

毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用测定 海藻中铅形态化合物

李景喜¹ 孙承君¹ 郑立^{*1,2} 蒋凤华¹ 尹晓斐¹ 陈军辉¹ 王小如¹

¹(国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心,青岛 266061)

²(青岛海洋科学与技术国家实验室,海洋生态与环境科学功能实验室,青岛 266071)

摘要 建立了毛细管电泳(CE)与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术测定铅离子(Pb(II)、三甲基铅(TML)和三乙基铅(TEL)3种不同形态铅化合物的方法,以及海藻中不同形态铅化合物的提取技术,实现了海藻中3种铅形态化合物的定性定量分析。结果表明:以70 mmol/L H₃BO₃-17.5 mmol/L Na₂B₄O₇(pH 8.90)为缓冲溶液,在最佳CE-ICP-MS条件下3种铅化合物20 min内可实现有效分离,重现性较好,迁移时间RSD<4%,峰面积的RSD<5%;在10~200 μg/L范围内3种铅化合物线性较好,相关系数大于0.90;Pb(II)、TML和TEL的CE-ICP-MS检出限(3S/N,以Pb计)分别为0.091,0.023和0.030 μg/L;采用分步提取海藻中Pb元素,提取率高达80%以上,以藻体为基底Pb(II)、TML和TEL回收率分别为103.6%,95.7%和90.6%;通过检测紫菜和海带中铅含量,结果显示藻体内Pb主要以Pb(II)形式存在。本方法具有简单、高效、样品消耗量少等优点,可为海藻及其它海产品的质量控制在提供技术支撑。

关键词 铅形态分析;毛细管电泳;电感耦合等离子体质谱;铅;藻类

1 引言

铅元素分布广泛,能够在生物体内蓄积且排除缓慢,生物半衰期长,是具有高毒性的重金属环境污染物^[1,2];长期摄入微量铅化合物,会对神经系统、消化系统、生殖系统和造血系统等多个系统造成损伤,具有一定致突变效应和致癌性。随着工业的快速发展,汽车尾气的排放、煤的燃烧、涂料、电池和工业“三废”的排放都是环境中重要的铅来源^[3],尽管目前含铅汽油、焊料和涂料的使用越来越少,但铅化合物具有高稳定性,可在环境中滞留很长时间,且不易降解。近年发现,重金属元素的毒性取决于其化学形态^[4],通常有机铅化合物的毒性大于无机铅化合物^[5],研究表明,四乙基铅和三乙基铅对人体的毒性最强,其毒性是无机铅的10~100倍^[6]。然而,藻类是海洋中的初级生产者,作为自养生物需从环境中吸取足够的无机盐,来进行同化作用^[7],当藻类从海洋环境中吸收铅,会在体内积累,不易代谢与降解。海洋中多种鱼和贝类以藻类为食,通过食物链的逐级浓缩,最终将重金属铅传递进入人体,对人类健康构成一种潜在的危险。因此,建立一种能够快速、准确地检测海藻和其它生物样品中有机铅和无机铅的方法尤为必要。

目前,根据形态分析的特点及试样的复杂性,许多研究者已尝试将离子色谱(IC)、高效液相色谱(HPLC)等现代分离技术,与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)或原子荧光光谱(AFS)^[8~12]等元素选择性检测仪器结合来测定金属元素化合物的不同形态^[13~16],但大部分联用技术都存在分析时间长、操作复杂、灵敏度或准确性低等问题^[17]。与之相比,毛细管电泳(CE)则具有消耗样品少、分析速度快、高分离效率等优点^[18],而ICP-MS在元素检测方面具有灵敏度高、元素选择性高、干扰小等优点,两者联用可成为一种强有力的元素形态分析工具^[19~21],自1995年Olesik等^[22]首次发表了CE-ICP-MS联用技术的报道以来,此联用技术逐渐得到广泛关注及应用^[19,23]。

本研究通过优化流动相、分离电压及样品处理等条件,建立了CE-ICP-MS联用技术测定海藻中重金属铅不同形态分析方法,此方法准确、可靠,不同铅形态化合物能有效分离,可为海产品安全评价和质

