

ICP-OES 法测定坛紫菜中重金属元素

杜理华¹, 江浩², 薛良义², 阮晓³, 王强³

(1. 浙江工业大学药学院, 浙江杭州 310014; 2. 宁波大学生命科学与生物工程学院, 浙江宁波 315211;
3. 浙江大学宁波理工学院, 浙江宁波 315100)

摘要: 为探索一种坛紫菜 *Porphyra haitanensis* 重金属元素的快速检测的新方法, 建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)方法测定坛紫菜中砷、镉、铬、汞、铅和锌等6种重金属元素质量分数。测试样品分别取自坛紫菜主要产地江苏启东, 浙江象山和福建福鼎, 采用两步消解法处理样本, 先加入消解剂常温静置消化, 后三梯度变温(100 ℃, 180 ℃, 100 ℃)微波消解。样品定量采用标准曲线法, 消解剂作空白排除测定干扰。本法测定元素相对标准偏差为 0.35% ~ 5.14%, 砷元素加标回收率为 95.8% ~ 105.3%, 镉为 89.0% ~ 98.0%, 铬为 93.0% ~ 103.2%, 汞为 90.5% ~ 96.0%, 铅为 86.5% ~ 107.5%, 锌为 94.7% ~ 98.4%。研究中发现, 江苏启东样品中镉质量分数为 0.57 mg·kg⁻¹, 铅为 2.15 mg·kg⁻¹; 浙江象山样品中汞为 1.54 mg·kg⁻¹; 福建福鼎样品锌为 161.12 mg·kg⁻¹, 均出现不同程度的重金属超标现象。表3参10

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES); 坛紫菜; 重金属元素

中图分类号: Q949.9 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2010)05-0790-04

Analysis of metallic elements in *Porphyra haitanensis* by ICP-OES

DU Li-hua¹, JIANG Hao², XUE Liang-yi², RUAN Xiao³, WANG Qiang³

(1. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China;
2. Life Science and Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 3. Ningbo Institute of
Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, Zhejiang, China)

Abstract: To explore the altar of the rapid detection *Porphyra haitanensis* metal elements, a new method for analyzing the contents of metallic elements, such as As, Cd, Cr, Hg, Pb, and Zn in *Porphyra haitanensis* by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was developed. Three representative areas were chosen at Qidong (Jiangsu Province), Xiangshan (Zhejiang Province), and Fuding (Fujian Province) to collect the samples. The samples processing procedures involve two steps, being first decomposed by standing digestion, and then by microwave digestion at different temperature gradient (100 ℃, 180 ℃, 100 ℃) each for 10 minutes. Standard curve method was used as quantification of samples; the interference was eliminated by the digestion solvent. This method showed satisfactory precision and accuracy with the relative standard deviation(RSDs) between 0.35% and 5.14%. The recovery rates of As, Cd, Cr, Hg, Pb and Zn were between 95.8% and 105.3%, 89.0% - 98.0%, 93.0% - 103.2%, 90.5% - 96.0%, 86.5% - 107.5% and 94.7% - 98.4%, respectively. Survey also found that the Cd in Qidong the content is 3.57 mg·kg⁻¹, Pb level 2.15 mg·kg⁻¹; Xiangshan in the sample Hg content is 1.54 mg·kg⁻¹; a sample of Zn in Fuding the content is 161.12 mg·kg⁻¹, from metal content were exceeds bid badly. [Ch, 3 tab. 10 ref.]

Key words: ICP-OES; *Porphyra haitanensis*; metallic elements

收稿日期: 2009-11-04; 修回日期: 2010-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470330, 30770334); 浙江省自然科学基金资助项目(Y4080126); 浙江省科学技术计划项目(2009C33070)

作者简介: 杜理华, 讲师, 博士, 从事中药资源开发利用研究。E-mail: orgdlh@yahoo.com.cn。通信作者: 王强, 教授, 博士, 从事植物资源高效利用与保护研究。E-mail: wangqiangsky@263.net

