

# 防腐高效溶样罐-ICP-MS 测定海洋生物体中微量元素

邱 军<sup>1</sup>, 孙 鹏<sup>1</sup>, 刘文琳<sup>2</sup>, 王晓婷<sup>3</sup>, 于卫松<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院烟草研究所, 山东 青岛 266101; 2. 青岛嘉泽包装有限公司, 山东 青岛 266107; 3. 山东中烟工业有限责任公司, 山东 济南 250014)

**摘要:** 为明确海洋生物体中微量元素的含量状况, 开发了一种适合海洋生物体中微量元素准确测定的分析方法。研究采用防腐高效溶样罐对 GBW08517(海带 *Saccharina japonica*)与 GBW08571(贻贝 *Mytilus coruscus* Goyld)2 种国内海洋生物标准物质进行 2 种不同前处理方法的消解实验, 然后应用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测试了包括稀土元素在内的 33 个微量元素。实验结果表明, 除个别元素外, 测试结果均与标准值相符合, 且前处理方法 1 消解的生物样品测试结果更加准确和稳定。使用防腐高效溶样罐优化了生物样品处理的消解方法, 能有效去除生物样品中的有机基体, 使 ICP-MS 充分发挥优势。与以往的消解方法相比, 在生物消解中效果优于微波消解, 前处理方法 1 还具有易操作、处理效率高、低试剂消耗、安全性强、避免样品污染等优点。

**关键词:** 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS); 防腐高效溶样罐; 标准物质

中图分类号: O654.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2020)06-0131-06

DOI: 10.11759/hyxx20190307001

微量元素是构成海洋生物体内代谢酶及其他生命功能蛋白质的关键组分, 影响着生命活动功能和代谢过程。在海洋生物体中, 微量元素的生物功能作用, 越来越引起生物学家的关注, 微量元素的准确测试尤显重要, 选择合适的测试方法是准确测定生物样品中微量元素含量的重要保证。

随着分析技术的发展和提高, 诸多现代分析仪器快速运用到生物样品检测领域。张剑<sup>[1]</sup>等采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定中草药海金沙茎中微量元素的含量。Siqueira<sup>[2]</sup>等采用 FAAS 对不同城市的蜂花粉样品进行了 Fe、Mn、Zn 元素含量的测定。陈林伟<sup>[3]</sup>等采用微波消解-电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)分析了 9 种补血类中药中的元素含量。随着质谱技术的发展与成熟, 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)在食品检测领域得到了广泛应用, 同原子吸收法(AAS)、电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)等通用检测方法相比, ICP-MS 具有高通量、高灵敏度、多元素同时检测、低干扰等显著优势, 已经成为微量元素分析的重要工具。陈海英<sup>[4]</sup>等采用微波消解-ICP-MS 测定了银杏叶茶中的多种微量元素, 袁利杰<sup>[5]</sup>、刘慧<sup>[6]</sup>、冯永明<sup>[7]</sup>以及 Pinheiro<sup>[8]</sup>等以微波消解为样品前处理方法, 消解后采用 ICP-MS 测试生物样品中微量元素含量。但海洋生物体中微量元素的测试方法较少, 亟需开发一种适合

海洋生物体中微量元素准确测定的分析方法。

海洋生物体主要为 C、H、O、N 等元素构成, 分析中容易产生大量的多原子干扰, 影响分析结果, 样品前处理尤为重要。与以往消解方法相比, 防腐高效溶样罐法具有密封性好、样品消解时间短、消解效率高且酸消耗量少等优点, 因此采用防腐高效溶样罐法进行生物体样品的前处理受到越来越多分析工作者的青睐。王晓媛<sup>[9]</sup>等采用防腐高效溶样罐溶样, 建立了地质样品 34 种微量元素的快速测试方法。殷学博<sup>[10]</sup>等采用防腐高效溶样罐消解包括海带、贻贝、黄鱼等生物体, 测试了 As、Hg 等 9 种微量元素。但海洋生物体中微量元素与稀土元素的测定方法未见报道。本文采用防腐高效溶样罐, 高温高压消解海洋生物体样品, 采用 ICP-MS 进行样品测试, 建立了针对海洋生物体中微量元素的防腐高效溶样罐-ICP-MS 测试方法。

收稿日期: 2019-03-07; 修回日期: 2019-04-30

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程(ASTIP-TRIC06); 国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP201701003)

[Foundation: Agricultural Science and Technology Innovation Program, No. ASTIP-TRIC06; National Project of Risk Assessment about Agricultural Product Quality and Safety, No. GJFP201701003]

作者简介: 邱军(1975-), 男, 山东诸城人, 副研究员, 博士, 从事化学分析研究, E-mail: qjun1975@126.com; 于卫松(1981-), 通信作者, 男, 山东莱阳人, 助理研究员, 硕士, 从事化学分析研究, E-mail: yuweisong@caas.cn

