

ICP-MS/MS 同时测定海产品中的氢化物和非氢化物元素

李爱阳¹, 曹龙波¹, 杨文璐¹, 黄建华^{2*}

¹ 湖南工学院化学与环境工程学院 湖南衡阳 421002

² 湖南省中医药研究院中药研究所 长沙 410013

摘要 基于多模式进样系统(MSIS),利用电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)同时测定海产品中的氢化物元素和非氢化物元素。海产品采用微波消解系统进行消解后,在 MSIS 的双重模式下,采用 ICP-MS/MS 同时测定消解溶液中的氢化物元素 As、Se、Sn、Sb、Hg 和非氢化物元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Sr、Cd、Pb。在碰撞/反应池中分别加入 O₂ 和 NH₃/He 为反应气,利用质量转移法、原位质量法和电荷转移法消除质谱干扰。选择与分析元素具有相同质谱行为的内标元素校正基体效应,通过对标准参考物质 GBW10024(扇贝)的分析,评估分析方法的准确可靠性。结果表明,通过分析元素获得相关系数 ≥ 0.9996 的良好线性关系,检出限(LOD)为 0.02~1.61 ng/L,加标回收率为 94.0%~108%,相对标准偏差(RSD)为 2.1%~7.1%。本方法操作简单快速、灵敏度高、准确性和精密度好,可用于海产品中氢化物元素和非氢化物元素的高通量同时检测。

关键词 电感耦合等离子体串联质谱; 海产品; 多模式进样系统; 氢化物元素; 非氢化物元素

文章编号 1009-7848(2023)10-0326-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.10.032

海产品是能量和优质蛋白质的重要来源,具有较高的生物价值,有助于人体摄取必需营养素^[1-3]。海产品也是长链多不饱和脂肪酸的主要来源,具有公认的健康益处,是健康和均衡饮食的理想组成部分^[4-6]。我国膳食指南建议每人每天应摄食 50~100 g 鱼虾等水产品^[7],以确保关键营养物质的供应,特别是长链多不饱和脂肪酸、维生素 D 和微量元素。欧洲食品安全局专家组确定,与不食用海产品相比,怀孕期间每周食用海产品与儿童更好的神经发育功能结果相关,且成人冠心病死亡率更低^[8]。然而,众所周知,重金属元素可以自然存在于食物中,也可以因人类活动而进入食物链。海产品除了具有营养特性外,也是重金属污染物暴露的来源。风险评估表明,大多数情况下,食用海产品的益处大于风险,有关食用暴露于环境污染物的海产品对人类健康的影响研究日益受到关注^[9]。无论是对于海产品的营养性还是安全性,建

立灵敏、准确和稳定的分析方法来测定海产品中多种元素,对于确保海产品的质量非常重要。

目前,有关海产品中多元素的测定已有大量文献报道,主要检测方法有原子吸收法^[10-12]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[13-15]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[16-18]。在这些原子光谱分析技术中,ICP-MS 具有极低检出限(LOD)和极高分析灵敏度,是海产品中多元素测定的常用分析方法,然而,目前仍然存在诸多挑战。对于高电离能元素,由于在高温等离子体中的电离效率低,采用传统液体雾化样品引入方式的分析信号强度低,而多数重金属元素具有较高的电离能,且在海产品中的含量低,因此导致分析灵敏度低;海产品样品复杂组成基质会对分析元素的响应信号产物产生抑制,对不能充分电离元素的信号抑制作用更为严重;几乎所有同位素都将受到质谱干扰,部分质谱干扰即使采用扇形磁场高分辨率 ICP-MS(HR-ICP-MS)也无法消除。氢化物的发生以气化进样方式能更有效地输送、雾化和激发氢化物元素,极大地提高了分析元素的灵敏度,与传统的标准雾化进样相比,所获得的 LOD 更低^[19-21]。然而需要配备专用的氢化物发生装置,与不可形成氢化物元素同时测定需使用不同的进样系统,复杂繁琐且耗时的进样系统切换过程难以满足大

收稿日期: 2022-10-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400);湖南省教育厅重点项目(20A140);湖南省应用特色学科材料科学与工程学科(湘教通[2018]469号);湖南省大学生创新训练项目(3980)

第一作者: 李爱阳,女,硕士,教授

通信作者: 黄建华 E-mail: jhhuang85@163.com

批量样品中多元素的高通量分析要求。

电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)通过在碰撞/反应池(CRC)之前增加了四极杆质量过滤器(Q_1),控制来自等离子体的离子进入CRC,确保了CRC中反应过程的一致性,极大地提高了反应效率,反应产物离子离开CRC进入第2个四极杆质量过滤器(Q_2)进行再次过滤消除干扰,从而最大程度地降低基质元素或其它分析物离子形成非目标产物离子的风险^[22-24],ICP-MS/MS为解决质谱干扰问题提供了更可靠的方法。而多模式进样系统(MSIS)在双重运行模式兼具氢化物发生气液进样和传统液体雾化进样的双重功能^[25],能同时测定氢化物元素和非氢化物元素。本文采用微波消解系统消解海产品,在MSIS的双重模式下,采用ICP-MS/MS同时测定海产品中氢化物元素As、Se、Sn、Sb、Hg和非氢化物元素Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Sr、Cd、Pb的含量,旨在为海产品中多元素的快速准确测定提供高通量分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器和设备