量控制提供技术支撑。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CEi-SP20 毛细管电泳仪(中国 Reeko 公司); Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, 美国 Agilent 公司); 未涂层熔融石英毛细管(85 cm, 内径 75 μm , 外径 365 μm , 永年县锐沣色谱器件有限公司); MARS 密闭微波消解仪(美国 CEM 公司); TTL-DC 氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司); FE20 实验室 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司, 上海); Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Milipore 公司); 真空冷冻干燥机(美国 Labconco 公司); AL104 型电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)。

PbCl₂(美国 Strem Chemicals 公司); 氯化三甲基铅(TML)和氯化三乙基铅(TEL)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 硼砂(分析纯, 天津市天河化学试剂厂); 硼酸(分析纯, 上海亨达精细化工有限公司); NaOH(分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司); CTAB(美国 Sigma 公司); EDTA(华盛化工试剂公司); 甲醇(色谱纯, 上海化学试剂有限公司); 浓 HNO₃、H₂O₂(优级纯, 德国 Merck 公司); 液氩(纯度 99.999%); 10 mg/L Li, Co, Y, Tl 和 Ce 的调谐溶液(美国 Agilent 公司); 实验用水均为 Milli-Q 超纯水(18.2 M Ω ·cm)等。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理 采集新鲜海藻样品(如紫菜和海带等), 洗净泥沙, 取其可食部分作为样品, -20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻过夜后, 冷冻干燥, 再用粉碎机粉碎并过 80 目筛, 密封保存备用。(1)微波消解预处理 准确称取约 0.2000 g 干燥样品于 100 mL 消解罐中, 依次加入 6 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂, 密封, 常温下预消解约 30 min, 放气, 然后按表 1 消解程序进行微波消解, 消解完全冷却后, 用超纯水定重至 25.0 g, 利用 ICP-MS 测定样品中重金属铅的含量。(2)不同铅形态提取 有机铅: 首先准确称量 0.5000 g 样品于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 10 mL 50% 甲醇溶液, 插上球形冷凝管, 接上冷凝水管, 进行微波辅助萃取, 在搅拌转速为 300 r/min、温度为 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 、功率为 400 W 下, 每次加热 5 min, 加热 3 次, 每次间隔 2 min, 冷却至室温, 收集提取液, 然后用 0.22 μm 聚丙烯微孔滤膜过滤分离, 重复上述提取步骤一次, 收集两次过滤液得到有机铅提取液。无机铅: 将以上剩余的残留物用 10 mL 0.5 mol/mL 乙酸微波辅助萃取, 搅拌转速为 300 r/min、温度为 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 、功率为 400 W 下, 每次加热 5 min, 加热 3 次, 每次间隔 2 min; 冷却室温, 提取液用 0.22 μm 聚丙烯微孔滤膜过滤, 重复上述提取步骤一次, 收集两次过滤液得到无机铅提取液。将两种萃取液混合到一起, 氮吹至近干, 用少量运行缓冲稀释, 待测, 取 20 μL 样品, 加入适量 EDTA 螯合 10 min, 最后稀释至 400 μL , 进行 CE-ICP-MS 检测。

2.2.2 测定条件 (1) ICP-MS 条件 射频功率 1350 W; 采样锥为铂锥; 采样深度 6.5 mm; 等离子体气流速 15.0 L/min; 载气流速 1.2 L/min; 辅助气流速 1.0 L/min; 雾化室温度 2.0 $^{\circ}\text{C}$; 积分时间 1.0 s。(2) CE 条件 分离电压 -13 kV; 毛细管柱(未涂层熔融石英毛细管) 85 cm \times 75 μm i. d.; 缓冲溶液 70 mmol/L H₃BO₃-17.5 mmol/L Na₂B₄O₇(pH 8.90); 电动

进样时间为 12 s; 泵速 100 $\mu\text{L}/\text{min}$; 分离时间 20 min。每次测试前, 分别用超纯水、1 mol/L NaOH、0.1 mol/L NaOH、运行缓冲溶液冲洗毛细管 15 min, 每两次进样之间, 分别用超纯水与运行缓冲溶液冲洗毛细管 2 min。所有溶液进样之前, 均需用 0.45 μm 滤膜过滤。