## 1 实验材料与方法

### 1.1 仪器设备

ICP-MS: 美国 Perkin Elmer 公司 Nexion 300D, 配备动态反应池(DRC), 运行模式包括标准模式与 DRC 模式, DRC 模式下  $\text{NH}_3$  作为反应气消除 Ar 对部分元素测试的干扰。实验中海洋生物样品中的 Cr、Fe 元素以 DRC 模式测试, 其它元素则采用标准模式测定。

防腐高效溶样罐: 青岛济科实验仪器有限公司; JKHF-140L 型防腐烘箱: 青岛济科实验仪器有限公司; JK-60TH 型防腐电热板: 青岛济科实验仪器有限公司; ULTRA IONIC 型超纯水机: 英国 Elga 公司。

### 1.2 主要材料与试剂

硝酸: 国产电子纯(MOS); 纯水: 蒸馏水经过 Elga 纯水机处理, 电导率为 18.2 MS/cm; 标准溶液: 美国 Perkin Elmer 公司, 混标溶液, 10 mg/L; 稀土溶液: 美国 Perkin Elmer 公司, 10 mg/L; 标准物质: 国家海洋局第二海洋研究所的 GBW08517(海带 *Saccharina japonica*)与 GBW08571(贻贝 *Mytilus coruscus* Gould)。

### 1.3 仪器条件

采样锥(孔径 1.1 mm)和截取锥(孔径 0.9 mm)均为铂锥, 石英同心雾化器, 雾化气流速 0.92 L/min, 辅助气流速 1.1 L/min, 等离子气流速 16 L/min, ICP 射频功率 1 250 W, 脉冲压 1 200 V, 模拟压-2 300 V, In 灵敏度(1  $\mu\text{g/L}$ )41 820 cps,  $\text{CeO}^+$ 与  $\text{Ce}^+$ 物质的量比  $n(\text{CeO}^+): n(\text{Ce}^+)=2.20\%$ ,  $n(\text{Ba}^{++}): n(\text{Ba}^+)=1.8\%$ , 背景值(220)为 1.0 cps。

### 1.4 实验方法

海洋生物样品, 相对来说, 基体简单, 主要为蛋白质、氨基酸等有机体, 硝酸能够有效消解这类样品, 但样品量是影响消解效果的主要因素, 本文采用海洋生物体标准物质 GBW08517(海带)与 GBW08571(贻贝)作为实验对象, 并选取两种样品量, 每种样品量称取 5 份样品, 实验消解, 具体如下:

前处理方法 1: 准确称取 100 mg 样品于聚四氟内胆中, 加入 2 mL 硝酸与 0.5 mL 氢氟酸, 静置反应 12 h, 置于防腐溶样罐外套内, 放入 150°C 防腐烘箱恒温消解 12 h, 冷却; 待完全冷却后取出内胆, 置于电热板上蒸至尽干, 加入 1 mL 硝酸与 1 mL 纯水, 再次放入 150°C 防腐烘箱内回溶 12 h, 冷却后加入纯水, 准确质量到 40 g, 溶液振荡后上机测试。

前处理方法 2: 准确称取 200 mg 样品于聚四氟内胆中, 加入 2 mL 硝酸与 0.5 mL 氢氟酸, 静置反应 12 h 后, 置于防腐溶样罐外套内, 放入 150°C 防腐烘箱恒温消解 12 h, 冷却; 待完全冷却后取出内胆, 置于电热板上蒸至尽干, 加入 1 mL 硝酸与 1 mL 纯水, 再次放入 150°C 防腐烘箱内回溶 12 h, 冷却后加入纯水, 准确质量到 40 g, 溶液振荡后上机测试。

### 1.5 标准曲线

本次实验标准曲线质量浓度为 0、1、5、10  $\mu\text{g/L}$ : 首先将 PE 标准溶液稀释成 100  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液, 再用 2%  $\text{HNO}_3$  溶液配制质量浓度分别为 0、1、5、10  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液, 并绘制成标准曲线。所有测试元素 Li、Be、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Cd、Cs、Ba、Pb、Bi、Th 及 REE(稀土元素)的标准曲线相关系数均高于 0.999。另 B、Mo 元素采用标准物质制备标准曲线。

### 1.6 干扰校正

海洋生物体主要成分为 C、H、O、N 元素组成, 经消解后, 主要转化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  与氮化物, 但有一些生物体长链分子, 较难完全消解, 易消解成生物碎片, 残留在溶液中, 造成干扰,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$  与  $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$  对  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  对  $^{56}\text{Fe}$  的干扰, 采用 DRC 反应池技术, 去除多原子干扰;  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$  与  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$  分别对  $^{151}\text{Eu}$  与  $^{153}\text{Eu}$  造成多原子干扰,  $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{138}\text{Ba}$  为 2.16%, 通过公式法扣除 BaO 对 Eu 的干扰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法检测限