8800 ICP-MS/MS 仪,配备 MSIS 装置,美国 Agilent 公司;MARs 5 微波消解系统,美国 CEM 公司;Milli-Q 超纯水机,美国 Millipore 公司。ICP-MS/MS 工作条件:RF 功率,1 600 W;等离子气流速度,14.5 L/min;补偿气流速度,0.18 L/min;采样深度,8.0 mm;雾室温度,0 °C;池气体, O_2 、 NH_3 /He; O_2 流速,0.20 mL/min; NH_3 /He 流速,3.0 mL/min。MSIS 工作条件:样品溶液流速,0.5 mL/min;还原剂流速,0.5 mL/min;预还原剂流速,2.2 mL/min;载气流速,0.65 L/min。微波消解系统工作条件:最大功率 1 600 W;目标温度分别为 100,150,170,190 °C;升温时间分别为 3,5,7,5 min;保持时间分别为 3,3,3,10 min。

1.2 材料与试剂

1 000 mg/L 的 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Sr、Cd、Pb、As、Se、Sn、Sb、Hg 单元素标准溶液,国家标准物质中心;10 mg/L 的 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 内标溶液,美国 Agilent 公司;硝酸(质量分数 65%)、盐酸(质量分数 37%)、双氧水(质量分

数 30%),德国 Merck 公司;NaOH(分析纯)、 $NaBH_4$ (分析纯)、酒石酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*L*-半胱氨酸(生物纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;标准参考物质 GBW10024(扇贝),中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

2%*L*-半胱氨酸/4%酒石酸预还原剂:移取 10%的*L*-半胱氨酸溶液(体积分数 2%的盐酸介质)20 mL,加入 4 g 酒石酸,充分溶解混合均匀后,用超纯水定容至 100 mL。

1.5% $NaBH_4$ /0.5% NaOH 还原剂:将 1.5 g $NaBH_4$ 和 0.5 g NaOH 溶解于超纯水中,充分溶解混合均匀后,用超纯水定容至 100 mL。

带鱼、海螺、对虾、毛蚶(产地广东),购买于湖南长沙马王堆海鲜市场。海产品用自来水冲洗干净后取可食部分,用超纯水清洗 3 次,晾干后匀浆,用聚乙烯袋封装,于-20 °C冰箱中保存,备用。

1.3 试验过程

1.3.1 样品预处理 将海产品解冻后,准确称取 0.5 g 样品于微波消解反应罐内,依次加入 2.5 mL 硝酸(质量分数 65%)和 1 mL 双氧水(质量分数 30%),敞口消解 15 min,盖好罐盖将反应罐置入微波消解系统,按所设条件进行消解。微波消解后,将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 盐酸(质量分数 37%),用超纯水定容,静置 30 min 后待测。采用相同的微波消解条件得到空白溶液。

1.3.2 ICP-MS/MS 分析 使用 MSIS 的双重模式用于氢化物和非氢化物元素的 ICP-MS/MS 测定(见图 1)。还原剂通过管线 1 进入 MSIS 雾化室,样品溶液分别经管线 2 和管线 3 进入 MSIS 雾化室,其中经管线 2 进入雾化室的样品溶液进行标准液体雾化,来自管线 3 的样品溶液与管线 5 的预还原剂经三通毛细管线圈混合均匀后进入 MSIS 雾化室,与来自管线 1 的还原剂发生氢化物反应,所形成的气态氢化物与常规液体雾化样品均由雾化气氩气引入 ICP-MS/MS 进行测定,所产生的废液经管线 4 排出。

分别配制 0,1,5,2,100 $\mu\text{g/L}$ 的 Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Sr 和 0,0.1,0.5,2,10 $\mu\text{g/L}$ 的 Ti、V、Co、As、Se、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb 系列混合标准溶

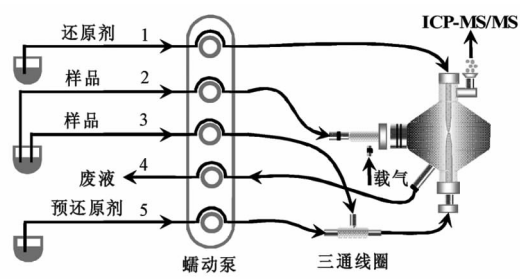


图1 用于双重模式的多模式样品导入系统 (MSIS)
Fig.1 Multimode sample introduction system (MSIS)
for dual mode

液,采用 ICP-MS/MS 分别对混合标准溶液、空白溶液和样品溶液进行测定,利用在线内标混合 T 型接头将 1 mg/L 的内标混合溶液,根据混合标准溶液中分析元素的相对信号强度所对应的浓度进行线性回归,建立校准曲线,根据校准曲线计算样品溶液中分析元素的含量。

2 结果与分析

2.1 MSIS 工作条件优化

氢化物元素 As、Se、Sn、Sb、Hg 以高氧化态稳定存在于海产品中,本试验在样品处理过程中使

用 5%(体积分数)的盐酸将高氧化态还原为低氧化态或基态原子,以满足氢化物反应发生条件,并选择在线加入 2%L-半胱氨酸/4%酒石酸为预还原剂,提高氢化物的发生效率并稳定分析信号强度。考察了预还原剂流速对氢化物元素信号强度的影响,从图 2a 可以看出,随着预还原剂流速的增大,分析元素的信号强度也逐渐增大,当预还原剂流速分别增大至 1.8,2.0,1.6,2.2,1.8 mL/min 时,As、Se、Sn、Sb、Hg 的信号强度最大,随后开始趋于平稳。为确保 5 个氢化物元素的信号强度最大,选择预还原剂流速为 2.2 mL/min。

