

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.002

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 沙虫中10种重金属元素

韦慧强

(广西钦州市生态环境局,广西钦州 535000)

摘要 建立了密闭高压消解-电感耦合等离子体质谱法快速测定沙虫中10种重金属元素(Pb、Tl、Cd、As、Cr、Ni、V、Cu、Sn、Sb)的方法,并分析了重金属的分布特征。试样经粉碎后,以HNO₃和H₂O₂为消解剂进行消解处理,得到的消解液使用电感耦合等离子体质谱仪测定各元素的含量。结果表明,10种重金属元素的方法检出限在0.05~2.5 μg/kg,相对标准偏差(RSD, n=3)小于4%,在0.05~100 μg/L线性范围内线性关系良好,相关系数均大于0.999,方法用于国家有证标准物质(GBW10050)的测定,结果与标示值相符。方法灵敏度高,重现性好,定量准确,适用于沙虫样品的检测。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;高压密闭消解;沙虫;重金属元素

中图分类号:O657.63;TH843 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2019)04-0000-00

Determination of 10 Kinds of Heavy Metal Elements in Sipunculus Nudus by ICP-MS

WEI Huiqiang

(Qinzhou Municipal Ecological Environment Bureau, Qinzhou, Guangxi 535000, China)

Abstract A novel method was established for the analysis of 10 kinds of heavy metals elements in *Sipunculus nudus* by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Sipunculus nudus* were digested by sealed high pressure digestion with HNO₃-H₂O₂. The results showed that the detection limits were 0.05~2.5 μg/kg, and relative standard deviation (RSD, n=3) were less than 4%. The linear relationship was good in the range of 0.05-100 ug/L with the correlation coefficients greater than 0.999. The proposed method was applied to the determination of reference samples(GBW10050) with satisfactory results. The method has high sensitivity, good reproducibility and accurate quantification, suitable for the detection of sand worms.

Keywords ICP-MS; sealed high pressure digestion; sipunculus nudus ; heavy metals elements

收稿日期:2019-03-26 修回日期:2019-04-14

基金项目:东吴技能大师工作室项目

作者简介:韦慧强,助理工程师,主要从事环境分析研究。E-mail:3154160254@qq.com

本文引用格式:韦慧强. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定沙虫中10种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(4):-.

WEI Huiqiang. Determination of 10 Kinds of Heavy Metal Elements in *Sipunculus Nudus* by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):-.

前言

沙虫,学名“方格星虫”,主要生长于沿海泥沙中,盛产于北部湾的北海市及广东的湛江等地,长约两寸,状若芦芽,肉质脆嫩,味道鲜美,富含蛋白质、多肽成分和人体必需氨基酸,还有很高的食疗价值,具有清肺健脾、降血压、抗疲劳、延缓衰老等作用^[1-3],因而被誉为“海洋虫草”。沙虫对周围的生活环境要求非常高,一旦自己生长环境受到污染则很难成活,因而素有“环境标志生物”之称。

目前,国内外学者对沙虫中的营养成分及生物学特性研究比较多^[4-7],而对沙虫中重金属元素含量的研究却鲜有报道^[8]。实验选取产于北部湾的沙虫为研究对象,采用空白值低且较易控制的密闭高压消解法^[9]对沙虫进行消解,然后采用高灵敏度、低检出限电感耦合等离子体质谱法^[10-14]对沙虫肉及内脏中的重金属元素含量及其分布状况进行分析,以期评价沙虫样品中的微量元素提供数据支撑,同时为进一步研究北部湾海域的环境问题提供必要的依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nexion 300X 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪(珀金埃尔默仪器有限公司);密闭高压消解

罐(内罐材质:聚四氟乙烯);全自动器皿清洗系统(南京滨正红仪器有限公司);密理博超纯水系统。

Pb、Tl、Cd、As、Cr、Ni、V、Cu、Sn、Sb 多元素混合标准储备溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),锆、铟、铋、钨溶液(1 000 mg/L),硝酸(优级纯),过氧化氢(优级纯),国家有证标准物质大虾(GBW10050)。

1.2 仪器工作参数

电感耦合等离子体质谱仪最佳工作条件参数设定见表1。

1.3 样品预处理及测定

将沙虫的肉(肉用纯净水洗净)与内脏分离,称取样品约0.5 g(精确至0.000 1 g)到消解内罐(经全自动器皿清洗系统洗净)中,加入8.0 mL HNO₃和2.0 mL H₂O₂,拧紧外罐后放入烘箱中加热消解(100 ℃保持2 h,140 ℃保持2 h,170 ℃保持4 h)。消解完成后在电热板上150 ℃左右赶酸至溶液剩余0.5 mL,消解液全量转移至25 mL塑料容量瓶中,摇匀待测。用硝酸(5+95)溶液逐级稀释多元素储备溶液,配制成0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L系列(Pb、Tl、Cd、As、Cr、Ni、V、Cu、Sn、Sb)混合标准溶液,在线加入内标溶液,建立标准曲线。在最优化实验条件下使用ICP-MS法测定沙虫中的重金属元素含量,同时做空白实验和质控样。

