

微波消解 ICP-MS 同时测定海产品中的 15 种元素含量

于振花^{1, 2, 3}, 荆 森³, 陈登云⁴, 杨黄浩³, 黄彦良¹, 王小如³

(1.中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3 国家海洋局 第一海洋研究所现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061; 4. 安捷伦公司中国地区, 北京 100022)

摘要: 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定海产品中 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb 等 15 种元素的含量, 以 Re 元素为内标, 利用其回收率对以上 15 种元素的测定结果进行校正。对各元素的线性关系良好($r=0.999\ 1\sim 1.000\ 0$), 检出限为 $0.28\sim 1\ 105\ \mu\text{g/L}$, 利用该方法分析了标准参考物质 TORT-2 和 DORM-2, 测定值与参考值吻合较好。对虾样品平行测定 5 次, 各元素的 RSD 均小于 5%, 该方法的精密度和准确性良好。并以该方法分析测定了 8 种海产品中 15 种元素的含量。该方法可以用来进行海产品的质量控制和评价。

关键词: 海产品; 微波消解; ICP-MS

中图分类号: P734.4+1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)01-0008-04

海产品含有大量的蛋白质、不饱和脂肪酸和多种人体必需的微量元素, 一直是人们所喜爱的食品。近年来经济的发展给环境带来了巨大的压力, 由于水资源污染的日益严重, 尤其是近海海域的污染, 使许多有毒重金属在水生生物体内富集, 对海产品的质量带来巨大影响, 食用这些海产品对人类的健康构成很大的威胁。从 1994 年开始, 我国相继出台了国家标准^[1]和农业部标准^[2]规定了食品中重金属元素的限量标准, 其中包括水产类食品中有毒重金属的限量。2005 年和 2006 年分别对其进行了修改。这些标准中重金属的测定多数采用原子吸收 (AAS)^[3-5]或原子发射 (AES)^[6,7]的方法, 测量过程中消耗大量的试剂且容易引起样品损失和污染, 一次只能测定一种元素, 操作繁琐, 耗时长。微波消解具有取样少、干扰小、快速、准确度高、操作简便等优势。采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 可以多元素同时测定, 具有检出限低, 质谱干扰小等特点。作者将二者结合起来建立了微波消解-ICP-MS 测定海产品中 15 种元素的分析方法, 测定了 8 种海产品样品中 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb 等元素的含量。

1 材料和方法

1.1 试剂与样品

HNO₃ (分析纯硝酸亚沸蒸馏 6 次), H₂O₂, Agilent 多元素混标 Part # 5183-4688 及内标 Part # 5183-4680 溶液。

海产品由青岛市农贸市场购得, 洗净去壳, 于 -80 °C 低温冰箱中保存 24 h, 在冷冻干燥机冻干 72 h, 用玛瑙研钵中研碎, 过 60 目筛, 贮存备用。TORT-2, DORM-2 购自加拿大标准物质中心。

1.2 仪器及操作参数

BSB-939-IR 酸蒸馏纯化器: 德国 Berghof 公司; Milli-Q 超纯水系统: 美国 Millipore 公司; Speed wave MW-3⁺ 微波消解系统: 德国 Berghof 公司; 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS): 美国安捷伦公司; AJ100 型电子天平: 瑞士 Mettler-Toledo 公司。

收稿日期: 2008-02-20; 修回日期 2008-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20675021)

作者简介: 于振花 (1977-), 女, 博士研究生, 研究方向: 海洋环境元素形态及检测, E-mail: yzhgm607@163.com; 王小如, 通讯作者, 电话:

0532-88963253

微波消解样品采用Speed wave MW-3⁺微波消解系统中自带的LEAF消解程序,按照 100, 180, 200, 210 °C的步骤进行升温,每次升温过程时间为 2 min,每个温度下保持 10 min,整个消解过程历时 48 min。ICP-MS仪器工作参数如表 1 所示。

表 1 Agilent 7500a ICP-MS 仪器工作参数

Tab. 1 Working conditions of Agilent 7500a ICP-MS

参数	设定值
射频功率(W)	1300
采样深度(mm)	7.0
辅助气流量(L/min)	0
载气流量(L/min)	1.0
采样锥	Ni
截取锥	Ni

1.3 样品消解方法

准确称量冻干的海产品粉末 0.2 g,放入聚四氟乙烯的消解罐中,加入 5 mL高纯硝酸和 0.3 mL 5 mg/kg Re元素内标溶液,虚掩罐盖,放置过夜进行预消解,以排出硝酸与样品反应所生成的气体,然后将消解罐旋紧,放入微波炉中,按照LEAF消解程序设定的步骤进行升温消解,消解结束,待消解罐冷却后,拧开加入 1 mLH₂O₂,待样品变为无色透明溶液后,用超纯水定容至 30 g,进行分析。