图 2b 为还原剂(1.5%NaBH₄/0.5%NaOH)流速对氢化物元素 As、Se、Sn、Sb、Hg 信号强度的影响,可以看出,分析元素的信号强度随着还原剂流速的增大而增大,当还原剂的流速分别达到 0.6,0.5,0.5,0.4,0.4 mL/min 时,As、Se、Sn、Sb、Hg 的信号强度最大,随后 As、Se、Hg 的信号强度趋于平稳,而 Sn 和 Sb 的信号强度缓慢减小。本试验选择还原剂流速为 0.5 mL/min,以确保 5 个分析元素均具有较大的分析信号强度。

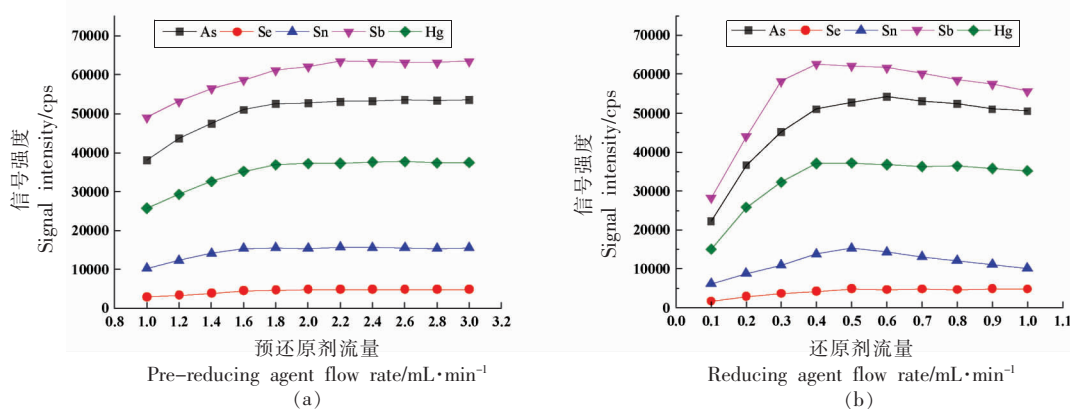


图2 MSIS 工作条件对氢化物元素信号强度的影响

Fig.2 Influence of MSIS working conditions on signal intensity of hydride-generation elements

2.2 质谱模式选择

O₂ 能与许多原子离子发生反应,可以通过氧原子转移形成氧化离子消除质谱干扰,是 CRC 中最常用反应气^[26-28]。⁵²Cr⁺主要受到来自 ⁴⁰Ar¹²C⁺、³⁵Cl¹⁶OH⁺的干扰,在 MS/MS 模式下,采用 O₂ 为反应气,干扰离子 ⁴⁰Ar¹²C⁺、³⁵Cl¹⁶OH⁺不与 O₂ 反应,虽然 ⁵²Cr⁺与 O₂ 的反应是吸热过程,但由于 ⁵²Cr⁺碰撞

能的贡献,当 ⁵²Cr⁺碰撞能远远大于 ⁵²Cr⁺与 O₂ 反应所需的能量时,所提供的额外能量会促进该吸热反应发生,从而通过检测质量转移产物离子 ⁵²Cr¹⁶O⁺消除 ⁴⁰Ar¹²C⁺、³⁵Cl¹⁶OH⁺的干扰(见图 3a)。⁵⁵Mn⁺、⁵⁶Fe⁺、⁵⁹Co⁺、⁹⁸Mo⁺、⁷⁵As⁺、⁷⁸Se⁺的质谱行为与 ⁵²Cr⁺相似,本试验采用 O₂ 质量转移法消除干扰。¹¹¹Cd⁺主要受到来自 ⁹⁵Mo¹⁶O⁺的干扰,在 O₂ 反应模

式下, $^{111}\text{Cd}^+$ 不与 O_2 反应, 而 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 与 O_2 的反应过程为放热过程, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 会生成 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$, 从而消

除对 $^{111}\text{Cd}^+$ 的干扰 (见图 3b), 因此, 对于 Cd 的测定, 本试验采用 O_2 原位质量法消除干扰。

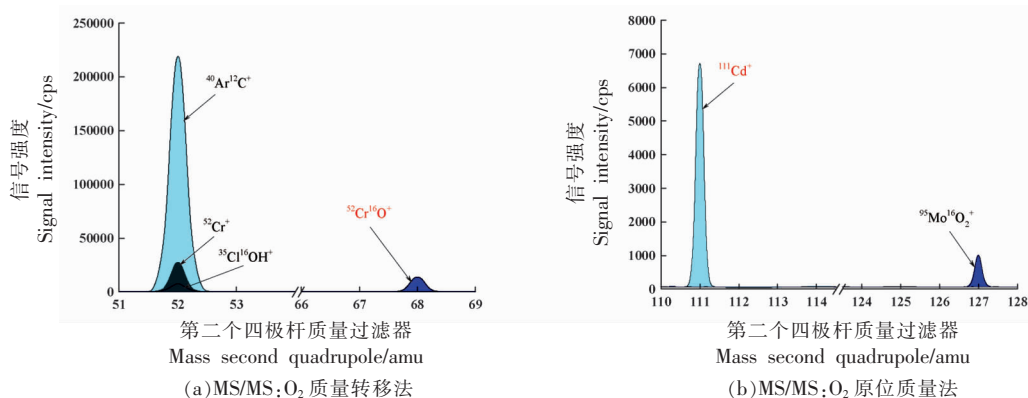


图 3 在 MS/MS 模式下利用 O_2 为反应气消除质谱干扰

Fig.3 Elimination of spectral interferences using O_2 as reaction gas in the MS/MS mode

