



电感耦合等离子体质谱法同时测定 海带中的 10 种元素

刘仙金

(宁德市产品质量检验所, 福建 宁德 352100)

摘要: 海带样品在硝酸溶液中经微波消解处理, 采用电感耦合等离子体质谱仪同时测定其中 10 种元素 (Mg、Ca、Cu、Zn、Mn、Fe、Cd、Cr、Pb、Hg) 的含量, 并考察了该方法的线性关系、检出限、精密度、加标回收率等指标。结果表明: 海带中 10 种元素的线性关系良好, 其相关系数 r 均大于 0.9992, 加标回收率在 88.0%~102.1%, 相对标准偏差 RSD 在 4.0%~6.8%。选择国家标准参考物质来验证该方法的准确度, 10 种元素的测定结果均在国家标准值允许范围内。该方法操作简便、分析速度快、回收率和精密度好、测定结果准确可靠, 能满足海带中多种元素的同时测定分析, 可为海带的质量控制和安全评价提供参考。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 海带; 微波消解; 元素

中图分类号: F326.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2301(2020)02-0017-04
DOI: 10.13651/j.cnki.fjnykj.2020.02.003

Simultaneous Determination of 10 Elements in *Laminaria Japonica* by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

LIU Xian-jin

(Ningde Product Quality Inspection Institute, Ningde, Fujian 352100, China)

Abstract: The contents of 10 elements (Mg, Ca, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd, Cr, Pb, Hg) in *Laminaria japonica* samples were determined simultaneously by using the inductively coupled plasma source mass spectrometer after the treatment of microwave digestion in nitric acid solution, and the linear relationship, detection limit, precision and adding standard recovery of the method were also investigated. The results showed that the linear relationship of 10 elements in *Laminaria japonica* was good, the correlation coefficient r was all greater than 0.9992, the adding standard recovery was 88.0%–102.1%, and the relative standard deviation (RSD) was 4.0%–6.8%. The national standard reference materials were selected to verify the accuracy of the method, finding that the determination results of 10 elements were all within the allowable range of national standard values. The method was simple to operate, and fast to analyze, with good recovery rate, high precision, and accurate & reliable determination results, which could satisfy the simultaneous determination and analysis of various elements in *Laminaria japonica*, and could provide reference for the quality control and safety evaluation of *Laminaria japonica*.

Key words: Inductively coupled plasma mass spectrometry; *Laminaria japonica*; Microwave digestion; Element

海带又名昆布、纶布、江白菜, 是一种属于褐藻门、海带目、海带科、海带属的大型海藻^[1]。海带的营养价值很高, 含有 60 多种营养成分, 如蛋白质、脂肪、维生素、多糖、膳食纤维、褐藻酸、

甘露醇、氨基酸以及碘、钙、铁等, 是一种低热量、中蛋白、高矿物质、碘含量丰富的天然海洋食品^[2-3]。海带不仅食用价值高, 药用保健价值也很高, 其性味咸寒、入肝胃肾三经, 具有促进智力发

收稿日期: 2020-01-25

作者简介: 刘仙金, 女, 1987年生, 硕士研究生, 工程师, 主要从事食品检验研究。

基金项目: 福建省质量技术监督局科技项目 (FJQI2017035)。

育、防治甲状腺肿、降脂降压、降血糖、利尿消肿、提高免疫力、抗氧化等功效^[4-5]。随着工业化的发展,水资源也受到了污染,近海海域的污染尤为严重,这直接影响到海带的质量安全。因此,建立海带中的矿物质元素以及有害重金属元素含量的测定方法,对引导人们健康合理食用海带有着重要意义。常见的金属元素分析测定方法有原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等^[6-7]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是近些年来发展迅速的新型分析技术,具有分析元素覆盖面广、动态范围宽、检出限低、分析速度快、精密度高、干扰少且可多元素同时测定等优势,在无机分析中应用广泛^[8-9]。本研究通过微波消解联合电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定海带样品中的 10 种元素含量,旨在为海带的质量控制和安全评价提供参考。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司); Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱仪(配同心雾化器和 HMI 耐高基体进样系统)(美国 Agilent 公司); EHD-24 电热板(北京东航科仪仪器有限公司); ME204E 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

