

doi: 10. 20236/j. CJIAC. 2025. 03. 003

蔡玮, 张世龙, 赵博, 等. 微波消解-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)法测定紫菜中镉[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 323-329.

CAI Wei, ZHANG Shilong, ZHAO Bo, et al. Determination of Cadmium in Laver by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(3): 323-329.

## 微波消解-同位素稀释-电感耦合等离子体 质谱(ID-ICP-MS)法测定紫菜中镉

蔡玮<sup>1</sup> 张世龙<sup>2</sup> 赵博<sup>1</sup> 陈欢欢<sup>1</sup> 逯海<sup>1</sup> 李潇<sup>1\*</sup>

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029;

2. 江西省检验检测认证总院 东华计量测试研究院, 南昌 330031)

**摘要** 紫菜产品中镉污染超标的报道屡见不鲜, 准确高效测定紫菜中的镉含量意义重大。通过探讨硝酸、硝酸+过氧化氢、硝酸+氢氟酸三种体系对测定结果的影响, 进一步对硝酸+氢氟酸体系中氢氟酸的加入时间及加入量进行优化, 并以GBW08521标准物质对方法进行验证, 建立了一种微波消解-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱(Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ID-ICP-MS)法对紫菜中镉定量分析的方法, 结果表明, 硝酸+氢氟酸体系处理紫菜样品的消解效果最佳, 氢氟酸宜在消解前加入, 且对于0.2 g的紫菜样品, 氢氟酸的添加量为0.5 mL即能使其消解完全。与常规ICP-MS定量方法比, ID-ICP-MS法能有效排除基体效应的影响, 测量准确度、精密度良好。ID-ICP-MS法测定GBW08521标准物质的镉含量为5.3 mg/kg, 扩展不确定度 $U=0.1$  mg/kg,  $k=2$ , 与标准值相比, 归一化偏差 $|En|=0.25<1$ , 方法准确可靠。此外, 加标回收实验中, 不同样品的镉加标回收率均在92.0%~102%, 回收效果好。紫菜实际样品分析结果表明, 硝酸+氢氟酸消解体系联合ID-ICP-MS法比国家标准方法GB 5009.268—2016更具普适性。方法可作为标准物质中镉含量的定值方法, 应用于紫菜等复杂基体中镉含量的高精度分析。

**关键词** 紫菜; 镉; 微波消解; 同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法

**要点**

- 1) 对比了硝酸、硝酸+过氧化氢、硝酸+氢氟酸体系对紫菜的消解效果。
- 2) 研究了硝酸+氢氟酸体系中氢氟酸加入时间及加入量对结果的影响。
- 3) 建立了一种硝酸+氢氟酸消解体系联合ID-ICP-MS法的紫菜中镉含量定值方法。

中图分类号: O657.31 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2025)03-0323-07

紫菜(Laver)是一种藻类植物, 营养价值丰富, 具有很高的药用保健功效, 其作为“营养宝库”和优质的天然“调味剂”, 成为了备受欢迎的健康食品<sup>[1]</sup>。中国是世界上最大的紫菜生产和消费国家之一, 紫菜也是我国东南沿海地区的经济支柱产品之一<sup>[1-2]</sup>。但由于藻类植物特殊的细胞结构, 细胞壁中有大量的羧基、磷酸根等重金属结合位点, 使金属离子在紫菜

中富集<sup>[3-4]</sup>。其中, 重金属镉中毒会引起肺癌、肾衰竭、骨骼损伤等疾病<sup>[5]</sup>, 紫菜产品镉污染超标的报道屡见不鲜。我国大陆关于紫菜相关标准中未有镉污染的限量要求, 中国台湾地区规定海藻及其制品中镉的限量为1.0 mg/kg(湿重含量); 此外, 欧盟(EC)No. 629/2008规定, 关于主要成分为干海藻或海藻提取物的食品补充剂中镉的限量为3.0 mg/kg; 新加坡规

收稿日期: 2024-09-29 修回日期: 2024-12-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0201106); 中国计量科学研究院基本科研业务费资助项目(AKYZZ2429)