NH_3 由于有孤电子对的存在, 更容易通过电荷转移反应消除干扰, 同时, NH_3 也能与许多原子离子反应, 通过缩合和缔合反应生成大量复杂的产物离子, 只要其中产物离子不受干扰且灵敏度满足分析要求, 便可用作检测离子^[29-31]。 $^{48}\text{Ti}^+$ 和 $^{51}\text{V}^+$ 与 O_2 反应为放热过程产生大量的氧化物离子, 然而由于二者的干扰离子 SO 也能与 O_2 反应, 所生成的 SO_2^+ 仍然干扰 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$ 的测定, 因此, 在 O_2 模式下无法消除 ^{48}Ti 和 ^{51}V 受到的质谱干扰。在 MS/MS 模式下采用 NH_3 为反应气, $^{48}\text{Ti}^+$ 与 NH_3 反应发生质量转移生成大量团簇离子, 同时, 包括 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 在内的部分干扰离子也与 NH_3 反应生成大量离子, 其中, $^{48}\text{Ti}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_6^+$ 灵敏度高且无干

扰, 通过选择 $^{48}\text{Ti}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_6^+$ 为检测离子, 利用 NH_3 质量转移法消除干扰。 $^{60}\text{Ni}^+$ 、 $^{63}\text{Cu}^+$ 、 $^{66}\text{Zn}^+$ 的质谱行为与 $^{48}\text{Ti}^+$ 相似, 本试验均采用 NH_3 质量转移法消除干扰。 $^{51}\text{V}^+$ 主要受到来自 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的干扰, 几乎不与 NH_3 反应, 而 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 能与 NH_3 发生高效电荷转移反应 ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+ + \text{NH}_3^+$)。因此, 本试验选择 $^{51}\text{V}^+$ 为检测离子, 通过 NH_3 电荷转移反应去除 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{51}\text{V}^+$ 的干扰。

同位素 ^{88}Sr 、 ^{208}Pb 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sn 和 ^{202}Hg 所受到的干扰轻微, 可忽略不计, 本试验选择单四极杆 (SQ, Q_1 仅作为离子导杆) 无气体模式进行测定。所有分析元素的质谱模式选择情况见表 1。

表 1 分析元素的质谱模式选择

Table 1 Selection of mass spectrometry mode for analytes

| 同位素 | 质谱模式 | $Q_1 \rightarrow Q_2$ | 检测离子 | 内标离子 | 同位素 | 质谱模式 | $Q_1 \rightarrow Q_2$ | 检测离子 | 内标离子 |
|------------------|------------------|-----------------------|---|---|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| ^{48}Ti | NH_3 反应 | 48→150 | $^{48}\text{Ti}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_6^+$ | $^{45}\text{Sc}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_5^+$ | ^{98}Mo | O_2 反应 | 98→130 | $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ | $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ |
| ^{51}V | NH_3 反应 | 51→51 | $^{51}\text{V}^+$ | $^{45}\text{Sc}^+$ | ^{88}Sr | SQ 无气体 | 88→88 | $^{88}\text{Sr}^+$ | $^{89}\text{Y}^+$ |
| ^{52}Cr | O_2 反应 | 52→68 | $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ | $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$ | ^{111}Cd | O_2 反应 | 111→111 | $^{111}\text{Cd}^+$ | $^{115}\text{In}^+$ |
| ^{55}Mn | O_2 反应 | 55→71 | $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$ | $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$ | ^{208}Pb | SQ 无气体 | 208→208 | $^{208}\text{Pb}^+$ | $^{209}\text{Bi}^+$ |
| ^{56}Fe | O_2 反应 | 56→72 | $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ | $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$ | ^{75}As | O_2 反应 | 75→91 | $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ | $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ |
| ^{59}Co | O_2 反应 | 59→75 | $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ | $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$ | ^{78}Se | O_2 反应 | 78→94 | $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ | $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ |
| ^{60}Ni | NH_3 反应 | 60→111 | $^{60}\text{Ni}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_3^+$ | $^{45}\text{Sc}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_5^+$ | ^{118}Sn | SQ 无气体 | 118→118 | $^{118}\text{Sn}^+$ | $^{115}\text{In}^+$ |
| ^{63}Cu | NH_3 反应 | 63→97 | $^{63}\text{Cu}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_2^+$ | $^{45}\text{Sc}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_5^+$ | ^{121}Sb | SQ 无气体 | 121→121 | $^{121}\text{Sb}^+$ | $^{115}\text{In}^+$ |
| ^{66}Zn | NH_3 反应 | 66→83 | $^{66}\text{Zn}(\text{}^{14}\text{NH}_3)^+$ | $^{45}\text{Sc}(\text{}^{14}\text{NH}_3)_5^+$ | ^{202}Hg | SQ 无气体 | 202→202 | $^{202}\text{Hg}^+$ | $^{209}\text{Bi}^+$ |

2.3 反应气流速的优化

在CRC中,优势产物离子取决于反应气密度,而反应气密度取决于反应气流速。为确保所有检测离子均具有高灵敏度,尤其是二次质量转移产物离子(MoO_2^+)是在一次质量转移的基础上再次反应,需要更高的反应气流速。考察了样品溶液中 $1\ \mu\text{g/L}$ 分析元素在不同反应气流速下产物离子归一化信号强度的变化。图4a为 O_2 流速对Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Cd、As、Se反应产物离子归一化信号强度的影响,可以看出,随 O_2 流速的增大,Cr、Mn、Fe、Co、Mo、As、Se反应产物离子的归一化信号强度呈现先增大后减小的变化,表明随着 O_2 流速的不断增大,产物离子逐渐增多,当 O_2 流速分别达到 $0.16, 0.18, 0.20, 0.15, 0.20, 0.20, 0.19\ \text{mL/min}$ 时,反应处于平衡,Cr、Mn、Fe、Co、Mo、As、Se反应产物离子的归一化信号强度最大,随后增加的 O_2 流速增大与产物离子的碰撞几率,导致产物离子的能量损失,从而表现为归一化信号强度开始减小。Cd通过原位质量转移消除干扰,其归一