试剂: 浓度为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的镁、钙、铜、锌、锰、铁、镉、铬、铅、汞、金单元素标准储备液, 购于国家有色金属及电子材料分析测试中心; 内标储备液(浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的锂、铷、锆、铯、铟、铍、镱、铈); 质谱调谐液(浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锂、钴、钇、铈、铈); 试验中均用 2% 硝酸溶液配制工作使用; 汞标准稳定剂: 取 1 mL 金元素标准储备液, 用 2% 硝酸溶液定容至 500 mL, 用于汞标准溶液的配制; 汞标准溶液单独为组; 硝酸为优级纯。

1.2 试验材料

海带: 采集于福建省宁德市; 螺旋藻成分分析标准物质(GBW10025): 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

1.3 仪器工作参数

仪器工作参数为: 等离子体气流量 $15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化室温度 2°C , 射频功率 1550 W ,

载气流量 $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流量 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 碰撞气为 He, He 气体流量 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样锥和截取锥均为镍锥, 采样深度 7.5 mm , 全定量分析模式, 积分时间为 0.3 s (其中 Hg 为 0.5 s), 重复测定 3 次。

1.4 样品前处理

将海带样品表面的盐分、沙土以及其他杂质去除后, 置于烘箱 105°C 烘干至恒重后, 粉碎均匀, 备用。称取 $0.3 \sim 0.5 \text{ g}$ 粉碎均匀后的海带样品于微波消解内罐中, 加入 5 mL 硝酸, 放置于电热板上 90°C 预加热 0.5 h 。冷却后, 装上外罐放置于微波消解仪中, 采用程序升温方式进行消解, 具体消解程序见表 1。消解结束后, 冷却, 开罐, 并将消解内罐放置于电热板上 110°C 加热赶酸至内罐中约余 1 mL 液体, 冷却, 超纯水转移消解液并定容至 50 mL 容量瓶中, 混匀静置, 待测。同法做试剂空白和螺旋藻标准物质溶液。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步骤	升温时间 (min)	目标温度 ($^\circ\text{C}$)	保持时间 (min)
第 1 步	10	120	6
第 2 步	6	160	8
第 3 步	8	190	25

1.5 测定方法

仪器稳定后, 在线加入内标溶液, 依次将试剂空白、混合元素标准溶液系列、样品空白及样品溶液引入仪器中进行测定, 采用标准曲线法进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法

常见的金属元素前处理方法主要有干灰化法、湿消解法、高压消解法和微波消解法, 干灰化法操作简单但耗时长且高温条件下元素易挥发; 湿消解法虽使用设备简单、可批量处理样品, 但耗酸量大、空白较高; 高压消解法可避免元素挥发损失, 但高压体系存在安全隐患且对高压罐的密闭性要求高; 微波消解法具有操作快速、简便、样品分解完全、试剂用量少、污染小且能有效防止易挥发元素损失等优点, 在元素分析领域应用广泛^[10-11]。本研究采用微波消解技术对海带进行样品前处理, 消

解溶剂选用单一的 HNO_3 就可以使海带样品消解完全, 且单一的酸消解体系可以减少多元素离子干扰。

2.2 标准曲线和检出限

对混合元素标准溶液系列进行测定分析, 并绘制对应的标准曲线, 得到10种元素的线性相关系

数 r 。平行测定样品空白溶液11次, 计算其标准偏差 SD , 再以标准偏差 SD 的3倍计算各元素的检出限, 结果列于表2。结果表明, 10种元素标准曲线的相关系数 r 均大于0.9992, 元素的检出限在 $0.06 \sim 6.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明该方法灵敏度高、检出限低, 能满足海带中痕量元素的分析测定要求。