坛紫菜 *Porphyra haitanensis* 是中国人工栽培的 2 个主要紫菜种类之一, 原产于福建。坛紫菜属于暖温带地带性特有种类, 是中国沿海地区主要出口特色农产品, 产量约占全国紫菜总产量的 75%。坛紫菜在防治高血压、甲状腺肿大, 慢性咽喉炎方面具有一定疗效^[1], 其中主要有效成分紫菜多糖有增强免疫力、抗肿瘤、抗衰老、抗凝血、抗血栓、降血脂等多种特殊的生物学功能^[2]。近年来, 近海海洋环境污染日益严重, 导致出口海产品中重金属含量超标问题频频出现。坛紫菜产品出口也同样遭遇“瓶颈限制”。国内关于海洋水产养殖产品的重金属元素快速、高效检测方法的报道较少, 利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定坛紫菜重金属元素的方法未见报道。测定生物材料中重金属元素的方法包括样品前处理和检测方法。其中微波消解作为样品前处理的新技术手段被广泛采用^[3]。文献[4-9]报道了许多样品检测方法等, 其中 ICP-OES 法因具有灵敏度高、干扰小、线性宽, 可同时或顺序测定多种金属元素, 有对高温金属元素进行快速分析等特点而被分析工作者广泛使用^[10]。该研究采用两步消解法处理了分别取自坛紫菜主要产地江苏启东、浙江象山、福建福鼎的研究样本 54 份, 利用建立的 ICP-OES 方法测定了样本中砷(As), 镉(Cd), 铬(Cr), 汞(Hg), 铅(Pb), 锌(Zn)等的质量分数。为研究坛紫菜中重金属元素脱除技术提供了依据。

1 实验材料与方 法

1.1 实验仪器及工作条件

使用 OPTIMA 2100 DV 电感耦合等离子体光发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司): 轴向观测, 观察位置自动优化; 中阶二维色散分光系统; Gem Tip TM 型交叉雾化器; 双阵列薄层背投式 CCD 检测器; 40 MHz 自激式射频发生器; CFT233 水冷循环系统; 三通道蠕动泵。样品经过微波消化处理后采用 ICP-OES 法测定坛紫菜样品中重金属元素。选定仪器工作参数功率为 1.3 kW, 辅助气流量为 0.2 L·min⁻¹, 冷却气流量为 15.0 L·min⁻¹, 载气为 0.8 L·min⁻¹, 蠕动泵速率为 1.5 L·min⁻¹。使用 CEM MARS 高通量密闭微波消解仪(美国 CEM 公司): 微波频率为 2 450 MHz, 消化罐耐受最高压力为 10.34 MPa, 最高温度为 300 °C。玻璃器皿均经体积分数为 10% 硝酸溶液浸泡过夜, 用高纯水洗净, 烘干备用。

1.2 试剂与标准溶液

体积分数为 65% 硝酸, 体积分数为 30% 过氧化氢(优级纯), 去离子水, 高纯水(自制)。标准储备液(美国 SPEX 公司): 铝(Al), 砷(As), 硼(B), 钡(Ba), 钙(Ca), 铬(Cr), 铜(Cu), 汞(Hg), 铁(Fe), 钾(K), 锂(Li), 镁(Mg), 锰(Mn), 镍(Ni), 磷(P), 铅(Pb), 钒(V), 锌(Zn), 铍(Be), 铋(Bi), 镉(Cd), 硒(Se), 锶(Sr), 钠(Na)等 21 种元素标准液, 用体积分数为 10% 的硝酸配制, 均为 1.0 g·L⁻¹。

1.3 样品采集

坛紫菜样品分别采自于江苏省启东市吕泗港紫菜养殖场(32°05'23"N, 121°36'27"E), 浙江省宁波市象山县涂茨镇紫菜养殖场(29°33'37"N, 121°58'32"E)和福建省福鼎市店下镇紫菜养殖场(27°07'10"N, 120°23'03"E)。样品采集于 2008 年 10 - 12 月间, 根据各采集地水文条件及养殖水域距主要污染源距离, 将每个采集地分为 6 个独立的样点, 样点间距 1 km。各个样点根据坛紫菜生长状况采集 3 个样本。共采集坛紫菜鲜样本 54 份, 冰块冷藏运回, 吸干表层水分后保存在 -20 °C 冰箱中备用。