作者简介: 蔡玮, 女, 工程师, 主要从事食品安全计量研究。E-mail: caiwei@nim.ac.cn

\*通信作者: 李潇, 男, 助理研究员, 主要从事食品安全计量研究。E-mail: lixiao@nim.ac.cn

定海藻食品中的镉限量为2.0 mg/kg; 泰国食品安全限量要求中对进口的藻类制品(干制品)镉的限量为不得超过2.0 mg/kg; 法国规定在用作蔬菜或调味品的海藻中镉限量为0.5 mg/kg(干重含量); 韩国对海藻类(包括紫菜、调味紫菜等)食品中镉的标准则在0.3 mg/kg以下<sup>[6]</sup>。据文献调查显示, 我国市场上紫菜及其制品中镉含量约为0.01~7.50 mg/kg<sup>[2, 7-10]</sup>, 质量差异很大, 造成部分紫菜产品镉含量超出其他国家的限量标准, 该测量结果的准确性, 对我国紫菜产品的出口贸易至关重要。

现行藻类食品中镉含量的测量技术主要有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、原子吸收光谱(AAS)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法等<sup>[11-14]</sup>。ID-ICP-MS法是在ICP-MS法的基础上, 选择稀释剂处理样品, 测定稀释后的样品中同位素比值, 是当前公认的最准确、有效的元素含量测定方法, 具有最高计量学特性, 结果能直接溯源至国际单位mol/kg, 并且测量不确定度能控制在较小范围<sup>[15]</sup>。但使用该方法测量样品中镉元素含量时, 仍可能存在质谱干扰的影响。此外, 样品前处理是定量检测的关键步骤。常用的样品前处理方法包括湿解消解法、干法灰化法、微波消解法等, 其中, 灰化法所需时间长, 且坩埚对被测组分有吸附作用, 造成测定结果和回收率降低; 湿法消解试剂用量大, 空白值偏高, 产生大量有害气体, 且操作过程易引入外部污染或样品损失。微波消解由于其效率高、消解彻底、污染小、无损失等优点成为当前最常用的方法。已有文献报道了采用硝酸、过氧化氢、高氯酸等对藻类样品进行微波消解的研究工作<sup>[12-14, 16-17]</sup>, 但在实际工作中时常遇到采用过氧化氢仍不能将样品彻底消解的情况, 而高氯酸存在爆炸的风险, 因此需要对其微波消解的酸体系进行探讨和优化。

本文以微波消解为前处理手段, 选择硝酸、过氧化氢、氢氟酸三种不同消解体系对紫菜样品进行前处理, 联合ID-ICP-MS对样品中镉含量进行准确测量, 并对其测量不确定度进行评估。本工作对食品安全、进出口贸易、相关标准的完善和规范具有一定

的参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

7700型ICP-MS(美国Agilent公司)、MARS 5微波消解仪(美国CEM公司)、XP 205型电子天平(最小分度0.01 mg, 瑞士Mettler-Toledo公司)、Milli-Q超纯水制备系统(美国Millipore公司)。

GBW08612镉单元素溶液标准物质[(1000±2) μg/mL, 中国计量科学研究院], GBW04441 <sup>111</sup>Cd浓缩同位素稀释剂标准物质(中国计量科学研究院), GBW08521紫菜中砷、铅、镉成分分析标准物质[镉(5.2±0.4) mg/kg, 中国计量科学研究院], 紫菜中镉成分分析盲样(中国计量科学研究院), 浓硝酸(BV III级, 北京化学试剂研究所, 一次亚沸蒸馏后使用), 35%过氧化氢溶液(TAMAPure-AA, 日本Tama Chemicals公司), 超纯氢氟酸(TAMAPure-AA, 日本Tama Chemicals公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

分别称取0.2 g(精确至0.000 01 g)的紫菜粉末样品于微波消解内管中, 加入5 mL硝酸静置过夜预消解, 根据不同酸体系的设置, 可在上机消解前分别加入适量的过氧化氢或氢氟酸, 其中过氧化氢需少量多次加入, 防止反应剧烈样品溢出。微波消解程序如下:

- 温度120 °C, 升温时间20 min, 保持10 min;
- 温度175 °C, 升温时间20 min, 保持10 min;
- 温度195 °C, 升温时间20 min, 保持40 min。

消解结束后冷却至室温, 用超纯水将消解液转移至50 mL离心管并稀释至50 g左右, 混匀待用。流程空白与样品处理方法一致。

ID-ICP-MS法的样品前处理需要在消解罐中加入样品的同时加入一定量的标准值为6.3 μg/g的<sup>111</sup>Cd浓缩同位素稀释剂标准物质, 稀释剂的加入量可根据最佳稀释比 $R_{111/113} = 15.5$ 计算<sup>[18]</sup>。称量精确至0.000 01 g, 其他操作与上述一致。样品和<sup>111</sup>Cd稀释剂称样量见表1。