化信号强度随 O_2 流速的增大而逐渐减小,当 O_2 流速达到 $0.20\ \text{mL/min}$ 时,干扰离子与 O_2 完全反应后, Cd^+ 的归一化信号强度趋于平稳,随后增加的 O_2 流速增大与 Cd^+ 的碰撞几率,从而表现为归一化信号强度开始减小。本试验选择 O_2 流速为 $0.20\ \text{mL/min}$,所有分析元素的产物离子均具有较大信号强度。

图4b为 NH_3/He 流速对Ti、V、Ni、Cu、Zn反应产物离子归一化信号强度的影响,随着 NH_3/He 流速的增大, $\text{Ti}^+, \text{Ni}^+, \text{Cu}^+, \text{Zn}^+$ 与反应形成团簇离子的数量逐渐增多,归一化信号强度逐渐增大,当 NH_3/He 流速分别达到 $2.8, 3.0, 2.8, 3.0\ \text{mL/min}$ 时,Ti、V、Ni、Cu、Zn反应产物离子的信号强度最大,随后开始下降。V通过电荷转移消除干扰,其归一化信号强度随 NH_3/He 流速的增大而逐渐减小,当 NH_3/He 流速达到 $2.6\ \text{mL/min}$ 后, V^+ 的归一化信号强度趋于平稳,表明V的干扰已经彻底消除。本试验选择 NH_3/He 流速为 $3.0\ \text{mL/min}$,Ti、V、Ni、Cu、Zn的产物离子均具有较大信号强度。

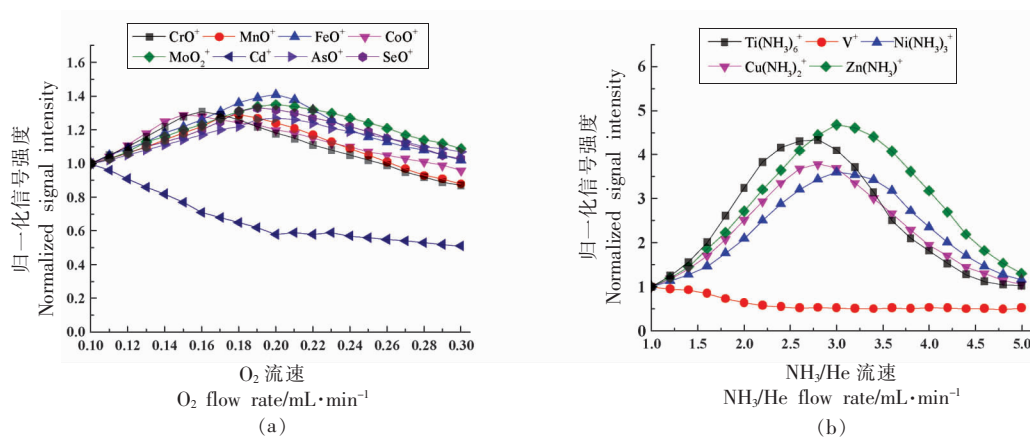


图4 反应气流速对反应产物离子信号强度的影响

Fig.4 Influence of reaction gas flow rate on signal intensity of reaction product ions

2.4 方法分析性能评价

采用所建立的方法分析系列混合标准溶液,以分析元素的相对信号强度所对应的标准溶液浓度进行线性回归,得到各元素的校准曲线。分别采用本法的双重模式和标准雾化模式(不启用氢化物发生模式)连续测定空白溶液10次,以3倍标准偏差对应的浓度为各元素仪器的检出限(LOD)。由表2可以看出,所有分析元素的线性相

关系数 ≥ 0.9996 ,具有良好的线性关系。本方法得到各元素的LOD为 $0.02\sim 1.61\ \text{ng/L}$,与标准雾化模式相比较,非氢化物元素的LOD基本一致,而氢化物元素的LOD均降低了1个数量级左右。

为评价方法的准确性和可靠性,对国家标准参考物质扇贝(GBW10024)重复测定6次,并进行样品加标回收试验,结果见表3。采用本方法的测定值与标准参考物质的认证值基本一致,加标回

收率在 94.0%~108% 之间, 相对标准偏差(RSD)为 2.1%~7.1%, 表明方法分析结果准确可靠, 且精密

度良好。

表 2 分析方法的线性关系与 LOD

Table 2 Linearity and limit of detection (LOD) of analytical methods

| 元素 | 线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 相关系数 (<i>r</i>) | LOD/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ | | 元素 | 线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 相关系数 (<i>r</i>) | LOD/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ | |
|----|--|----------------------|------------------------------------|------|----|--|----------------------|------------------------------------|------|
| | | | 本法 | 标准雾化 | | | | 本法 | 标准雾化 |
| Ti | 0~10.0 | 0.9996 | 0.60 | 0.63 | Mo | 0~100 | 1.0000 | 0.23 | 0.31 |
| V | 0~10.0 | 1.0000 | 0.06 | 0.07 | Sr | 0~100 | 0.9997 | 0.02 | 0.02 |
| Cr | 0~100 | 1.0000 | 0.56 | 0.60 | Cd | 0~10.0 | 0.9998 | 0.30 | 0.26 |
| Mn | 0~100 | 0.9999 | 0.13 | 0.12 | Pb | 0~10.0 | 1.0000 | 0.35 | 0.43 |
| Fe | 0~100 | 0.9999 | 0.37 | 0.40 | As | 0~10.0 | 0.9999 | 0.09 | 1.02 |
| Co | 0~10.0 | 0.9999 | 0.10 | 0.09 | Se | 0~10.0 | 0.9999 | 0.21 | 2.25 |
| Ni | 0~100 | 0.9997 | 0.22 | 0.25 | Sn | 0~10.0 | 0.9999 | 0.13 | 1.62 |
| Cu | 0~100 | 1.0000 | 0.45 | 0.49 | Sb | 0~10.0 | 1.0000 | 0.08 | 0.93 |
| Zn | 0~100 | 0.9998 | 1.61 | 1.72 | Hg | 0~10.0 | 0.9998 | 0.06 | 0.75 |