1.4 样品处理

分别取适量坛紫菜样品, 按 GB/T 5009.3-2003 规定的方法烘干至恒量, 测定坛紫菜样品的含水量, 结果表明各样品含水量为 13.0% ~ 13.7%。精确称量 0.2 g 左右干燥后的坛紫菜样品放入消化罐。消化罐中加入 6 mL 体积分数为 65% 硝酸和 2 mL 体积分数为 30% 的过氧化氢, 静置消化 3 ~ 4 h。消化罐移入微波消化仪, 功率设定为 1.2 kW, 温度 100 °C, 消化 10 min; 调功率至 1.5 kW, 温度 180 °C, 消化 10 min; 调功率至 650 W, 温度 100 °C, 消化 10 min, 消化液无色、澄清, 消化罐冷却, 消化液及消化罐润洗液转移至 25 mL 容量瓶, 高纯水定容。以不加样品同法操作溶液作空白对照。

1.5 数据处理

ICP-OES 测定值经过换算, 使之与国标规定重金属检出限单位相同。如下式换算: $C = \frac{C_0}{M} \times V_0$ 。

其中, C 为坛紫菜样品重金属质量分数($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_0 为样品测试液质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); M 为坛紫菜样品质量(g); V_0 为样品测试液体积(L)。

2 结果与分析

2.1 分析波长的选择及背景的校正

ICP-OES 法对各个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 且同时具有同步背景校正功能。实验中对各个测定元素选取 2~3 条谱线进行测定, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、精密程度高的分析线。选择结果如表 1。

2.2 方法检出限

在测定条件下, 连续测定空白溶液 20 次, 以其结果的 3 倍标准偏差所对应的质量浓度值为各元素的方法检出限, 结果见表 1。

2.3 测定结果

将试剂空白及微波消化后待测液体用 ICP-OES 在选定实验条件下进行测定, 每份样品测 6 次, 各采集地 18 份样品测定结果取平均值, 并按照 1.5 方法进行换算。结果见表 2。

表 1 各元素检测波长和检出限

Table 1 Analytical wavelengths and detection limits of elements

元素	检测波长/ nm	方法检出限/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
砷	193.696	0.004
镉	228.802	0.002
铬	267.716	0.004
汞	253.652	0.050
铅	220.353	0.030
锌	206.200	0.003

表 2 样品中各金属元素质量分数测定结果

Table 2 Determination results of elements in sample($n=6$)

采集地	各金属元素质量分数/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$					
	砷	镉	铬	汞	铅	锌
江苏启东	9.58(0.99)	0.57(5.14)	0.34(2.33)	0.36(4.76)	2.15(4.36)	42.73(0.61)
浙江象山	6.98(0.36)	0.09(3.26)	0.18(1.88)	1.54(4.22)	0.79(4.42)	40.85(0.89)
福建福鼎	6.39(0.36)	0.07(2.37)	0.15(1.82)	0(3.09)	0.51(5.01)	161.12(2.21)
国家标准限量	1.50(无机砷)	0.10	0.50	0.50(甲基汞)	1.00	50.00

说明: 括号内为相对标准偏差(%)。

2.4 加标回收实验

随机抽取采自三地研究样本定量加入标准溶液, 进行仪器加标回收实验。回收率为加标后样品测定值与加标样品的理论含量的比值, 平均回收率(%)按三地回收率算术平均值。结果见表 3。

3 结论与讨论

采用两步消解处理样品, ICP-OES 测定坛紫菜中重金属质量分数与国家标准之藻类制品卫生标准(GB 19643-2005), 以及食品中污染物限量标准(GB 2762-2005)中相关数据相比较, 江苏启东采集样品中镉质量分数为 $0.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 国家标准限量为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超标 82.46%; 铅质量分数为 $2.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 国家标准限量为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超标 53.49%。浙江象山采集样品中汞质量分数为 $1.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 国家标准限量为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超标 67.53%。福建福鼎采集样品锌质量分数为 $161.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 国家标准限量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超标 68.97%。本实验中测得的砷含量为总砷, 而国标 GB 19643-2005 只对样品无机砷含量做了相关检出限规定, 总砷值仅为参考数据。结果显示三地采集坛紫菜样品均存在重金属元素超标现象, 且超标元素呈现区域性差异现象。江苏启东吕泗港坛紫菜重金属质量分数相对较高, 可能与当地邻港工农业较其他两地发达, 近海海洋污染程度较高有关。

加标回收实验表明, 采集的坛紫菜样品中重金属砷回收率为 95.8%~100.3%, 镉回收率为 89.0%~98.0%, 铬回收率为 93.0%~101.0%, 汞回收率为 90.5%~96.0%, 铅回收率为 86.5%~100.5%,

表 3 样品中各金属元素加标回收实验测定结果

Table 3 Results of recovery test ($n=6$)