表1 ID-ICP-MS法消解称量方案

Table 1 Digestion weighing scheme of ID-ICP-MS

Sample	Sample quality/g	Theoretical value of Cd/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Isotope diluent solution quality/g	Theoretical value of isotopic diluent solution/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Dilution ratio of mixed solution( $R_{111/113}$ )
GBW08521	0.209 87	5.2	0.345 38	6.3	15.6
Blind sample	0.208 46	5.4*	0.353 22	6.3	15.6

Note: \* The result of determination by ICP-MS external standard method.

### 1.2.2 ICP-MS工作条件

等离子气流量为15 L/min, RF功率为1 500 W, 采样深度为7.5 mm, 载气流量为1.05 L/min, 碰撞气氦气流量为4 L/min, 雾化器选用耐氢氟酸PFA同心微流雾化器, 截取锥、采样锥均选用铂锥。

### 1.2.3 外标法

采用重量法, 将镉单元素溶液标准物质用体积分数为5%的硝酸溶液(下述均为体积分数)逐级稀释, 得到浓度为0、1.00、2.00、5.00、10.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准溶液。采用选定的仪器工作条件, 选择 $^{111}\text{Cd}$ 为监测目标, 根据待测样品的元素强度计算得到样品中待测元素浓度。

### 1.2.4 ID-ICP-MS法

ID-ICP-MS法的样品前处理过程参照实验方法进行。样品上机测试部分包括稀释剂浓度标定和样品测定两部分内容<sup>[18-19]</sup>。

稀释剂浓度标定: 以GBW08612镉单元素溶液标准物质为基准试剂, 根据最佳稀释比, 分别称取含量为5.2  $\mu\text{g}/\text{g}$ 的镉单元素溶液标准物质0.2 g和标准值为6.3  $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 $^{111}\text{Cd}$ 浓缩同位素稀释剂标准物质0.35 g(称量均精确至0.000 01 g), 于同一离心管中, 加5%  $\text{HNO}_3$ 至50 g左右, 充分混匀后备用。共配制5个平行样, 用于标定 $^{111}\text{Cd}$ 浓缩稀释剂浓度。稀释剂标定浓度计算公式如式(1)所示:

$$C_Y = \frac{R_Z - R_{YZ}}{R_{YZ} - R_Y} \cdot \frac{\sum_i R_{iY} M_i}{\sum_i R_{iZ} M_i} \cdot \frac{m_{ZY}}{m_{YZ}} \cdot C_Z \quad (1)$$

式中,  $C_Y$ 为稀释剂中Cd的标定浓度,  $\text{mg}/\text{kg}$ ;  $C_Z$ 为GBW08612标准物质中Cd含量,  $\text{mg}/\text{kg}$ ;  $m_{ZY}$ 为GBW08612标准物质与稀释剂混合溶液中GBW08612标准物质的质量, g;  $m_{YZ}$ 为GBW08612标准物质与稀释剂混合溶液中稀释剂的质量, g;  $R_Z$ 为GBW08612标准物质中 $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ ;  $R_Y$ 为稀释剂中 $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ ;  $R_{YZ}$ 为GBW08612标准物质与稀释剂混合溶液中 $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ 测量值的校正值;  $R_{iY}$ 为稀释剂中Cd的同位素*i*与 $^{111}\text{Cd}$ 的比;  $R_{iZ}$ 为GBW08612标准物质中Cd的同位素*i*与 $^{111}\text{Cd}$ 的比;  $M_i$ 为Cd第*i*种同位素的原子量。

稀释剂经重新标定后, 浓度结果为6.20  $\text{mg}/\text{kg}$ 。样品测定: 监测溶液中Cd所有同位素的信号响应值, 并计算被测元素的同位素比值。ID-ICP-MS法分析待测样品中镉含量的计算公式如式(2)所示:

$$C_X = \frac{R_Y - R_{XY}}{R_{XY} - R_X} \cdot \frac{\sum_i R_{iX} M_i}{\sum_i R_{iY} M_i} \cdot \frac{m_{YX}}{m_{XY}} \cdot C_Y \cdot \frac{1}{w} \quad (2)$$