2.2.3 标准溶液配置 分别用超纯水将 3 种铅的标准储备溶液逐级稀释, 分别配制成浓度为 10, 20, 50, 100 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液系列, 超纯水作为标准空白。采用等离子体色谱软件计算各色谱峰的积分面积并绘制校准曲线。

表 1 微波消解程序

Table 1 Working parameters of microwave digestion

步骤 Step	功率 Power (W)	温度 Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	升温时间 Ramp time (min)	保持时间 Hold time (min)
1	1500	100	3	3
2	1500	150	7	3
3	1500	170	5	3
4	1500	190	5	10

3 结果与讨论

3.1 CE 条件的优化

3.1.1 分离电压与泵速的优化 考察了分离电压(-10 ~ -15 kV)对 3 种形态铅化合物的分离效果,实验结果表明,负电压较高时有利于提高雾化效率、缩短迁移时间,但负电压过高会增加毛细管的电场强度,产生大量的焦耳热,使分离峰逐渐变宽。综合考虑重现性、分离度和峰型,选择-13 kV 作为分离电压。同时,考察了 CE 泵速对分离效果的影响,结果表明,适当增大泵速有利于缩短迁移时间,提高灵敏度,但泵速增大到一定程度后,各种铅化合物会出现拖尾,重现性变差。最终选择泵速为 40 $\mu\text{L}/\text{min}$, Pb(II)、TML 和 TEL 的分离效果较好。另外,此泵速下通过三通接口实现了 CE 与 ICP-MS 的高效连接(图 1),通过负极支管泵入 5% 甲醇溶液,大大提高 ICP-MS 的进样量和雾化效率,克服了 CE 进样量低的缺陷。

3.1.2 缓冲液 pH 值的优化 实验考察了 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲溶液 pH 值在 8.60 ~ 9.10 范围内对 3 种形态铅化合物分离效果的影响,随着缓冲溶液 pH 值的改变,各峰的分离度、迁移时间、峰形、灵敏度均会发生变化(图 2)。当 $\text{pH} > 9.10$ 时, Pb(II)、TML 与 TEL 虽能分离,但 TML 与 TEL 的分离效果较差;

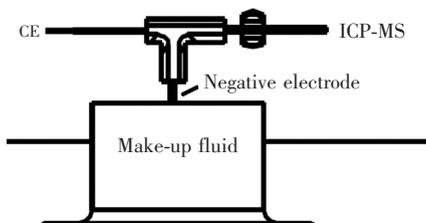


图 1 毛细管电流与电感耦合等离子体质谱仪接口

Fig. 1 Interface of capillary electrophoresis (CE) and inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS)

当 $\text{pH} < 9.00$ 时, Pb(II)、TML 与 TEL 可以实现基线分离;当 $\text{pH} = 8.90$ 时, Pb(II)、TML 与 TEL 的分离效果、迁移时间、灵敏度均较理想;当 $\text{pH} < 8.90$ 时, Pb(II)、TML 与 TEL 均能完全分离,但各峰迁移时间延长,随 pH 值减小, TML 与 TEL 迁移时间显著延长,综合考虑分离度和迁移时间,选择最佳 $\text{pH} = 8.90$ 。

3.2 方法学考察

3.2.1 稳定性分析 在最佳 CE-ICP-MS 条件下,考察了方法的重现性,重复测定 3 次 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 铅形态化合物标准溶液。3 种形态铅化合物迁移时间的 $\text{RSD} < 4\%$, 峰面积的 $\text{RSD} < 5\%$ (图 3), 表明方法的稳定性和重现性较好。

3.2.2 铅形态标准曲线及检出限 最佳 CE-ICP-MS 条件下,测定(10, 20, 50, 100 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$)的铅混合标准溶液(表 2 和图 4),在 10 ~ 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围内,3 种形态铅化合物的信号强度(峰面积)与浓度之间的线性相关系数均大于 0.90;在连续进样模式下, Pb(II)、TML 和 TEL 的 CE-ICP-MS 仪器检出限($3S/N$)以铅计分别为 0.091, 0.023 和 0.030 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