表 3 标准参考物质扇贝(GBW10024)的分析结果(*n*=6)

Table 3 Analytical results of standard reference material scallop (GBW10024, *n*=6)

| 元素 | 认证值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | RSD/% | 加标值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 加标测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 回收率/% |
|----|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|--|-------|
| Ti | 6 | 5.83 ± 0.12 | 2.1 | 5.00 | 10.6 ± 0.41 | 95.4 |
| V | 0.36 ± 0.10 | 0.39 ± 0.02 | 5.1 | 0.50 | 0.91 ± 0.03 | 104 |
| Cr | 0.28 ± 0.07 | 0.31 ± 0.01 | 3.2 | 0.50 | 0.79 ± 0.02 | 96.0 |
| Mn | 19.2 ± 1.2 | 18.6 ± 0.64 | 3.4 | 20.00 | 38.3 ± 1.05 | 98.5 |
| Fe | 41 ± 5 | 43.5 ± 2.09 | 4.8 | 50.00 | 94.1 ± 3.70 | 101 |
| Co | 0.047 ± 0.006 | 0.051 ± 0.002 | 3.9 | 0.05 | 0.102 ± 0.003 | 102 |
| Ni | 0.29 ± 0.08 | 0.33 ± 0.01 | 3.0 | 0.50 | 0.81 ± 0.02 | 96.0 |
| Cu | 1.34 ± 0.18 | 1.40 ± 0.06 | 4.3 | 5.00 | 6.27 ± 0.25 | 97.4 |
| Zn | 75 ± 3 | 76.8 ± 2.21 | 2.9 | 50.00 | 128 ± 4.19 | 102 |
| Mo | 0.066 ± 0.016 | 0.071 ± 0.002 | 2.8 | 0.05 | 0.12 ± 0.04 | 108 |
| Sr | 6.5 ± 0.4 | 6.52 ± 0.27 | 4.1 | 5.0 | 11.4 ± 0.35 | 97.6 |
| Cd | 1.06 ± 0.1 | 1.09 ± 0.04 | 3.7 | 5.00 | 6.01 ± 0.27 | 98.4 |
| Pb | 0.12 | 0.13 ± 0.006 | 4.6 | 0.50 | 0.60 ± 0.03 | 94.0 |
| As | 3.6 ± 0.6 | 3.88 ± 0.12 | 3.1 | 5.0 | 9.05 ± 0.29 | 103 |
| Se | 1.5 ± 0.3 | 1.64 ± 0.05 | 3.0 | 5.00 | 6.38 ± 0.40 | 94.8 |
| Sn | 0.13 | 0.12 ± 0.005 | 4.2 | 0.50 | 0.61 ± 0.03 | 96.0 |
| Sb | 0.014 | 0.014 ± 0.001 | 7.1 | 0.05 | 0.067 ± 0.004 | 106 |
| Hg | 0.04 ± 0.007 | 0.043 ± 0.002 | 4.7 | 0.05 | 0.092 ± 0.003 | 104 |

2.5 样品分析

采用本法分别对产自广东的带鱼、海螺、对虾、毛蚶进行测定, 每个样品重复测定 6 次, 结果见表 4。4 种海产品中, 海螺中的 Ti、Cu、Zn、Mo、Sr、Cd、Pb、As 含量最高, 毛蚶中的 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Se、Sb 含量最高, 带鱼和对虾中 18 种微量元素

的含量处于较低水平。对照《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)^[32], 海螺和毛蚶中的重金属元素 Cd 和 Pb 超标, 对照《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》(NYT5073-2006)^[33], 海螺中的 Cu、Cd、Pb 超标, 毛蚶中的 Cd 和 Pb 超标, 因此, 需重点关注海产品中重金属超标对人体所带来的健康风险。