本实验方法检测限数值由过程空白连续 10 次测定浓度值的 3 倍偏差, 乘以稀释倍数所得, 方法定量限数值由过程空白连续 10 次测定浓度的 10 倍偏差所得, 表 1 为方法定量限。

### 2.2 结果与讨论

本次实验对生物标准物质 GBW08517 与 GBW08571 进行两种样品量的前处理, 测试了 Li、B、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Y、Mo、Cd、Cs、Ba、Pb、Bi、Th、U 与 REE 元素, 结果为 5 个平行样品数据测试的平均值, 并与标准值相比较。其中 Cr 与 Fe 元素存在 ArC 与 ArO 的干扰影响, 采用  $\text{NH}_3$  为反应气, 反应池模式去除多原子干扰, 实现样品中的 Cr 与 Fe 元素的准确测定。表 2 为标准物质测试结果与标准值。



表 2 2 种标准物质的标准值及 2 种方法对 2 种标准物质的测试结果

Tab. 2 Reference values of two reference materials and their experimental results obtained from two different methods

元素	GBW08517(海带)					GBW08571(贻贝)				
	标准值	测试平均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		RSD/%		标准值	测试平均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		RSD/%	
		方法 1	方法 2	方法 1	方法 2		方法 1	方法 2	方法 1	方法 2
Li	0.69	0.48	0.52	2.04	3.70	0.8	1.42	1.16	1.40	1.69
B	-	43.6	47.8	1.68	1.21	7	7.7	7.1	0.94	14.41
Cr	0.63±0.08	0.64	0.72	3.03	4.00	0.57±0.08	0.68	0.77	9.68	10.13
Mn	32.6±1.78	33.3	31.3	2.39	3.01	10.2±1.8	9.6	7.92	3.78	4.00
Fe	161±13	176	188	4.57	5.62	221±14	212	216	2.88	3.85
Co	0.2±0.03	0.18	0.18	0.90	0.70	0.94±0.06	1.07	0.88	4.94	5.38
Ni	0.71±0.09	1.02	1.09	7.31	7.63	1.03±0.13	1.03	0.79	1.76	10.23
Cu	5.01±0.32	5.14	5.28	2.33	2.58	7.70±0.9	9.15	7.4	2.58	7.38
Zn	27.9±0.9	28.3	26.7	1.11	2.94	138±9	166	131	5.06	5.76
As	13.9±2.4	15.1	15.2	1.31	1.94	6.1±1.1	6.63	7.13	5.51	7.40
Rb	11.7±2.7	11.8	10.7	3.36	5.31	2	2.11	1.7	4.98	5.03
Sr	1 033±94	1 032	931	3.98	4.02	12.8±1.1	16.3	13.9	1.88	6.08
Y	0.56	0.57	0.52	1.79	3.70	-	0.3	0.23	3.14	4.17
Mo	0.13	0.14	0.13	2.69	3.10	0.6	0.54	0.45	1.89	2.17
Cd	1.14±0.11	1.2	1.16	2.56	0.85	4.5±0.5	4.83	3.94	4.09	4.60
Cs	0.028	0.028	0.025	5.69	7.41	0.03	0.037	0.03	2.82	3.23
Ba	81.1±6.0	83.9	81.4	1.33	2.05	2	2.13	1.74	0.95	8.42
Pb	1.41±0.12	1.11	1.13	0.89	4.24	1.96±0.09	1.8	1.51	3.51	3.21
Bi*	33	32.8	36.5	2.96	3.27	-	80.3	64	1.90	7.78
*Th	70	78.4	87	12.00	15.53	60	81.6	61.5	6.53	12.89
*U	241	234	239	1.30	0.83	-	89.7	73.1	5.81	6.16
*La	290	309	304	1.28	2.88	200	208	205	6.77	10.48
*Ce	1 150	1 118	1 102	0.99	2.13	300	316	283	5.17	7.52
*Pr	60	61.3	61.6	0.66	2.38	-	49.3	38.6	14.23	9.18
*Nd	200	212	239	9.77	16.59	-	191	160	9.17	6.98
*Sm	62	81.3	79.3	1.93	11.79	20	18	31.3	3.11	1.57
*Gd	40.3	51	62	7.08	7.46	-	38.3	40.1	9.66	9.97
*Tb	9.9	11	12.2	6.90	9.91	-	5.51	3.34	13.55	10.99
*Dy	79	66	61.8	5.07	6.08	-	31.2	25.6	5.96	3.64
*Ho	14	16.3	15.5	3.24	1.97	-	6.84	5.13	11.22	14.21
*Er	41	37.1	35.5	8.92	12.35	-	14.3	11.7	10.85	2.50
*Tm	7	7.03	5.71	14.82	15.22	-	2.71	1.8	11.32	13.46
*Yb	51	54	50.5	5.22	6.65	-	15.7	13.4	5.42	7.59