表1 仪器参数

Table 1 Instrumental Parameters

条件	参数	条件	参数
射频功率/W	1 100	雾化器流量/(L·min ⁻¹)	1.06
采样深度/mm	2.5	等离子体气流量/(L·min ⁻¹)	15
氦气流量/(mL·min ⁻¹)	5.0	取样速率/(L·min ⁻¹)	0.5
扫描方式	跳峰	重复测定次数/次	3

2 结果与分析

2.1 干扰的消除

电感耦合等离子体质谱法测定元素的干扰通常分为两大类:质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰通常指的是同量异位素、多原子、双电荷离子的干扰(如表2所示),为了消除这些干扰,实验首先使用调谐液对仪器的各项参数进行优化,使其灵敏度及氧化物和双电荷产生达到超痕量分析要求(目标参数:Be>3 000 个/s;Mg>20 000 个/s;In>50 000 个/s;U>40 000

个/s;CeO/Ce<2.5%;Ce⁺⁺/Ce<3.0%),其次在待测离子进入质量分析器前加入碰撞反应池技术(优化选定氦气流量为:5.0 L/min),让干扰离子与反应气He进行碰撞改变其质量数,使得其原始飞行轨道发生偏移从而达到去干扰的目的。非质谱干扰主要源于样品基质及黏度,消除非质谱干扰的常用措施是对样品进行稀释或者使用内标法进行校正。实验通过在线加入高中低质量数²⁰⁹Bi、¹¹⁵In、⁷²Ge、⁴⁵Sc内标溶液监测信号变动情况,用内标法定量,有效地克服了仪器的漂移,保证了测定的准确性。

表2 潜在的干扰

Table 2 Potential Interferences

元素	质量数	潜在干扰物质	元素	质量数	潜在干扰物质、
Pb	207.977		V	50.944	
Tl	204.975	MoO	Cu	62.9298	ClO, HSO
Cd	110.904	ArCl, Sm ⁺⁺ , Nd ⁺⁺ , Eu ⁺⁺	Sn	117.902	PO ₂ , TiO
As	74.9216	ArN, ClO, ArO, SO, ArC, HClO	Sb	120.904	MoO, U ⁺⁺
Cr	51.9405		Ni	59.9332	CaO

2.2 方法学考察

2.2.1 标准曲线及检出限

在设定的仪器工作条件下,以 1.0 mg/L 锆、铟、铋、钷溶液作为内标,依次对 0、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 多元素系列混合标准溶液点进行测定,以待测元素的信号值(每秒计数)/内标元素信号值(每秒计数)的比值为纵坐标,待测元素质量浓度为横坐标,建立标准曲线,结果如表 3 所示。表 3 结果显示,各元素在 0.05~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系较好,其线性相关系数均大于 0.999,各元素的检出限以 11 次空白溶液测定值所得标准偏差的 3 倍计算。结果表明,待测元素的检出限为 0.05~2.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.2.2 方法准确度与精密度实验

为了验证方法的准确性,按实验方法中的前处理方法对基质相近的标准物质大虾(GBW10050)进

行预处理并测定($n=6$),测定结果见表 4,各元素的测定值均在标准物质标示值范围内,相对标准偏差(RSD)为 0.8%~3.8%。实验结果说明方法具有良好的准确度和精密度。

表3 元素相关系数及检出限

Table 3 Correlation coefficients and detection limits for ICP-MS

元素	内标	去干扰技术	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
Pb	²⁰⁹ Bi	碰撞模式	0.9997	0.11
Tl	²⁰⁹ Bi	碰撞模式	0.9997	0.05
Cd	¹¹⁵ In	碰撞模式	1.0	0.18
As	⁷⁴ Ge	碰撞模式	1.0	1.04
Cr	⁴⁵ Sc	碰撞模式	1.0	1.47
Ni	⁴⁵ Sc	碰撞模式	1.0	0.79
V	⁴⁵ Sc	碰撞模式	1.0	2.0
Cu	⁴⁵ Sc	碰撞模式	1.0	1.2
Sn	¹¹⁵ In	碰撞模式	1.0	2.5
Sb	¹¹⁵ In	碰撞模式	1.0	0.11

表4 大虾标准物质(GBW10050)的测定结果

Table 4 Determination results of certified reference materials(GBW10050)

标准物质	元素	标示值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/%
大虾 (GBW10050)	Pb	0.20±0.05	0.17	3.8
	Cd	0.039±0.002	0.035	3.1
	As	(2.5)	5.2	0.8
	Cr	0.35±0.11	0.26	1.4
	Ni	(0.23)	0.18	1.7
	Tl	0.002±0.0005	0.0020	4.0
	V	0.24±0.07	0.17	1.8
	Cu	10.3±0.7	10.5	0.9
	Sn	(0.024)	0.012	2.7
	Sb	(16)	13	3.5