表2 测定样品的标准曲线和检出限

Table 2 Standard curves and detection limits of the measured samples

元素	线性回归方程	曲线范围 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Mg	$y=0.0067x+0.0328$	0~20000	0.9997	1.0
Ca	$y=1.2000 \times 10^{-5}x+2.0032$	0~20000	0.9996	6.0
Cr	$y=0.0359x+6.1497 \times 10^{-4}$	0~25	0.9999	0.1
Mn	$y=0.0274x-0.0012$	0~500	0.9998	0.5
Fe	$y=0.0347x+0.1128$	0~5000	0.9997	1.0
Cu	$y=0.0431x+0.0374$	0~250	1.0000	0.5
Zn	$y=0.0085x+0.0205$	0~500	0.9999	0.8
Cd	$y=0.0013x-4.0797 \times 10^{-5}$	0~25	0.9999	0.06
Hg	$y=0.0013x-3.1359 \times 10^{-5}$	0~5	0.9993	0.07
Pb	$y=0.0079x-4.1263 \times 10^{-4}$	0~25	0.9998	0.08

2.3 精密度和加标回收率的测定

按照上述方法, 采用微波消解对海带进行样品前处理, 用 ICP-MS 测定其10种元素含量, 平行测定6次, 得到平均值和精密度。另取6份海带样品, 在微波消解前, 定量加入 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Cr、Cd、Hg、Pb 标准溶液, 进行加标回收试验, 计算其加标回收率, 结果列于表3。

表3 精密度和加标回收率 ($n=6$)

Table 3 Precision and adding standard recovery ($n=6$)

元素	本底平均值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	加标量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标后 平均值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)
Mg	5953.24	4.8	5000	10713.25	95.2
Ca	10723.89	5.1	10000	20304.32	95.8
Cr	0.51	4.5	0.5	1.00	98.0
Mn	11.54	4.3	10.0	21.33	97.9
Fe	306.91	4.9	250	549.65	97.1
Cu	1.72	4.0	2.0	3.69	98.5
Zn	11.29	4.1	10.0	21.50	102.1
Cd	0.34	4.2	0.25	0.58	96.0
Hg	0.037	6.8	0.025	0.059	88.0
Pb	0.46	4.7	0.5	0.94	96.0

从表3结果可知, 海带中10种元素的相对标准偏差 RSD 在 $4.0\% \sim 6.8\%$, 重复性较好; 加标回收率在 $88.0\% \sim 102.1\%$, 回收率良好。

2.4 标准物质分析

选取螺旋藻成分分析标准物质 (GBW10025) 作为质控样品对该方法的准确度进行验证, 结果列于表4。

表4 螺旋藻(GBW10025)中10种元素的测定结果 ($n=3$)

Table 4 Determination results of 10 elements in spirulina (GBW10025) ($n=3$) (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	测定值	证书认定值	元素	测定值	证书认定值
Mg	2806.50	2870 ± 100	Cu	7.48	7.7 ± 0.6
Ca	1488.65	1580 ± 150	Zn	41.15	42 ± 2
Cr	1.41	1.50 ± 0.13	Cd	0.35	0.37 ± 0.03
Mn	31.12	31.7 ± 1.2	Hg	0.013	(0.015)
Fe	1045.28	1100 ± 70	Pb	2.69	2.8 ± 0.2