式中,  $C_X$ 为待测样品中Cd含量,  $\text{mg}/\text{kg}$ ;  $m_{YX}$ 为待测样品与稀释剂混合样中稀释剂的质量, g;  $m_{XY}$ 为待测样品与稀释剂混合样中样品的质量, g;  $R_X$ 为待测样品中 $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ ;  $R_{XY}$ 为待测样品与稀释剂混合样中 $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ 测量值的校正值;  $R_{iX}$ 为待测样品中Cd的同位素*i*与 $^{111}\text{Cd}$ 的比;  $w$ 为样品干重率, %。

注: 本实验流程空白测量值为0.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 因此公式(2)中未提及流程空白值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸消解体系的选择及优化

以紫菜盲样为研究对象, 采用ICP-MS外标定量法, 对酸消解体系进行选择及优化。

首先采用5 mL硝酸对0.2 g紫菜样品进行微波消解前处理, 消解液中有白色絮状物沉淀, 消解不彻底。采用离心和0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过膜两种方式处理消解液后, 上机测定结果分别为5.36  $\text{mg}/\text{kg}$  ( $RSD=1.0\%$ ,  $n=3$ )和5.37  $\text{mg}/\text{kg}$  ( $RSD=1.2\%$ ,  $n=3$ ), 两者无显著差异, 即两种处理方式对溶液中镉含量无影响。后续将统一采用离心方法对消解不完全的消解液进行预处理。

其次对不同酸体系的消解效果进行考察。选择了三种酸体系进行盲样前处理: I: 5 mL硝酸; II: 5 mL硝酸+2 mL过氧化氢; III: 5 mL硝酸+0.2 mL氢氟酸。消解液定量转移后效果如图1所示, 采用前两种酸体系处理紫菜盲样后, 消解液中有少量白色絮状物沉淀, 消解不完全, 采用硝酸+氢氟酸体系的消解效果最好, 样品消解彻底。这是由于紫菜富含硅元素, 而硝酸难以将样品中的含硅絮状物彻底消解, 只有加入腐蚀性强的氢氟酸, 将硅酸盐转变为四氟化硅( $\text{SiF}_4$ ), 才能释放出被硅氧颗粒包裹或吸附的微量镉元素<sup>[14, 20-21]</sup>。

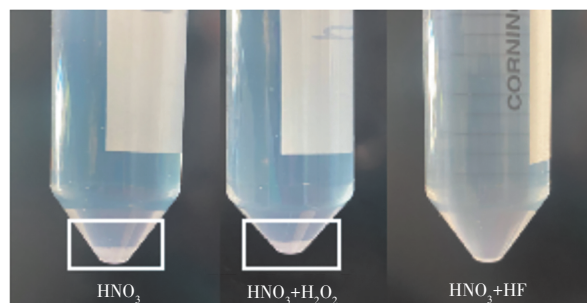


图1 外标法中不同酸消解体系处理后的消解液

Figure 1 Digestion solutions treated with different acid digestion systems in the external standard method.

同时,为探讨氢氟酸加入时间对结果的影响,分别在微波消解前(即在预消解结束后加入,记为Ⅲ<sub>a</sub>)、微波消解结束后且转移前(即在消解液移出消解内管前加入,记为Ⅲ<sub>b</sub>)、消解液转移后(即消解液稀释定容后加入,记为Ⅲ<sub>c</sub>)加入等量的氢氟酸,并静置60 min,其他操作一致。处理后的三种消解稀释液均澄清,无肉眼可见的白色沉淀。将以上消解液分别离心后取上清液上机,并采用外标法进行分析定值,结果如表2所示。不同酸体系处理后镉含量测定值略有差异,以体系Ⅰ和体系Ⅲ<sub>a</sub>处理后的镉含量差异(约为3.4%)最大。氢氟酸不同加入时间得到的消解液中镉含量大小为Ⅲ<sub>a</sub>>Ⅲ<sub>b</sub>>Ⅲ<sub>c</sub>,这是由于微波消解前加入氢氟酸,有利于其更充分地紫菜基体反应,使金属镉释放完全,而消解后加入氢氟酸,除了接触反应时间缩短外,酸的有效浓度降低也不利于消解反应。综上,应选择硝酸+氢氟酸体系,并在消解前加入氢氟酸的处理方式对紫菜样品进行前处理。

表2 外标法中不同酸消解后样品中镉含量的测定结果( $n=3$ )  
Table 2 Determination results of Cd content in samples digested with different acids using external standard method ( $n=3$ )