注：“\*”表示该元素单位为  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其他元素都为  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

参考文献:

- [1] 张剑, 廖建华, 李银保. 火焰原子吸收法测定中草药海金沙茎中五种金属元素的含量[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(12): 22-25.  
Zhang Jian, Liao Jianhua, Li Yinbao. Determination of Six Trace Elements in *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw. by FAAS[J]. Journal of Guangdong Trace Elements Science, 2014, 21(12): 22-25.
- [2] Siqueira J S, Pereira J B, Lemos M S. Optimization of a digestion method using diluted acid in bee pollen samples for determination of Fe, Mn, and Zn by flame atomic absorption spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(3): 759-763.
- [3] 陈林伟, 蔡皓, 王琴. 微波消解 ICP-AES 法分析九种补血类中药元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(7): 2358-2362.  
Chen Linwei, Cai Hao, Wang Qin. Elemental analysis of nine herbal drugs for nourishing blood by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with microwave digestion[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(7): 2358-2362.
- [4] 陈海英. ICP-MS 测定银杏叶茶中的多种微量元素的研究[J]. 化学与粘合, 2015, 37(4): 310-312.  
Chen Haiying. Progress in determination of the content of trace elements in ginkgo biloba tea by ICP-MS method[J]. Chemistry and Adhesion, 2015, 37(4): 310-312.
- [5] 袁利杰, 李云, 郑子栋. 微波消解-电感耦合等离子质谱法测定龟甲胶中 6 种有害元素[J]. 分析科学学报, 2014, 30(4): 578-580.  
Yuan Lijie, Li Yun, Zhen Zidong. Determination of hazardous elements in Gujiajiao by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(4): 578-580.
- [6] 刘慧, 钱强. 微波消解-电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法测定食品中汞的研究[J]. 农产品加工, 2016, (6): 55-56.  
Liu Hui, Qian Qiang. Studies on determination of mercury in foods by inductively coupled plasmamass spectrometry with microwave digestion[J]. Farm Products Processing, 2016, (6): 55-56.
- [7] 冯永明, 邢应香, 刘洪春. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 34-39.  
Feng Yongming, Xing Yingxiang, Liu Hongchun. Determination of trace selenium in biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 34-39.
- [8] Pinheiro F C, Amaral C D B, Schiavo D. Determination of arsenic in fruit juices using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS)[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(4): 992-998.
- [9] 王晓媛, 殷学博, 曾志刚. 地质样品中微量元素的高效测试方法[J]. 质谱学报, 2014, 35(1): 24-31.  
Wang Xiaoyuan, Yin Xuebo, Zeng Zhigang. High efficiency determination of trace elements in the geological samples[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2014, 35(1): 24-31.
- [10] 殷学博, 曾志刚, 李三忠. 防腐高效溶样罐-ICP-MS 测定生物体中 As、Hg 等 9 种微量元素[J]. 中国海洋大学学报, 2015, 45(5): 64-68.  
Yin Xuebo, Zeng Zhigang, Li Sanzhong. The determination of 9 trace elements (Hg and As etc) in organism by ICP-MS using anticorrosive high efficiency digestion bomb[J]. Periodical of Ocean University of China, 2015, 45(5): 64-68.

# Determination of trace elements in marine organisms by anticorrosive and efficient digestion bomb-ICP-MS method

QIU Jun<sup>1</sup>, SUN Peng<sup>1</sup>, LIU Wen-lin<sup>2</sup>, WANG Xiao-ting<sup>3</sup>, YU Wei-song<sup>1</sup>

(1. Tobacco Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qingdao 266101, China; 2. Qingdao Justo Packaging Co. Ltd., Qingdao 266107, China; 3. China Tobacco Shandong Industrial Co. Ltd., Jinan 250014, China)

**Received:** Mar. 7, 2019

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); anticorrosive high efficiency digestion bomb; reference material

**Abstract:** Herein, we developed an accurate method to quantify trace elements in marine organisms. Two oceanic biological reference materials, *Saccharina japonica* and *Mytilus coruscus* Gould, were first digested using two pre-treatment methods based on an anticorrosive high efficiency digestion bomb, then 33 trace elements including rare earth elements were quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results obtained were consistent with the recommended values, except for a few elements, and the digestion pretreatment method 1 provided more stable and accurate results than method 2. The pretreatment method optimized by using a digestion bomb effectively removed the organic matrix, which ultimately facilitated the good performance of the ICP-MS. Compared with previously reported digestion methods, the method established in this study showed better efficacy and had more advantages, such as ease of operation, fast speed, low cost, less reagent consumption, less contamination, safety, and enhanced reliability.

(本文编辑: 刘珊珊)