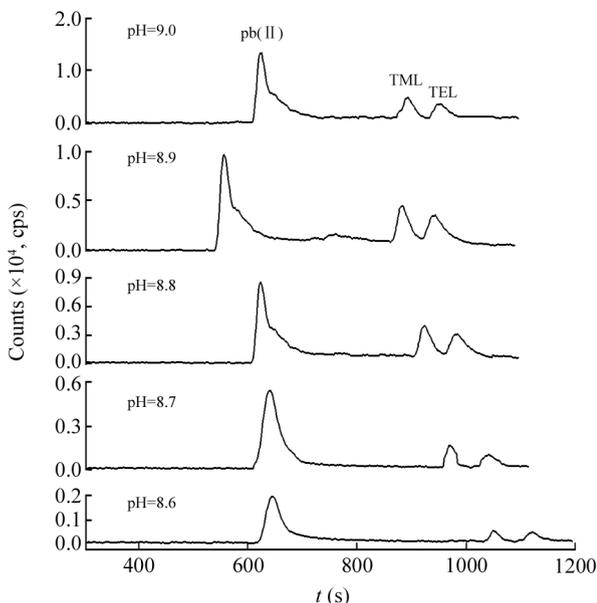


图 2 pH 值对 3 种形态铅化合物 Pb(II), TML 和 TEL 迁移时间的影响

Fig. 2 Effect of pH on migration time of Pb(II), trimethyl lead (TML) and triethyl lead (TEL)

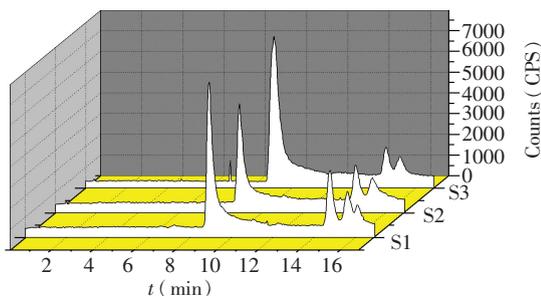


图 3 不同铅形态化合物分离稳定性

Fig. 3 Separation stability of different lead species

表 2 线性关系及检出限

Table 2 Linear relationship and detection limits

化合物 Compounds	线性方程 Linear equation ^a	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 Linearity range ($\mu\text{g/L}$)	检出限 Detection limit ^b ($\mu\text{g/L}$)
Pb(II)	$y = 1.10 \times 10^4 x + 1582.6$	0.9210	10 ~ 200	0.091
TML	$y = 2.87 \times 10^3 x + 2622.6$	0.9931	10 ~ 200	0.023
TEL	$y = 2.84 \times 10^3 x + 6328.2$	0.9948	10 ~ 200	0.030

a: x , $\mu\text{g/L}$; y , counts per second; b: Detection limit in Pb.

3.2.3 海藻中铅提取率 为了考察提取方法的可靠性,研究中选取海带、海苔和紫菜样品(干样),采用微波消解和分步提取(合并提取液)法处理样品,利用 ICP-MS 测定样品中分步提取铅化合物含量和微波消解后铅含量,结果表明,使用分步提取法提取铅化合物,提取率较高(表 3)。

表 3 海藻样品消解和提取总量比较

Table 3 Comparison of the total amount of algae sample digestion and extraction

样品 Samples	Pb 消解 Pb Digestion ($\mu\text{g/g}$)	Pb 提取 Pb Extraction ($\mu\text{g/g}$)	提取率 Extraction ratio (%)
海带 Kelp	2.64	2.21	83.7
海苔 Seaweed	5.12	4.86	94.9
紫菜 Laver	6.83	5.52	80.8

同时利用海带样品为基底,分别加入 $4 \mu\text{g/L}$ 3 种铅形态化合物,提取后测定铅形态化合物,结果表明(表 4):在海带藻类基质环境下铅形态化合物提取率较高,Pb(II),TML 和 TEL 回收率分别为 103.6%, 95.7% 和 90.6%。