1.4 标准溶液

以 2%的硝酸作为空白,分别利用 Agilent 多元素混标 Part # 5183-4688 配制 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Tl, Pb 质量浓度分别为 1, 5, 10, 50, 100, 500 µg/L 的标准溶液(其中Fe的质量浓度为0.100, 0.500, 1, 5, 10, 50 mg/L),以 2%硝酸为基体,配制 1 µg/L 和 2 µg/L 的 Hg 标准溶液,以 2%硝酸为基体,配制 0.5, 1, 5, 10 µg/L 的 Sn 标准溶液,以 2%硝酸为基体,配制 10, 50, 100 µg/L 的 Re 标准溶液,作出标准工作曲线。

表 2 15 种元素的质量

Tab. 2 The masses of 15 elements

元素	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Hg	Tl	Pb
质量	51	52	55	57	59	60	63	66	75	82	114	118	202	205	208

2 结果与讨论

2.1 消化条件的选择

2.1.1 酸的选择

由于ICP-MS仪器的要求以及为了减少干扰,尽量不使用HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄等,单独采用HNO₃,一般消化液仍有一定颜色深度表明未彻底分解,因此本试验采用HNO₃和H₂O₂。

2.1.2 消解技术的选择

对于样品无机元素的测定,常见的前处理方法有干法消化、湿法消解以及微波消解法。干法消化虽能处理较大的样品量,但可能会导致较高的基体效应,而且费时长,易造成某些挥发元素如砷、汞的挥发损失。传统湿法消解采用强氧化剂敞口加热进行样品消解,也不适用于易挥发元素的分析,且易引入外界环境污染。密闭容器消解与微波消解法均在密闭消解罐中用强酸消化处理样品,区别在于前者采用在烘箱中外加热消解罐使样品消解,而后者是利用微波的穿透性和激活能力,内加热密闭容器中的试剂和样品。前者耗时长、易引入污染,而后者利用微波辐射的“内加热”作用,能够加快消解的速度,最大限度地发挥酸的作用,减少干扰,提高效率。而且微波消解是在密闭容器中进行的,一些易挥发元素砷、汞损失少,空白低。因此,文中采用微波消解法对样品进行处理。

2.2 质谱干扰及同位素选择

Agilent 7500a型ICP-MS质谱分析器为四极杆,样品分析过程中受到的主要干扰有同质异位素干扰、氧化物离子干扰、双电荷离子干扰以及由载气和水溶液基体中的其他原子构成的复合离子的干扰。待测元素选定同位素如下:样品中无高含量Cl时选择⁵³Cr,样品中有高含量的Cl时选择⁵²Cr, ⁷⁵As测定则主要受ArCl⁺离子的干扰, ²⁰⁴Pb受到²⁰⁴Hg的干扰,可通过使用干扰方程等手段进行校正。本文所选的元素的质量列于表 2,采用这些质量的元素同位素可有效避免同质异位素的干扰。

2.3 基体效应及其校正

基体效应会对待测元素产生抑制作用，而内标法对基体效应具有补偿作用，由于 Re 元素在样品中含量极低，电离能也待测元素较为接近，故本实验选用 50 μg/L Re 元素作为内标，根据实测内标响应值与预期内标响应值的比值（即回收率）来校正非内标元

素的响应值，可提高测定结果的准确性和精密性。

2.4 元素的线性回归方程、相关系数、方法的检出限及精密性

测定各元素的标准溶液系列，各元素的分析信号值与浓度均呈良好的线性关系，相关系数均在 0.999 1 以上，结果如表 3 所示。

表 3 15 种元素的线性回归方程、相关系数、检出限及 RSD

Tab. 3 The linear equations of the correlation coefficient, detection limits and RSD of 15 elements

元素	线性方程	相关系数	检出限 (μg/kg)	RSD (%)
V	$Y=0.875\ 9X+0.201\ 0$	1.000 0	6.42	1.25
Cr	$Y=0.845\ 8X+0.352\ 6$	1.000 0	14.06	2.65
Mn	$Y=1.044\ 0X+0.845\ 9$	0.999 9	12.68	1.62
Fe	$Y=0.023\ 8X+3.958\ 0$	0.999 9	1105	4.67
Co	$Y=1.329\ 0X+0.210\ 8$	1.000 0	4.02	4.23
Ni	$Y=0.318\ 3X+0.170\ 8$	1.000 0	21.25	2.31
Cu	$Y=0.905\ 8X+0.770\ 0$	1.000 0	12.88	4.22
Zn	$Y=0.267\ 9X+0.182\ 9$	1.000 0	9.58	0.58
As	$Y=0.232\ 0X+0.014\ 9$	1.000 0	22.28	2.33
Se	$Y=0.007\ 0X+0.352\ 6$	1.000 0	47.31	1.32
Cd	$Y=0.845\ 8X+0.014\ 9$	1.000 0	5.49	3.45
Sn	$Y=0.193\ 7X+0.009\ 4$	1.000 0	34.66	1.78
Hg	$Y=0.108\ 1X-0.007\ 2$	0.999 1	2.20	0.98
Tl	$Y=0.673\ 3X-0.059\ 5$	1.000 0	0.98	3.45
Pb	$Y=0.912\ 6X-0.004\ 1$	1.000 0	1.57	2.38

