质稀释至浓度 1  $\mu\text{g/mL}$ 。

质谱调谐液(<sup>7</sup>Li, <sup>89</sup>Y, <sup>140</sup>Ce, <sup>205</sup>Tl): 10  $\mu\text{g/L}$ , 美国安捷伦公司。

超纯水(电阻率 18.0  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

硝酸(科密欧化学试剂有限公司, 优级纯)。

### 2.2 仪器与条件

7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪(带等离子体屏蔽装置、八极杆碰撞反应池系统, 美国安捷伦公司); MLS-1200 MEGA 型微波消解装置(意大利麦尔斯通有限公司); Milli-Q 超纯水系统(法国密理博有限公司)。

用 10  $\mu\text{g/L}$  调谐溶液优化 ICP-MS 仪器参数, 以灵敏度、氧化物和双电荷产率为考察指标, 优化的 ICP-MS 工作参数见表 1。

### 2.3 实验方法

称取样品 0.500 g 于 100 mL 聚四氟乙烯消化罐中, 加入 5.0 mL 浓  $\text{HNO}_3$  浸泡 1 h 后, 再加入 2.0 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 按照预先设定的微波消解程序<sup>[15]</sup>消解样品, 冷却后取出消化液, 用纯水定容到 50 mL 容量瓶中待上机测定。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数  
Table 1 Condition and parameters of ICP-MS

参数	数值	参数	数值
射频功率(W)	1500	反射功率(W)	2
采样锥孔径(mm)	1.0	截取锥孔径(mm)	0.4
采样深度(mm)	7.0	冷却气体流速(L/min)	15.0
辅助气流速(L/min)	0.20	载气流速(L/min)	0.80
雾化器温度( $^{\circ}\text{C}$ )	2	重复次数	3
He模式(mL/min)	4	$\text{H}_2$ 模式(mL/min)	4
氧化物 ( $\text{CeO/Ce}$ )	<3.0%	双电荷( $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}$ )	<1.0%

### 3 结果与讨论

#### 3.1 内标元素的选择

在 ICP-MS 的分析过程中, 基体效应的校正最常用的方法有基体匹配法、标准加入法和内标法。基体匹配法是校正基体效应最有效的方法, 但由于难以找到匹配的基体, 其应用受到了限制; 当仪器分析信号发现瞬间或者长时间漂移时, 标准加入法无法保证测定结果的准确度和精密度; 内标法不仅改善精密度, 而且还能补偿随浓度倍增产生的干扰, 但是在测定元素较多时, 需要考虑选择合适的内标元素, 否则基体效应可能得不到校正。本研究采用在线加入多元素内标法对基体效应进行了校正。结果表明, 测定过程中内标元素  $^{72}\text{Ge}$  对 Cr、Ni、Cu、As,  $^{115}\text{In}$  对 Cd,  $^{209}\text{Bi}$  对 Hg、Pb 分别起到了稳定作用。各待测元素的同位素、分子离子的干扰情况和内标的选择见表 2。

#### 3.2 质谱干扰及校正

质谱干扰主要来源于多原子或加合物离子重叠产生的干扰, 消除质谱干扰可采用冷等离子体技术、

屏蔽炬技术、碰撞反应池技术和数学校正法等, 碰撞反应池技术是目前消除质谱干扰最有效的方法。如表 2 所示, 虽然这些多原子离子干扰较小, 但是由于海藻食品的高盐特性, 干扰程度相对较大, 易形成  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArNa}^+$ ,  $\text{ArMg}^+$ ,  $\text{ArAr}^+$  和  $\text{ClO}^+$  等的干扰。本研究通过在八级杆池内分别采用无气、高纯氢、氦气模式, 考察待测元素背景等效浓度的变化情况, 通过多原子离子与气体的碰撞来减少多原子离子的干扰, 并结合高效的屏蔽炬技术达到有效消除质谱干扰的目的。实验结果表明, 在氢气、氦气碰撞模式下, 易受干扰的元素背景等效浓度(background equivalent concentration, BEC)大幅度降低, 提高了低含量元素测定的准确度。待测元素 Ni、Cu、As 选择氦气模式, Cr 选择氢气模式, Pb、Cd、Hg 选择无气体模式。

#### 3.3 线性关系及检出限

仪器根据响应自动给出各元素的校准方程及线性相关系数, 检出限为空白溶液 11 次测量值的标准差的 3 倍, 具体线性关系及检出限如表 3 所示。

表 2 同位素、干扰离子及同位素的选择  
Table 2 Isotopes, potential interference and selection of internal standard element