Digestion solution	Cd content/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
I	5.36	1.1
II	5.38	1.4
Ⅲ <sub>a</sub>	5.55	0.7
Ⅲ <sub>b</sub>	5.46	0.9
Ⅲ <sub>c</sub>	5.42	1.2

最后,对体系Ⅲ中氢氟酸的用量进行了优化。对于0.2 g(精确至0.000 01 g)的紫菜样品,分别在消解前加入0.2、0.5、1 mL的氢氟酸进行消解。结果发现,对于常规ICP-MS外标法的前处理,加入0.2 mL氢氟酸即可达到很好的消解效果;而对于ID-ICP-MS方法,由于样品中加入了一定量的稀释剂,相当于酸体系被稀释,消解能力受到了影响,加

入0.2 mL氢氟酸时,消解液中仍有白色沉淀,如图2所示,当氢氟酸加入量为0.5 mL时,可实现等量样品的完全消解。

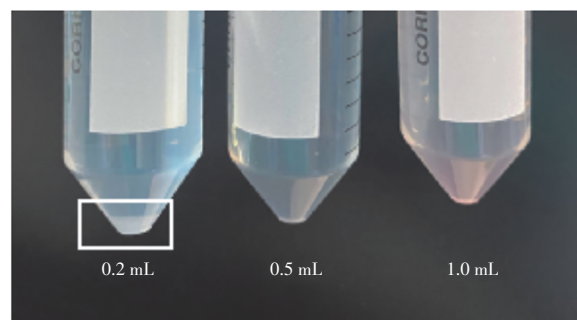


图2 ID-ICP-MS法中不同量氢氟酸处理后的消解液  
Figure 2 Digestion solutions treated with different amounts of HF by ID-ICP-MS.

## 2.2 ID-ICP-MS法定值分析

### 2.2.1 质谱干扰

镉的测量易受到钯(Pd)、锡(Sn)、铟(In)等同质异位素干扰及钼的氧化物(MoO)、多原子离子(<sup>97</sup>Mo<sup>14</sup>N、<sup>75</sup>As<sup>38</sup>Ar、<sup>77</sup>Se<sup>36</sup>Ar、<sup>39</sup>K<sup>39</sup>K<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H、<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O)等质谱干扰。其中,同质异位素干扰可通过干扰校正方程对结果进行校正,氧化物和多原子离子干扰可通过引入氦气、氧气等碰撞/反应池技术消除。本实验采用KED模式下He碰撞技术来排除质谱干扰,在该模式下调谐至氧化物离子产率(CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>)≤1.0%,双电荷离子产率(Ce<sup>++</sup>/Ce<sup>+</sup>)≤2.0%。通过对样品消解液进行全元素半定量分析可知,紫菜盲样和GBW08521标准物质中Sn、In、Mo等相关干扰元素含量极少。对样品中镉元素的丰度比进行测试,结果见表3。由表3可知,样品中各丰度比与IUPAC理论丰度比的比值K均接近1,即样品中的同位素组成均与镉天然同位素组成一致,因此在该仪器条件下对样品分析时不存在质谱干扰。

表3 样品中Cd元素丰度比结果

Table 3 Abundance ration results of Cd element in the samples

Abundance ratio	<sup>112</sup> Cd/ <sup>111</sup> Cd	<sup>113</sup> Cd/ <sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd/ <sup>111</sup> Cd	K <sub>112/111</sub>	K <sub>113/111</sub>	K <sub>114/111</sub>
Blind sample	1.954 1	1.018 3	2.483 8	1.009 8	1.002 3	1.005 1
GBW08521	1.939 7	1.022 7	2.461 9	1.002 3	1.006 7	0.996 3

### 2.2.2 非质谱干扰

ICP-MS检测紫菜样品中的非质谱干扰主要为电离干扰,即样品中的钾、钠、钙、硅等易电离离子产生的基体效应抑制镉元素电离,从而使镉元素信号的灵敏度损失。一般可采用标准加入法、内标法、基体匹配法等消除非质谱干扰。本实验采用的同位

素稀释(ID)法通过使用一种<sup>111</sup>Cd浓缩同位素稀释剂作为内标,由于该内标分子中含有与被测物中同位素比例相同的同位素,因此可以有效地消除基体效应,保证测定结果的准确性和可靠性。紫菜盲样和GBW08521标准物质中Cd浓度的ID-ICP-MS定值结果见表4。紫菜盲样和GBW08521标准物质中