2.3 实际样品测定

将沙虫肉及内脏分离后采用高压罐密闭消解后,消解液利用电感耦合等离子体质谱法测定其中的重金属元素含量,结果如表 5 所示。由表 5 可知,沙虫内脏中的重金属元素普遍高于肉体中的含量。

2.4 沙虫体内重金属元素来源的探讨

沙虫生长所需的养分主要从土壤中获取,而土壤中重金属元素的来源通常有多种途径,大致可以分为:自然源(即成土母质)和人类活动源。随着全球工业的发展和城市化进程的提速,人类活动不断

加剧,频繁使用各种含重金属农用物质(农药、肥料、塑料薄膜等),这些物资经雨水的冲刷后最终会流入河流中。此外大量未经处理或者处理后未达标的工业污水(工矿活动产生的污水)、城市生活用水直接排进江河中,最终汇入大海,这些因素均可导致海底土壤重金属含量上升。

综合分析,沙虫中重金属除了来源于成土母质外,还可能来源于农用物资的使用以及工业污染及生活污水的不达标排放。

表5 样品的测定结果

Table 5 Determination results of samples/(mg · kg⁻¹)

元素 样品	Pb	Tl	Cd	As	Cr	Ni	V	Cu	Sn	Sb
虫肉	6.71	0.111	6.54	59.9	19.3	10.3	9.40	255	5.38	1.14
虫肉	5.79	0.104	6.42	63.5	9.95	6.58	9.59	214	5.68	0.92
虫肉	5.29	0.093	5.07	45.2	7.34	4.71	8.32	144	4.56	0.75
虫肉	3.42	0.114	3.87	55.2	8.22	5.52	9.21	152	4.41	0.85
内脏	8.92	0.092	5.08	18.4	487	336	27.1	38.7	2.28	0.63
内脏	10.03	0.072	3.66	21.8	512	330	22.9	55.3	3.52	0.75
内脏	11.72	0.090	3.87	24.3	557	363	23.5	67.9	4.45	0.76
内脏	10.88	0.095	4.39	23.2	732	481	23.4	76.4	4.65	0.78

3 结论

实验选用 HNO₃—H₂O₂ 溶样体系对沙虫样品进行高压密闭消解,消解液中的 10 种有害重金属元素采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。检出限及标准物质测定等实验表明,方法准确度高、精密度好,适用于沙虫中铅、镉、砷等痕量重金属元素的快速检测。

参考文献

- [1] 蒋定文, 沈先荣, 贾福星, 等. 海洋星虫提取物的营养分析及免疫调节作用的初步观察[J]. 中国生化药物杂志(*Chinese Journal of Biochemical Drugs*), 2004, 25(2):96-97.
- [2] 张桂和, 李理, 赵谋明, 等. 方格星虫营养成分分析及抗疲劳作用研究[J]. 营养学报(*Journal of Nutrition*), 2008, 30(3):318-320.
- [3] 沈先荣, 蒋定文, 贾福星, 等. 方格星虫延缓衰老作用研究[J]. 中国海洋药物(*Chinese Journal of Marine Drugs*), 2004, 23(1):30-32.
- [4] 朱银玲, 李思东, 周俊, 等. 沙虫中营养元素和常规营养成分分析[J]. 化学世界(*Chemical World*), 2012(5):269-271.
- [5] 董兰芳, 张琴, 许明珠. 方格星虫多糖的分离纯化及单糖组成[J]. 食品科学(*Journal of Food Science*), 2015, 36(1):109-112.
- [6] 刘婷, 吴亨, 查春明, 等. 沙虫的成分测定以及酶解工艺研究[J]. 食品工业(*The Food Industry*), 2012, 33(7):71-74.
- [7] 朱银玲, 李思东, 周兴起. 沙虫营养成分测定及营养学评价[J]. 食品研究与开发(*Food Research and Development*), 2011, 32(8):118-120.
- [8] 陈文, 王湘君, 赵阳, 等. 微波消解-ICP-MS法测定沙虫中重金属元素[J]. 农业科学与技术(*Agricultural science and technology*), 2014, 15(5):724-728.
- [9] 陈晓东, 麦丽碧, 许洁瑜, 等. 高压密闭消解-钼蓝分光光度法测定钴铬烤瓷合金中硅[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2017, 7(4):69-72.
- [10] 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.
- [11] 徐萍萍, 刘建彬, 孙文新, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食用植物油中铅和砷的含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2019, 9(1):1-4.
- [12] 凌悦菲, 蒙华毅. 密闭高压消解法-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中 16 种稀土元素[J]. 化学世界(*Chemical World*), 2018, 59(7):448-452.
- [13] 陈磊磊, 袁锡泰, 余长合, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中 5 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2017, 7(4):11-15.
- [14] 凌悦菲, 蒙华毅. 紫菜中 16 种稀土元素的质谱分析[J]. 食品工业(*The Food Industry*). 2018, 39(7):296-298.