表 4 TORT-2 和 DORM-2 标准参考物质分析结果及其参考值比较

Tab. 4 The comparison between measure value and reference value in TORT-2 and DORM-2

元素	TORT-2		DORM-2	
	测定值(mg/kg)	参考值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	参考值(mg/kg)
V	1.95	1.64±0.19	ND	—
Cr	1.25	0.77±0.16	32.70	34.7±5.5
Mn	14.33	13.6±1.2	4.05	3.66±0.34
Fe	118.56	105±13	146.60	142±10
Co	0.52	0.51±0.09	0.17	0.182±0.031
Ni	2.32	2.5±0.19	17.62	19.4±3.1
Cu	85.92	106±10	4.56	2.34±0.16
Zn	169.90	180±6	22.51	25.6±2.3
As	20.17	21.6±1.8	17.18	18±1.1
Se	6.42	5.63±0.67	1.53	1.4±0.09
Cd	27.28	26.7±0.6	0.03	0.043±0.008
Sn	0.042	(0.040*)	ND	(0.023*)
Hg	0.31	0.27±0.06	3.96	4.64±0.26
Tl	0.011	—	0.0036	(0.004*)
Pb	0.30	0.35±0.13	0.08	0.065±0.007

注：“—”表示标准未给出参考值；ND 表示低于检出限；*表示参考值

在优化的仪器条件下,测定 7 次平行空白溶液的结果,并计算 3 倍的相对标准偏差相对应的浓度值为各元素的检出限,结果如表 3 所示。

对虾样品平行测定 5 次,测得各元素的 RSD 在 1.25%~4.67%,表明用所建方法有较好的测定精密度。

2.5 方法的准确度

为检验本方法的准确度,作者对 TORT-2 和

DORM-2 标准参考物质进行了分析,所得结果与其参考值吻合较好,如表 3 所示。表明该方法的准确度是可靠的,可用于海产品中微量元素的测定。

2.6 样品分析

利用以上所列的仪器条件,对 8 种不同品种的海产品中 15 种元素的含量进行了测定,测定结果如表 4 所示。

表 5 海产品中 15 种元素的测定结果

元素	牡蛎	对虾	扇贝	海螺	贻贝	鱿鱼丝	花蛤	毛蛤
V	1.49	0.19	2.27	0.48	0.96	0.02	1.71	2.55
Cr	5.28	0.53	1.92	0.88	2.17	0.35	2.93	3.71
Mn	51.56	1.45	40.32	18.83	17.96	6.11	39.97	43.46
Fe	810.2	35.71	913.7	155.7	712.5	ND	849.0	1145
Co	0.45	0.01	0.85	0.30	0.58	ND	1.22	1.40
Ni	2.85	0.17	1.89	0.59	1.98	0.05	5.67	3.23
Cu	276.4	13.72	14.94	617.0	5.97	2.18	10.24	8.95
Zn	716.9	51.61	306.9	1403	109.2	60.79	88.23	73.21
As	13.60	1.38	14.21	36.20	16.70	1.45	20.66	15.75
Se	4.83	0.94	5.24	16.53	5.91	1.19	5.23	8.27
Cd	6.54	ND	15.83	105.9	19.57	0.18	0.89	3.67
Sn	0.39	ND	0.45	0.25	ND	ND	0.37	0.13
Hg	2.79	0.11	2.78	0.47	0.26	0.18	2.59	3.74
Tl	0.01	ND	0.02	0.01	0.01	ND	0.02	0.03
Pb	1.34	0.17	1.87	1.34	0.85	0.12	0.85	1.57

注: ND 表示低于检出限

3 结论

作者建立的微波消解-ICP-MS 测定海产品中 15 种元素含量的方法,具有样品预处理过程中待测成分损耗较少,分析速度快,测定准确度高,检测限低,线性范围宽等诸多优点,适于海产品中微量元素的检测。可以作为国家标准和农业部行业标准方法的一种完善和补充。

致谢: 感谢利曼公司在前处理过程中给予的大力支持!

参考文献:

- [1] GB 2762-2005, 食品中污染物限量[S].
- [2] NY5073-2006, 无公害食品、水产品中有毒有害物质限量[S].
- [3] GB/T 5009.11, 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [4] GB/T 5009.12, 食品中铅的测定[S].
- [5] GB/T 5009.13, 食品中铜的测定[S].
- [6] GB/T 5009.15, 食品中镉的测定[S].
- [7] GB/T 5009.17, 食品中总汞及甲基汞的测定[S].

(下转第 29 页)