金属元素	江苏启东				浙江象山				福建福鼎				平均回收率/%
	原样测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	加标量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	原样测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	加标量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	原样测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	加标量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	
砷	9.58	10.00	18.76	95.8	6.98	10.00	17.88	105.3	6.39	10.00	16.05	97.9	99.7
镉	0.57	1.00	1.40	89.0	0.09	1.00	1.04	95.0	0.07	1.00	1.05	98.0	94.0
铬	0.34	0.50	0.78	93.0	0.18	0.50	0.64	94.0	0.15	0.50	0.67	103.2	96.7
汞	0.36	2.00	2.23	94.5	1.54	2.00	3.40	96.0	0	2.00	1.81	90.5	93.7
铅	2.15	2.00	4.46	107.5	0.79	2.00	2.58	92.5	0.51	2.00	2.17	86.5	95.5
锌	42.73	150.00	189.65	98.4	40.85	150.00	183.98	96.4	161.12	150.00	294.63	94.7	96.5

锌回收率为 94.7% ~ 98.4%，元素测定结果相对标准偏差为 0.35% ~ 5.14%。该方法回收率高，具有操作简便、测定快速、准确性和精密度高的特点，检测过程用酸量少，无环境污染。此研究建立的方法能够为坛紫菜重金属元素的快速检测和脱除技术研究提供技术支持，同时为其他海洋食用藻类的质量控制和产品出口提供借鉴。

参考文献:

- [1] 陈人弼. 坛紫菜主要营养成分的分析[J]. 台湾海峡, 1999, **18** (4): 467.
CHEN Renbi. Analyses on nutritive composition of *Porphyra haitiensis* [J]. *J Oceanogr Taiwan Strait*, 1999, **18** (4): 467.
- [2] 陈必链, 林跃鑫, 黄键. 坛紫菜的营养评价[J]. 中国海洋药物杂志, 2001, **80** (2): 52.
CHEN Bilian, LIN Yuexin, HUANG Jian. Nutritional evaluation of *Porphyra haitanensis* [J]. *Chin J Mar Drug*, 2001, **80** (2): 52.
- [3] 王国玲, 姜颖虹, 刘文杰, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定化妆品中的铅[J]. 日用化学工业, 2005, **35** (3): 192 - 193.
WANG Guoling, JIANG Yinghong, LIU Wenjie, *et al.* Determination of lead content in cosmetics by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. *China Surf Deterg & Cosmet*, 2005, **35** (3): 192 - 193.
- [4] 翟毓秀, 郝林华. 氢化物发原子荧光光谱法测定食品和饲料中的铅[J]. 分析化学, 2000, **28** (2): 176 - 179.
ZHAI Yuxiu, HAO Linhua. Determination of lead in food and feed samples using hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2000, **28** (2): 176 - 179.
- [5] HUANG Z Y, ZHANG Z X, WANG X R, *et al.* Trace metals in traditional Chinese medicine: a preliminary study using ICP-MS metal determination and as speciation [J]. *Atomic Spectrosc*, 1999, **20** (3): 86 - 91.
- [6] 方红, 杨晓兵. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中砷、铅、汞[J]. 光谱实验室, 2002, **19** (1): 74 - 77.
FANG Hong, YANG Xiaobing. Determination of As, Pb and Hg in cosmetics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2002, **19** (1): 74 - 77.
- [7] 杨亚玲, 杨国荣, 胡秋芬, 等. 固相萃取富集-高效液相色谱法测定 4 种中草药中的重金属元素[J]. 药物分析杂志, 2004, **24** (4): 441 - 443.
YANG Yaling, YANG Guorong, HU Qiufen, *et al.* Determination of heavy metal elements In four kinds of Chinese herbal medicine by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2004, **24** (4): 441 - 443.
- [8] TOREN E C, BURGER F J. Trace determination of metal ion inhibitors of the urea-urease system by a pH-stat kinetic method [J]. *Mikrochim Acta*, 1968, **5**: 1049 - 1058.
- [9] WYLIE D E, LU D, CARLSON L D, *et al.* Monoclonal antibodies specific for mercuric ions [J]. *Proc Nat Acad Sci*, 1992, **89**: 4104 - 4108.
- [10] FARAJI M, YAMINIA Y, SHARIATI S. Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination [J]. *J Hazardous Mat*, 2009, **166**: 1383 - 1388.