同位素	分子离子干扰	内标元素
$^{52}\text{Cr}$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{36}\text{Al}^{16}\text{O}$ , $^{37}\text{Cl}^{14}\text{NH}$	Ge
$^{58}\text{Ni}$	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$ , $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ , $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$	Ge
$^{63}\text{Cu}$	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ , $^{40}\text{Ca}^{23}\text{Na}$	Ge
$^{75}\text{As}$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ , $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$	Ge
$^{111}\text{Cd}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ , $^{79}\text{Br}^{32}\text{S}$	In
$^{202}\text{Hg}$	$^{180}\text{W}^{16}\text{O}$	Bi
$^{208}\text{Pb}$	$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}$	Bi

表 3 方法的线性范围及检出限  
Table 3 Linearity range and the detection limits

同位素	线性范围( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数( $r$ )	检出限( $\mu\text{g/L}$ )
$^{52}\text{Cr}$	0~100	0.9999	0.028
$^{58}\text{Ni}$	0~100	1.0000	0.024
$^{63}\text{Cu}$	0~100	0.9999	0.023
$^{75}\text{As}$	0~100	0.9995	0.012
$^{111}\text{Cd}$	0~100	0.9998	0.009
$^{202}\text{Hg}$	0~10	0.9992	0.015
$^{208}\text{Pb}$	0~100	0.9995	0.003

### 3.4 方法的精密度和添加回收实验

选取海藻食品海苔、海带和紫菜样品, 采用微波消解方法处理, 使用 ICP-MS 测定样品中各元素的含量, 结果如表 4 所示, 每一种样品平行测定 6 次, 相对标准偏差为 1.28%~4.92%。

在微波消解样品前, 定量加入 Cr、Ni、Cu、As、Cd、Hg、Pb 标准溶液, 进行各元素的加标回收率实

验, 平行测定 6 次, 回收率范围为 85.6%~106.2%, 方法加标回收结果如表 5 所示。

### 3.5 准确度实验

采用紫菜成分分析标准物质(GBW10023)作为样品, 用所建立的方法测定样品中各元素的含量, 如表 6 所示, 测定结果与标准物质各元素的标准值相符。

表 4 方法的精密度( $n=6$ )  
Table 4 Precision test of the method ( $n=6$ )

元素	海 苔		海 带		紫 菜	
	测定平均值(mg/kg)	RSD (%)	测定平均值(mg/kg)	RSD (%)	测定平均值(mg/kg)	RSD (%)
Cr	1.826	3.62	0.876	3.12	1.26	3.65
Ni	1.334	2.12	1.901	1.89	1.363	1.28
Cu	8.303	3.11	12.24	4.28	3.642	3.16
As	10.24	4.92	8.92	4.02	15.45	4.09
Cd	0.659	2.28	0.122	1.92	0.266	2.95
Hg	0.014	4.68	0.022	3.66	0.021	3.48
Pb	0.794	3.96	0.258	2.24	1.119	2.66

表 5 方法的加标回收率( $n=6$ )  
Table 5 Recovery test of the method ( $n=6$ )

样品	Cr	Ni	Cu	As	Cd	Hg	Pb	
海苔	背景( $\mu\text{g}$ )	1.826	1.334	8.303	10.24	0.659	0.014	0.794
	加标量( $\mu\text{g}$ )	5	5	5	5	5	5	5
	回收率(%)	90.3~102.1	92.3~99.6	89.8~100.4	90.1~99.6	90.2~98.3	93.8~106.2	88.7~102.3
	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	10	10	10	10	10	10	10
海带	回收率(%)	92.6~100.9	91.6~99.8	88.6~100.2	92.6~99.4	89.9~96.6	94.2~105.1	89.2~104.1
	背景( $\mu\text{g}$ )	0.876	1.901	12.24	8.92	0.122	0.022	0.258
	加标量( $\mu\text{g}$ )	5	5	5	5	5	5	5
	回收率(%)	88.2~101.1	90.7~99.8	92.4~99.6	89.2~99.8	91.6~98.6	88.5~101.3	92.1~98.6
紫菜	加标量( $\mu\text{g}$ )	10	10	10	10	10	10	10
	回收率(%)	89.9~96.1	92.6~99.6	90.4~102.2	85.6~99.6	90.1~98.9	86.9~102.6	90.2~98.9
	背景( $\mu\text{g}$ )	1.26	1.363	3.642	15.45	0.266	0.021	1.119
	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	5	5	5	5	5	5	5
紫菜	回收率(%)	86.6~96.4	91.1~100.5	88.6~99.4	91.6~99.6	88.6~100.2	85.8~101.2	86.2~99.8
	加标量( $\mu\text{g}$ )	10	10	10	10	10	10	10
	回收率(%)	88.2~100.2	90.2~99.6	90.2~104.2	86.9~103.5	90.6~99.8	88.6~102.3	92.2~98.7