镉含量的外标法定值结果分别为 5.5 和 5.0 mg/kg, 与 ID-ICP-MS 法定值结果相比, 两种样品中镉含量测定结果的偏差分别为 -3.5% 和 -5.7%; 两种样

品的标准加入法定值结果分别为 5.8 和 5.3 mg/kg, 与 ID-ICP-MS 法等效一致。这证实标准加入法和 ID-ICP-MS 法均能有效排除基体效应的干扰。

表 4 ID-ICP-MS 法定测定结果  
Table 4 Measurement results by ID-ICP-MS

Samples	$m_{yx}/g$	$m_{xy}/g$	$R_{xy}$	$R_{yz}$	$C_x/(mg \cdot kg^{-1})$	Average values of $C_x/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD/%	$U/(mg \cdot kg^{-1})$
Blind sample	0.375 83	0.208 46	0.062 1	0.066 36	5.71	5.7	0.3	0.1(k=2)
	0.381 93	0.209 48	0.061 0		5.73			
	0.404 58	0.209 12	0.060 7		5.73			
	0.404 26	0.207 89	0.060 6		5.71			
	0.404 01	0.210 18	0.060 8		5.69			
	0.374 57	0.215 85	0.063 3		5.68			
GBW08521	0.345 38	0.209 87	0.059 51	0.062 68	5.35	5.3	0.6	0.1(k=2)
	0.343 57	0.210 52	0.059 48		5.31			
	0.345 63	0.217 90	0.061 09		5.32			
	0.347 37	0.211 18	0.060 4		5.39			
	0.345 38	0.209 87	0.059 8		5.33			
	0.345 38	0.209 87	0.060 1		5.36			

2.2.3 方法确认

紫菜标准物质 GBW08521 的 ID-ICP-MS 测量结果与标准值(5.2±0.4) mg/kg 相比, 相对误差为 1.9%, 归一化偏差  $|En|=0.25 < 1$ , 两者等效一致, 验证了所用方法的准确可靠。采用该方法对紫菜盲样中镉含量的定值结果为(5.7±0.1) mg/kg,  $k=2$ , 相对标准偏差 RSD 优于 1.0%, 定值结果不确定度小且精密度良好。此外, 在紫菜标准物质 GBW08521 及紫菜盲样中分别加入三种浓度的 Cd 标准溶液进行加标回收实验, 加标方式以及结果见表 5。结果表明, Cd 的加标回收率在 92.0%~102%, 回收效果良好。

2.3 实际样品分析

对市场上购买的 3 种紫菜中镉含量进行检测。分别采用食品安全国家标准 GB 5009.268—2016 中 HNO<sub>3</sub> 消解体系联合外标法和本文建立的 HNO<sub>3</sub>-HF 消解体系联合 ID-ICP-MS 法对样品进行处理分析,

测定结果见表 6。采用国标前处理方法时, 存在部分样品消解不彻底的问题, 而本实验建立的 HNO<sub>3</sub>-HF 消解体系针对不同样品具有普遍适用性。此外, 数据显示, 样品中镉元素均有不同程度的检出, 其中样品 S1 中镉含量超出欧盟、韩国等国家地区的限量标准。我国需建立健全紫菜食品中镉含量的限量标准, 解决当前判定依据缺失的问题。

表 5 加标回收实验结果  
Table 5 Results of spiked recovery test

Samples	Cd content/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	Spiked values/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	Measurement values/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	Recoveries/%
Blind sample	5.7	2.5	8.1	96.0
		5.0	10.8	102
		10.0	15.5	98.0
GBW08521	5.3	2.5	7.6	92.0
		5.0	10.1	96.0
		10.0	15.0	97.0

表 6 市售 3 种紫菜样品中 Cd 含量  
Table 6 Contents of Cd in 3 laver samples (n=3)

Samples	Standard method			Experimental method		
	Digestion	$C_{Ca}/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD/%	Digestion	$C_{Ca}/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD/%
S1	Incompletely	4.7	0.9	Completely	4.8	0.70
S2	Incompletely	0.8	1.3	Completely	1.0	0.90
S3	Completely	1.5	1.5	Completely	1.5	0.80