3.3 海藻中铅化合物测定

分别选择紫菜和海带 2 种海藻,利用加标回收方法,定性定量分析了海藻中铅形态化合物的存在形式和含量,将所得的铅化合物积分计算。

从图 5 和图 6 可见,紫菜和海带样品中铅化合物主要以 Pb(II)形态存在,浓度分别约为 $3.0 \mu\text{g/g}$ (以 Pb 计,紫菜干重)和 $2.5 \mu\text{g/g}$ (以 Pb 计,海带干重),基本不含有有机铅形态 TML 和 TEL,进一步证明了藻类细胞壁上含有大量与无机铅 Pb(II)结合的官能团,可与无机铅 Pb(II)充分接触,造成 Pb^{2+} 络合吸收^[24];而有机铅大部分来源于环境中的尾气的排放和一些有机铅的脱烷基作用,然而海藻对其富集和机体内 Pb(II)转化甚少,实验说明藻类更容易积累无机铅化合物,可利用大型海藻进行海洋环境中 Pb(II)污染的净化修复。

4 结论

建立了 CE-ICP-MS 联用技术同时测定 3 种形态铅化合物 Pb(II), TML 和 TEL 的方法,样品消耗量少,3 种形态的铅化合物能够较好分离,重现性较好,且灵敏度高,采用 ICP-MS 检测器实现了较少进样量中 Pb 的测定;采用分步法提取海藻中铅形态化合物,方法简单、高效,回收率较好。在紫菜和海带样品中均只检测到无机铅 Pb(II),未检测到 TML 和 TEL。本方法通过优化分步提取前处理方法,采用 CE-ICP-MS 联用技术,实现了海藻中铅形态的定性定量分析,为海产品安全评价和质量控制提供了一种实用方法。

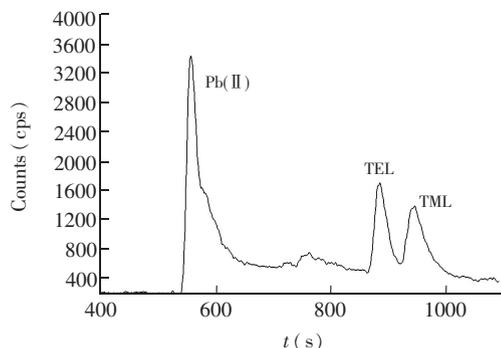
图 4 $100 \mu\text{g/L}$ Pb(II)、TML 和 TEL 标准混合液的 CE-ICP-MS 电泳图Fig. 4 CE-ICP-MS electrophoretogram of Pb(II), TML and TEL standards ($100 \mu\text{g/L}$)

表 4 海带干样品加标检测结果

Table 4 Recovery result of standard addition in dry kelp samples

化合物 Compounds	加标浓度 Spiked ($\mu\text{g/L}$)	检测结果 Found ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%, $n=3$)	回收率 Recovery (%)
Pb(II)	0.00	2.53		
	4.00	6.67	5.6	103.6
TML	0.00	<DL		
	4.00	3.83	6.3	95.7
TEL	0.00	<DL		
	4.00	3.63	6.0	90.6

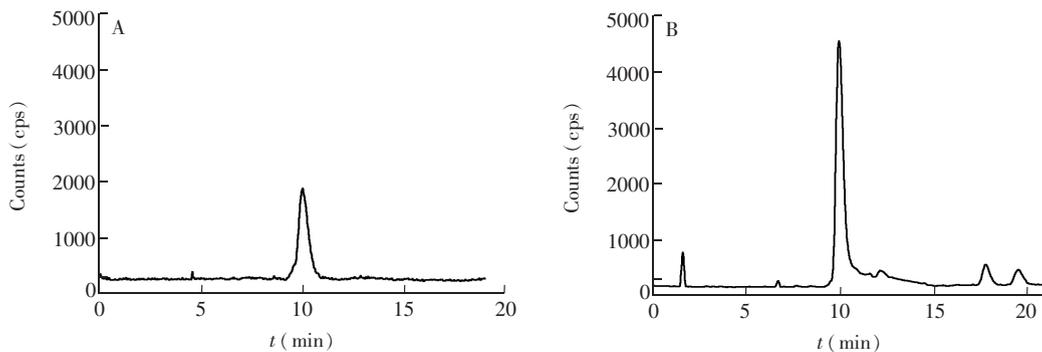


图 5 紫菜样品 (A) 和加标紫菜样品 (B) 检测结果 (加标浓度 $25 \mu\text{g/L}$)

Fig. 5 Measured results of laver sample (A) and laver sample added with standard ($25 \mu\text{g/L}$) (B)