注: 括号内的数值为参考值, “±”后的数值为不确定度。

从表4结果可知, 螺旋藻成分分析标准物质 (GBW10025) 中10种元素的测定结果均在证书标准值允许范围内, 表明该方法准确可靠。

2.5 实际样品检测分析

按照该方法对从福建省宁德市采集的 30 份海带样品进行 10 种元素含量的测定, 结果见表 5。

从表 5 结果中可知, 海带中 10 种元素按平均含量大小依次为: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$, 其中含量丰富的 Ca、Mg、Fe 为人体必需矿物质元素, 而含量较高的 Zn、Mn、Cu 为人体必需微量元素, 这些元素在人体新陈代谢过程中起着重要作用。根据《GB2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定藻类及其制品中 Pb 的限量指标分别为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干重计); 该标准尚未规定海带中 Cr、Cd、Hg 的限量指标, 参考水产动物及其制品中 Cr 和甲基汞的限量指标为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [12]。这 30 份海带中污染物重金属 Cr 和甲基汞含量均符合国家标准, 但存在有少量的海带中 Pb 含量轻度超标现象, 大多数海带中 Pb 含量符合国家标准。

表 5 海带样品测定结果

Table 5 Determination results of laminaria japonica samples (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	含量范围	平均值	元素	含量范围	平均值
Mg	2551.78~11956.82	5949.58	Cu	0.66~2.68	1.44
Ca	7083.90~28104.38	12289.47	Zn	3.50~92.61	24.42
Cr	0.058~1.88	0.67	Cd	0.11~0.93	0.35
Mn	6.50~29.26	15.99	Hg	0.017~0.040	0.029
Fe	65.12~675.48	333.76	Pb	0.21~1.12	0.60

3 结论

本研究建立微波消解前处理联合电感耦合等离子体质谱仪同时测定海带中的 10 种元素含量的方法。选择单一的硝酸作为消解液, 利用微波消解前处理海带样品, 该方法消解速度快、用酸少、消解能力强, 且操作简便、污染小、可防止易挥发元素

损失; 通过选择合适同位素、优化仪器参数及采用碰撞反应池技术的动能歧视模式消除多原子离子干扰等质谱干扰, 并用在线加入内标校正基体效应和信号漂移。该方法检测结果准确、操作简便快速、灵敏度高、检出限低、回收率和重复性好, 是同时测定海带中多种元素含量的一种可操作性强的方法。

参考文献:

- [1] 姜雪, 刘楠, 孙永, 等. 基于主成分分析的鲜海带营养品质评价 [J]. 食品工业科技, 2018, 39 (19): 220—224, 231.
- [2] 杨庆, 樊亚鸣, 曾源, 等. 海带中有害元素 As 的研究现状及展望 [J]. 食品研究与开发, 2015, 36 (12): 127—131, 138.
- [3] 刘树立, 王春艳, 王华. 我国海带的加工利用和开发 [J]. 食品与药品, 2007, 9 (5): 34—36.
- [4] 王文亮, 王守经, 宋康, 等. 海带的功能及其开发利用研究 [J]. 中国食物与营养, 2008, (8): 26—27.
- [5] 姚海芹, 王飞久, 刘福利. 食用海带品系营养成分分析与评价 [J]. 食品科学, 2016, 37 (12): 95—98.
- [6] 赵岚, 李喆, 陈彦凤, 等. 碰撞反应池—电感耦合等离子体质谱法测定大米中 5 种重金属元素 [J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28 (21): 2564—2566, 2570.
- [7] 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.
- [8] 何雨婷, 宋伟, 沈贵兰, 等. 碰撞反应池—电感耦合等离子体质谱法测定生姜油中 10 种重金属元素 [J]. 食品科技, 2019, 44 (5): 318—322.
- [9] 王涵, 董庆海, 吴福林, 等. ICP-MS 同时测定当归中 12 种人体必需微量元素及 5 种重金属元素的含量 [J]. 特产研究, 2019 (2): 69—73, 95.
- [10] 段元慧, 宁劲松, 翟毓秀, 等. 不同消解方式对电感耦合等离子体质谱法测定水产品中无机元素的影响 [J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6 (12): 4916—4923.
- [11] 邹敏, 段建坤, 周毅, 等. 食品中重金属检测及样品前处理方法综述 [J]. 现代食品, 2019, (6): 167—171.
- [12] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

(责任编辑: 柯文辉)