3 结论

本文选用硝酸、过氧化氢、氢氟酸三种不同体系

对紫菜样品进行微波消解前处理, 并对 ID-ICP-MS 法定测定镉含量中存在的质谱干扰和基体效应及其消除进行探讨。酸+氢氟酸体系对紫菜样品的消解效

果最为彻底,且氢氟酸用量少,前处理操作简单,可有效避免因消解不完全引起的测量误差、仪器污染或其他更加繁琐的实验操作等情况。结合归一化偏差法评价结果,硝酸+氢氟酸微波消解联合ID-ICP-MS法测量结果准确可靠,不确定度处于较小水平,且精密度高。该方法的建立,为紫菜以及其他藻类等相似基体样品的前处理及元素含量的高精度测量提供了参考依据。

#### 参考文献

- [1] CHO T J, RHEE M S. Health functionality and quality control of laver (*Porphyra*, *Pyropia*): current issues and future perspectives as an edible seaweed[J]. *Marine Drugs*, 2020, 18(1): 14. DOI: 10.3390/md18010014.
- [2] CHEN Y, LIU Y T, WANG F H, et al. An investigation of toxic metal levels (Pb, Cd, Cr, As, Hg) in dried *Porphyra* and *Laminaria* collected from coastal cities, China[J]. *Biological Trace Element Research*, 2021, 199(10): 3987-3997.
- [3] YANG X, ZANG Y Y, YANG S, et al. Green and efficient removal of heavy metals from *Porphyra haitanensis* using natural deep eutectic solvents[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 101(7): 2930-2939.
- [4] ZNAD H, AWUAL M R, MARTINI S. The utilization of algae and seaweed biomass for bioremediation of heavy metal-contaminated wastewater[J]. *Molecules*, 2022, 27(4): 1275. DOI: 10.3390/molecules27041275.
- [5] B A L L I - M O O D M, N A S E R I K, TAHERGORABI Z, et al. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2021, 12: 643972. DOI: 10.3389/fphar.2021.643972.
- [6] GUO Y Y, LUNDEBYE A K, LI N, et al. Comparative assessment of food safety regulations and standards for arsenic, cadmium, lead, mercury and iodine in macroalgae used as food and feed in China and Europe[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 141: 104204. DOI: 10.1016/j.tifs.2023.104204.
- [7] 王联珠, 赵艳芳, 李娜, 等. 海藻产品质量安全风险研究[J]. *中国渔业质量与标准*, 2021, 11(2): 1-12.  
WANG Lianzhu, ZHAO Yanfang, LI Na, et al. Study on quality and safety risk of seaweed products[J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2021, 11(2): 1-12.
- [8] 陈星星, 吴越, 周朝生, 等. 浙江沿海藻类重金属含量测定及健康风险评估[J]. *浙江农业学报*, 2018, 30(6): 1029-1034.  
CHEN Xingxing, WU Yue, ZHOU Chaosheng, et al. Determination of heavy metal contents and health risk evaluation of algae in coastal region of Zhejiang province[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2018, 30(6): 1029-1034.
- [9] 陆俊, 王洁, 金萍, 等. 紫菜中铝和镉的检测及其污染情况[J]. *食品安全导刊*, 2017(21): 153-154.  
LU Jun, WANG Jie, JIN Ping, et al. Detection and contamination of aluminium and cadmium in laver[J]. *China Food Safety Magazine*, 2017(21): 153-154.
- [10] 俞国珍, 叶海云, 李景. 三门县市售海带、紫菜中重金属镉含量状况分析[J]. *现代食品*, 2016(17): 88-89.  
YU Guozhen, YE Haiyun, LI Jing. Analysis of heavy metal cadmium content in kelp and laver in Sanmen county[J]. *Modern Food*, 2016(17): 88-89.
- [11] M A Y O T H A P, C H A N T I R A T I K U L P, S I R I A N G K H A W U T W. Sequential ultrasound-assisted digestion procedure for determination of cadmium and lead contaminants in sea grapes and some seaweed products[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2023, 17(1): 607-614.
- [12] 陈岩, 赵晓丽, 杨慧, 等. 湿法消解ICP-MS法测定紫菜和海带中15种元素[J]. *分析实验室*, 2015, 34(7): 803-806.  
CHEN Yan, ZHAO Xiaoli, YANG Hui, et al. Determination of 15 trace and hazardous elements in edible laver and kelp by inductively coupled plasma mass spectrometry with wet digestion[J]. *Chinese Journal Analysis Laboratory*, 2015, 34(7): 803-806.
- [13] AHMED H, AL-RASHEED M, ALMOAEEN R A. ICP-OES method for the determination of trace metals in nori seaweed: application for the analysis of different samples from different countries[J]. *Food Analytical Methods*. 2024, 17(4): 523-533.
- [14] LINDENMAYER R, LU L, EIVAZI F, et al. Atomic spectroscopy-based analysis of heavy metals in seaweed species[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2023, 13(8): 4764. DOI: 10.3390/app13084764.
- [15] MATSCHAT R, RICHTER S, VOGL J, et al. On the way to SI traceable primary transfer standards for amount of substance measurements in inorganic chemical analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, 415(16): 3057-3071.
- [16] MIEDICO O, POMPA C, TANCREDI C, et al. Characterisation and chemometric evaluation of 21 trace elements in three edible seaweed species imported from south-east Asia[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2017, 64: 188-197.
- [17] TODOROV T I, WOLLE M M, CONKLIN S D. Distribution of 26 major and trace elements in edible seaweeds from the US market [J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133651. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133651.
- [18] 全国物理化学计量技术委员会. 同位素稀释质谱基准方法: JJF 1267—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010. Metrology Technical Committee on Physical Chemistry.