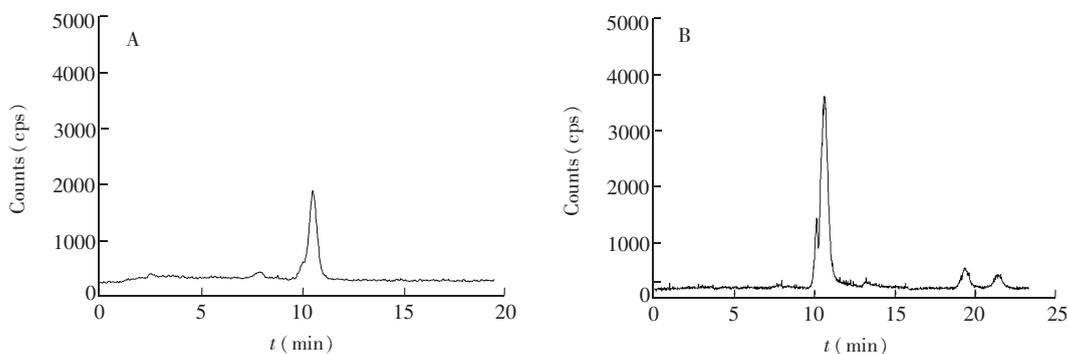


图 6 海带样品 (A) 和海带样品加标 (B) 检测结果 (加标浓度 $25 \mu\text{g/L}$)

Fig. 6 Measured results of kelp sample (A) and kelp sample added with standard ($25 \mu\text{g/L}$) (B)

References

- 1 FANG Yong, YANG Wen-Jian, CHEN Yue, MA Ning, HU Qiu-Hui. *J. Chinese Cereals Oils Assoc.*, **2013**, 28(6): 123–128
方勇, 杨文建, 陈悦, 马宁, 胡秋辉. *中国粮油学报*, **2013**, 28(6): 123–128
- 2 CHU Bin-Bin, LUO Li-Qiang, XU Tao, YUAN Jing, SUN Jian-Ling, ZENG Yuan, MA Yan-Hong, YI Shan. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2012**, 32(7): 1975–1978
储彬彬, 罗立强, 许涛, 袁静, 孙建伶, 曾远, 马艳红, 易杉. *光谱学与光谱分析*, **2012**, 32(7): 1975–1978
- 3 DAI Jie, QU Jian-Guo. *Mod. Sci. Instrum.*, **2008**: 76–82
戴洁, 瞿建国. *现代科学仪器*, **2008**: 76–82
- 4 Florence T M, CHEN Zheng. *Res. Environ. Sci.*, **2008**, 2: 8–12
Florence T M, 陈铮. *环境科学研究*, **2008**, 2: 8–12
- 5 YU Jing-Hua, ZHAO Guo-Qiang. *Chinese J. Anal. Lab.*, **2000**, 19(5): 50–52
于京华, 赵国强. *分析实验室*, **2000**, 19(5): 50–52
- 6 CHEN Wei, ZHOU Yao-Ming, ZHANG Qian-Qian, YANG Xiao-Di. *J. Changshu Instit. Technol.*, **2005**, 19(2): 45–51
陈维, 周耀明, 张倩倩, 杨小弟. *常熟理工学院学报*, **2005**, 19(2): 45–51
- 7 Kong F X. *Geol. Geochem.*, **1993**, 21(1): 71–73
- 8 Kohlmeyer U, Jantzen E, Kuballa J, Jakubik S. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 377(1): 6–13
- 9 WANG Zhen-Hua, HE Bin, SHI Jian-Bo, YIN Yong-Guang, JIANG Gui-Bin. *Chinese Journal of Chromatography*, **2009**, 27(5): 711–716
王振华, 何滨, 史建波, 阴永光, 江桂斌. *色谱*, **2009**, 27(5): 711–716
- 10 Schmeisser E, Goessler W, Kienzl N, Francesconi K A. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(2): 418–423
- 11 Yeh C F, Jiang S J. *Electrophoresis*, **2005**, 26(7-8): 1615–1624.
- 12 Matos-Reyes M N, Cervera M L, Campos R C, Guardia M D L. *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62(9): 1078–1082