表4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of samples

| 元素 | 带鱼/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 海螺/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 对虾/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 毛蚶/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 元素 | 带鱼/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 海螺/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 对虾/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 毛蚶/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Ti | 6.44 ± 0.23 | 12.2 ± 0.36 | 3.17 ± 0.13 | 5.83 ± 0.17 | Mo | 0.10 ± 0.004 | 0.34 ± 0.02 | 0.08 ± 0.003 | 0.15 ± 0.01 |
| V | 0.37 ± 0.01 | 0.62 ± 0.02 | 0.27 ± 0.01 | 2.61 ± 0.05 | Sr | 9.73 ± 0.35 | 16.7 ± 0.50 | 8.05 ± 0.26 | 5.04 ± 0.17 |
| Cr | 0.51 ± 0.02 | 1.02 ± 0.04 | 0.70 ± 0.03 | 3.13 ± 0.04 | Cd | 0.31 ± 0.02 | 6.55 ± 0.14 | 0.23 ± 0.01 | 0.76 ± 0.03 |
| Mn | 10.6 ± 0.38 | 20.5 ± 0.76 | 2.91 ± 0.10 | 38.7 ± 1.01 | Pb | 0.28 ± 0.01 | 2.19 ± 0.07 | 0.15 ± 0.01 | 0.84 ± 0.04 |
| Fe | 153 ± 4.73 | 188 ± 6.92 | 43.0 ± 1.63 | 1050 ± 36.8 | As | 1.53 ± 0.05 | 4.51 ± 0.18 | 2.33 ± 0.07 | 1.28 ± 0.05 |
| Co | 1.19 ± 0.04 | 0.27 ± 0.01 | 0.18 ± 0.01 | 1.27 ± 0.04 | Se | 5.64 ± 0.18 | 9.23 ± 0.30 | 2.85 ± 0.63 | 10.2 ± 0.45 |
| Ni | 2.75 ± 0.05 | 0.93 ± 0.03 | 0.26 ± 0.01 | 3.92 ± 0.13 | Sn | 0.20 ± 0.01 | 0.13 ± 0.01 | 0.11 ± 0.01 | 0.16 ± 0.01 |
| Cu | 2.92 ± 0.06 | 411 ± 10.5 | 19.7 ± 0.08 | 6.34 ± 0.19 | Sb | 1.06 ± 0.05 | 1.40 ± 0.05 | 2.81 ± 0.08 | 3.36 ± 0.10 |
| Zn | 50.9 ± 1.97 | 103 ± 3.62 | 40.5 ± 1.66 | 80.6 ± 2.37 | Hg | 0.32 ± 0.01 | 0.07 ± 0.002 | 0.53 ± 0.02 | 0.03 ± 0.001 |

3 结论

本研究将 MSIS 与 ICP-MS/MS 相结合, 利用 MSIS 的双重模式建立了海产品中氢化物元素 As、Se、Sn、Sb、Hg 和非氢化物元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Sr、Cd、Pb 的同时测定。所建立的分析方法灵敏度高, 线性关系好, 结果准确可靠, LOD 为 0.02~1.61 ng/L, 其中氢化物元素的 LOD 较标准雾化模式降低了 1 个数量级左右。方法无需更换不同的进样系统, 提高了分析效率, 降低了分析成本, 适合大批量海产品中氢化物元素和非氢化物元素的高通量检测分析。虽然通过食用海产品能获取能量和优质蛋白质, 但仍需重点关注重金属超标对人体所带来的健康风险。

参 考 文 献

- [1] ADEYEYE E I. Determination of the chemical composition of the nutritionally valuable parts of male and female common West African fresh water crab *Sudananautes africanus africanus* [J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2002, 53(3): 189-196.
- [2] LUNK E D. Health benefits of seafood; Is it just the fatty acids?[J]. Food Chemistry, 2013, 140(3): 413-420.
- [3] 李秀霞, 刘孝芳, 刘宏影, 等. 超声波辅助冷冻与低温速冻对海鲈鱼冰晶形态及冻藏期间鱼肉肌原纤维蛋白结构的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(10): 169-176.
LI X X, LIU X F, LIU H Y, et al. Effects of ul-
- trasound-assisted freezing and cryogenic quick freezing on ice crystal morphology and myofibrin structure of sea bass (*Lateolabrax japonicus*) during frozen storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 169-176.
- [4] ROHEIM C A, BUSH S R, ASCHE F, et al. Evolution and future of the sustainable seafood market [J]. Nature Sustainability, 2018, 1: 392-398.
- [5] LARSEN R, EILERTSEN K E, ELVEVOLL E O. Health benefits of marine foods and ingredients[J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(5): 508-518.
- [6] HAMED I, OZOGUL F, OZOGUL Y, et al. Marine bioactive compounds and their health benefits: A review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(4): 446-465.
- [7] 翟明丽, 赵艳芳, 翟毓秀, 等. 青岛近海主要海捕水产品中金属元素与石油烃含量分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 1997-2002.
ZHAI M L, ZHAO Y F, ZHAI Y X, et al. Determination and analysis of elements and petroleum hydrocarbon in seafood caught from Qingdao coastal waters[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(5): 1997-2002.
- [8] FERRARIS F, IACOPONI F, RAGGI A, et al. Essential and toxic elements in sustainable and underutilized seafood species and derived semi-industrial ready-to-eat products[J]. Food and Chemical Toxicology, 2021, 154: 112331.
- [9] 王婷婷, 吴彦超, 李惠静. 海产品中重金属脱除的研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(19): 266-272.
WANG T T, WU Y C, LI H J. Progress in heavy metal removal from seafood[J]. Food Science, 2018,