- Primary method of isotope dilution mass spectrometry: JF 1267—2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [19] 韦秋叶, 李潇, 逯海, 等. 同位素稀释-液相色谱-电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法测定大米中的甲基汞[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1287-1292.
- WEI Qiuye, LI Xiao, LU Hai, et al. Determination of methylmercury in rice by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with isotope dilution[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(12): 1287-1292.
- [20] 王小平, 高伟健, 项苏留. 植物样品消解后残留颗粒物元素组成研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 348-352.
- WANG Xiaoping, GAO Weijian, XIANG Suli. Study on the characteristics and compositions of fine particles left in the solution after decomposition of plant samples [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(2): 348-352.
- [21] HOEING M, BAETEN H, VANHENTENRIJK S, et al. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 358(1): 85-94.

## Determination of Cadmium in Laver by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion

CAI Wei<sup>1</sup>, ZHANG Shilong<sup>2</sup>, ZHAO Bo<sup>1</sup>, CHEN Huanhuan<sup>1</sup>, LU Hai<sup>1</sup>, LI Xiao<sup>1\*</sup>

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

2. Jiangxi General Institute of Testing and Certification Donghua Institute of Metrology and Testing, Nanchang, Jiangxi 330031, China)

**Abstract** The reports of excessive cadmium (Cd) pollution in laver products are of common occurrence, so the accurate and efficient determination of Cd content in laver is of great significance. A method of isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS) with microwave digestion was established for the quantitative analysis of Cd in laver. The effects of three digestion systems (including HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>+HF) on the determination results were discussed. The addition time and amount of HF in the HNO<sub>3</sub>+HF system were further optimized. And the method was verified using certified reference material (GBW08521). The results showed that the HNO<sub>3</sub>+HF system had the best digestion effect on laver samples, and HF should be added before digestion. Furthermore, for 0.2 g amount of laver samples, the addition of 0.5 mL HF could completely digest them. Compared with conventional ICP-MS method, the ID-ICP-MS method could effectively eliminate the influence of matrix effect. And the measurement accuracy and precision of the method were good. The determination of Cd content in GBW08521 reference material by ID-ICP-MS method was 5.3 mg/kg, and the expanded uncertainty was 0.1 mg/kg with the coverage factor  $k=2$ . Compared with the standard value, the normalized deviation  $|En|$  value was 0.25 (smaller than 1), indicating that the method was accurate and reliable. In addition, in the spiked recovery experiment, the Cd spiked recoveries of different samples were all between 92.0% and 102%, indicating good recovery effects. The analysis results of actual samples of laver showed that the combination of HNO<sub>3</sub>+HF digestion system and ID-ICP-MS method was more universal than the national standard method mentioned in GB 5009.268—2016. This method can be used as the determination method of Cd content in reference materials, and can be applied to high-precision analysis of Cd content in complex matrices such as laver.

**Keywords** laver; cadmium; microwave digestion; isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS)

### HIGHLIGHTS

- 1) The digestion effects of HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>+HF systems on laver were compared.
- 2) The article studied the influence of addition time of HF and the amount of HF on the measurement results in the HNO<sub>3</sub>+HF system.
- 3) A method for determining Cd content in laver using a HNO<sub>3</sub>+HF digestion system combined with ID-ICP-MS was established.