表6 标准物质验证实验  
Table 6 Testing results of standard reference materials

元素	紫菜	
	测定值(mg/kg)	标准值(mg/kg)
Cr	2.126	2.4 ± 0.4
Ni	2.154	2.25 ± 0.18
Cu	12.62	12.2 ± 1.1
As	25.22	27 ± 6
Cd	0.574	0.57 ± 0.05
Hg	0.018	0.016 ± 0.004
Pb	2.027	2.05 ± 0.15

## 4 结论

本研究建立了碰撞反应池—电感耦合等离子体质谱法测定海藻食品中多种重金属元素的检测方法。样品经过微波消解处理,在线加入混合内标校正基体效应,碰撞反应池消除质谱干扰,方法的检出限低、准确度和精密度较高,重复性好,可以用于海藻食品中多种重金属元素的同时测定和质量控制。

### 参考文献

- [1] 纪明侯. 海藻化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.  
Ji MH. Seaweed chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [2] 吉宏武, 赵素芬. 南海 3 种可食绿藻化学成分及其营养评价[J]. 湛江海洋大学学报, 2005, 19(3): 19–23.  
Ji HW, Zhao SF. Chemical constituents analysis of three edible chlorophytes in South China Sea and their nutrition evaluation [J]. J Zhanjiang Ocean Univ, 2005, 19(3): 19–23.
- [3] 张全斌, 赵婷婷, 蔡慧敏, 等. 紫菜的营养价值研究概况[J]. 海洋科学, 2005, 29(2): 69–72.  
Zhang QB, Zhao TT, Qi HM, *et al.* Review of the nutritional properties of nori [J]. Mar Sci, 2005, 29(2): 69–72.
- [4] Rajapakse N, Kim SK. Nutritional and digestive health benefits of seaweed [J]. Adv Food Nutr Res, 2011, 64: 17–28.
- [5] 王红育, 李颖. 海藻产品开发现状及应用[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(8): 161–164.  
Wang HY, Li Y. The development status and application seaweed production [J]. Food Res Devel, 2008, 29(8): 161–164.
- [6] Gupta S, Abu-Ghannam H. Recent developments in the application of seaweeds or seaweed extracts as a means for enhancing the safety and quality attributes of foods [J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2011, 12(4): 600–609.
- [7] Jorhem L, Engman J. Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron in foods by atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NMKL Collaborative Study [J]. J AOAC Int, 2000, 83 (5): 1189–1203.
- [8] 李连平, 吴国汉, 黄志勇. 原子荧光光谱法测定海水及海产品中的微量镉[J]. 食品工业科技, 2008, 29(4): 290–293.  
Li LP, Wu GH, Hang ZY. Study on measured of trace cadmium in seafood by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2008, 29(4): 290–293.
- [9] 赵红, 于丽华, 刘欣, 等. 新银盐比色法快速测定化妆品中砷元素[J]. 微量元素与健康研究, 2001, 18(4): 63–64.  
Zhao H, Yu LH, Liu X, *et al.* Rapidly detecting Arsenic in cosmetic by colorimetry with new silver salt [J]. Stud Trace Elem Health, 2001, 18(4): 63–64.
- [10] 方红, 杨晓兵. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中砷、铅、汞[J]. 光谱实验室, 2002, 19(1): 74–77.  
Fang H, Yang XB. Determination of As, Pb and Hg in cosmetics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2002, 19(1): 74–77.
- [11] 万益群, 潘凤琴, 柳英霞. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白酒中 23 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 499–503.  
Wan YQ, Pan FQ, Liu YX. Determination of 23 trace elements in wines by ICP-AES [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2009, 29(2): 499–503.
- [12] 王玉萍, 庞艳华, 李军, 等. 微波消解-电感耦合等离子质谱法测定调味品中砷的含量[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 231–233.  
Wang YP, Pang YH, Li J, *et al.* Determination of Arsenic in sauce by ICP-MS with microwave digestion [J]. Food Sci, 2008, 29(1): 231–233.
- [13] Tao GH, Yamada R, Fujikawa Y, *et al.* Determination of trace amounts of heavy metals in arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2001, 55(4): 765–772.
- [14] 王晓晖, 张玉玲, 刘娜, 等. 微波消解-ICP-MS 测定土壤样品

中的重金属离子[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1183-1187.

Wang XJ, Zhang YL, Liu N, *et al.* Determination of heavy metal ions in soil by ICP-MS with microwave digestion [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2008, 25(6): 1183-1187.

- [15] 庞艳华, 肖珊珊, 孙兴权, 等. 应用 ICP-MS 和 GFAAS 测定藻类食品中铅、镉的方法研究及比较[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 230-233.

Pang YH, Xiao SS, Sun XQ, *et al.* Comparison between ICP-MS and GFAAS for determination of lead and cadmium in alga food [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2011, 28(1): 230-233.

(责任编辑: 张宏梁)

## 作者简介



王 楠, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 565574103@qq.com



曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测与研究。

E-mail: caojijuanlnciq@163.com