- 39(19): 266–272.
- [10] HIGHT S C, CHENG J. Determination of total mercury in seafood by cold vapor-atomic absorption spectroscopy (CVAAS) after microwave decomposition[J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(3): 557–570.
- [11] DETCHEVA A, GROBECKER K H. Determination of Hg, Cd, Mn, Pb and Sn in seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(4): 454–459.
- [12] VOLZHENIN A V, PETROVA N I, ROMANOVA T E, et al. Direct determination of cadmium, lead, and zinc in mussels by two-stage probe atomization (TPA) graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)[J]. *Analytical Letters*, 2021, 54(14): 2293–2303.
- [13] XIONG C, HU B. Online YPA4 resin microcolumn separation/preconcentration coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for the speciation analysis of mercury in seafood[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(25): 10129–10134.
- [14] LI Y, HU B. Sequential cloud point extraction for the speciation of mercury in seafood by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(10): 1153–1160.
- [15] HAMILTON M A, RODE P W, MERCHANT M E, et al. Determination and comparison of heavy metals in selected seafood, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in Southwest Louisiana [J]. *Microchemical Journal*, 2008, 88(1): 52–55.
- [16] 蒋冰雪, 张晓梅, 何晓霞, 等. 商品海参溯源分析技术研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(13): 309–318.
- JIANG B X, ZHANG X M, HE X X, et al. Recent advances in analytical techniques for the traceability of commercial sea cucumber[J]. *Food Science*, 2021, 42(13): 309–318.
- [17] ALVES R N, MAULVAULT A L, BARBOSA V L, et al. Oral bioaccessibility of toxic and essential elements in raw and cooked commercial seafood species available in European markets[J]. *Food Chemistry*, 2018, 267: 15–27.
- [18] 夏梦, 王雪婷, 徐文科, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定海产品中 19 种矿物元素[J]. *肉类研究*, 2017, 31(1): 37–41.
- XIA M, WANG X T, XU W K, et al. Simultaneous determination of 19 mineral elements in seafood by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Meat Research*, 2017, 31(1): 37–41.
- [19] LE D V, PHAN T L, TRAN Q H. Validation of an analytical method for the determination of inorganic, organic, and total arsenic in fish sauce based on hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. *International Food Research Journal*, 2021, 28(6): 1164–1170.
- [20] MUSIL S, PETURSAOTTIR A H, RAAB A, et al. Speciation without chromatography using selective hydride generation: Inorganic arsenic in rice and samples of marine origin [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(2): 993–999.
- [21] PETURSDOTTIR A H, FRIEDRICH N, MUSIL S, et al. Hydride generation ICP-MS as a simple method for determination of inorganic arsenic in rice for routine biomonitoring [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(14): 5392–5396.
- [22] 张萍, 刘宏伟. 基于 ICP-MS/MS 技术测定食用植物油中 22 种微量元素[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(12): 250–257.
- ZHANG P, LIU H W. Determination of 22 kinds of trace elements in edible vegetable oil using ICP-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(12): 250–257.
- [23] SCHMIDT L, LANGERO J A, NOVO D L R, et al. A feasible method for As speciation in several types of seafood by LC-ICP-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2018, 255: 340–347.
- [24] MACHADO R C, AMARAL C D B, SCHIAVO D, et al. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 130: 271–275.
- [25] PROCH J, NIEDZIELSKI P. In-spray chamber hydride generation by multi-mode sample introduction system (MSIS) as an interface in the hyphenated system of high performance liquid chromatography and inductivity coupled plasma optical emission spectrometry (HPLC/HG-ICP-OES) in arsenic species

- determination[J]. *Talanta*, 2020, 208: 120395.
- [26] PINHEIRO F C, AMARAL C D B, SCHIAVO D, et al. Determination of arsenic in fruit juices using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10: 992-998.
- [27] BALCAEN L, WOODS G, RESANO M, et al. Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(1): 33-39.
- [28] AMARAL C D B, AMAIS R S, FIALHO L L, et al. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(3): 1215-1220.
- [29] WALKNER C, GRATZER R, MEISEL T, et al. Multi-element analysis of crude oils using ICP-QQQ-MS[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 103: 22-30.
- [30] XING S, ZHANG W, QIAO J, et al. Determination of ultra-low level plutonium isotopes (^{239}Pu , ^{240}Pu) in environmental samples with high uranium [J]. *Talanta*, 2018, 187: 357-364.
- [31] BALCAEN L, BOLEA-FERNANDEZ E, RESANO M, et al. Accurate determination of ultra-trace levels of Ti in blood serum using ICP-MS/MS[J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 809: 1-8.
- [32] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 2-5. National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Maximum levels of contaminants in food: GB 2762-2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017: 2-5.
- [33] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准 无公害食品水产品中有毒有害物质限量: NY5073-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-2. Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. People's Republic of China agriculture profession standard Maximum levels of toxic and harmful substances in pollution-free food and aquatic products: NY5073-2006[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2016: 1-2.

Simultaneous Determination of Hydride-generation and Non-hydride-generation Elements in Seafood Using Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry

Li Aiyang¹, Cao Longbo¹, Yang Wenjun¹, Huang Jianhua^{2*}

¹College of Chemical and Environmental Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, Hunan

²Institute of Chinese Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410013)

Abstract A new strategy for the simultaneous determination of hydride-generation and non-hydride-generation elements in seafood by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was proposed based on a multimode sample introduction system (MSIS). After the seafood was digested by the microwave digestion system, the hydride-generation elements As, Se, Sn, Sb, Hg and the non-hydride-generation elements Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sr, Cd, and Pb in the digestion solution were simultaneously determined by ICP-MS/MS in the dual mode of MSIS. O₂ and NH₃/He were added to the collision/reaction cell as reaction gases, mass shift, on-mass and charge transfer method were used to eliminate the spectral interference, and the internal standard element with the same mass spectral behavior as the analyte was selected to correct the matrix effect. The accuracy and reliability of the analytical method was assessed by the analysis of the standard reference material GBW10024 (scallop). The results showed that the analytes achieved excellent linearity with correlation coefficients $R \geq 0.9996$, the limit of detection (LOD) was 0.02-1.61 ng/L, the spike recovery was 94.0%-108%, and the relative standard deviation (RSD) was 2.1%-7.1%. The method has the advantages of simple and rapid operation, high sensitivity, good accuracy and precision, and can be used for high-throughput detection of hydride-generation and non-hydride-generation elements in seafood.

Keywords inductively coupled plasma tandem mass spectrometry; seafood; multimode sample introduction system; hydride-generation elements; non-hydride-generation elements