- 13 Ta C, Reith F, Brugger J, Pring A, Lenehan C E. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48(10): 5737–5744
- 14 WUYa-Ying, GUI Ren-Yi, TANG Yun, CHENG Jian-Zhong, YANG Ping. *Acta Nutri. Sin.*, **2014**, 36(05): 494–498
吴雅颖, 桂仁意, 汤 黎, 程建中, 杨 萍. *营养学报*, **2014**, 36(05): 494–498
- 15 Jagtap R, Maher W, Krikowa F. *Microchem. J.*, **2016**, 128: 248–257
- 16 Kotrebai M, Birringer M, Tyson J F, Block E, Uden P C. *Analyst*, **2000**, 125(1): 71–78
- 17 CHEN Fa-Rong, ZHENG Li, WANG Zhi-Guang, SUN Jie, HAN Li-Hui, WANG Xiao-Ru. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2014**, 17(2): 42–50
陈发荣, 郑 立, 王志广, 孙 杰, 韩力挥, 王小如. *光谱学与光谱分析*, **2014**, 17(2): 42–50
- 18 Timerbaev A R. *Talanta*, **2000**, 52(4): 57–606
- 19 CHEN Yu-Hong, MI Jian-Qiu, XU Lu-Zheng, ZHANG Zhi-Xu, LI De-Ren. *Environ. Chem.*, **2011**, 30(7): 1374–1377
陈玉红, 米健秋, 徐陆正, 张之旭, 李德仁. *环境化学*, **2011**, 30(7): 1374–1377
- 20 LI Jin-Ying, LU Sheng-Hui, SHI Lei, ZHAO Zhi-Jun, WU Tao. *J. Chin. Mass. Spectro. Soc.*, **2012**, 33(4): 193–201
李金英, 鲁盛会, 石 磊, 赵志军, 伍 涛. *质谱学报*, **2012**, 33(4): 193–201
- 21 ZHENG Jin-Ping, ZHAO Yun-Qiang, YANG Ming-Wei, FU Feng-Fu. *Chinese Journal of Chromatography*, **2011**, 29(2): 111–114
郑进平, 赵云强, 杨明伟, 付凤富. *色谱*, **2011**, 29(2): 111–114
- 22 Olesik J W, Kinzer J A, Olesik S V. *Anal. Chem.*, **1995**, 67: 1–12
- 23 Yang G D, Xu J H, Zheng J P, Xu X Q, Wang W, Xu L J, Chen G N, Fu F F. *Talanta*, **2009**, 78: 471–476
- 24 ZHANGHuan-Ling, LI Wen-Jun, LI Tie, ZHU Mao-Xu, YANG Gui-Peng. *Marine Science Bulletin*, **2013**, 32(2): 214–220
张焕玲, 李文君, 李 铁, 朱茂旭, 杨桂朋. *海洋通报*, **2013**, 32(2): 214–220

Determination of Lead Species in Algae by Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

LI Jing-Xi¹, SUN Cheng-Jun¹, ZHENG Li^{*1,2}, JIANG Feng-Hua¹, YIN Xiao-Fei¹, CHEN Jun-Hui¹, WANG Xiao-Ru¹

¹(Marine Ecology Research Center, First Institute of Oceanography of State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China)

²(Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science,

Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract A method of capillary electrophoresis (CE) combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was established for the determination of lead ion (Pb(II)), trimethyl lead (TML) and triethyl lead (TEL). Meanwhile, the extraction technology of different species of lead in algae was established and optimized for the qualitative and quantitative analysis. The results showed that three kinds of lead compounds could be effectively separated within 20 min by CE-ICP-MS with 70 mmol/L H₃BO₃-17.5 mmol/L Na₂B₄O₇(pH 8.90) as a buffer solution. There was a good reproducibility of migration time (RSD<4%) and peak area (RSD<5%). Three kinds of lead compounds had good linear relationship within 10–200 μg/L with the correlation coefficient larger than 0.90. The detection limits of Pb (II), TML and TEL (S/N=3, Pb) were 0.091, 0.023 and 0.030 μg/L, respectively. The extraction rate of Pb reached more than 80% by using fractional extraction, and the recovery rates of Pb (II), TML and TEL were 103.6%, 95.7% and 90.6%, respectively, with algae as the substrate. The lead content detection of laver and kelp showed that Pb in algae mainly existed in the form of Pb (II). The method had the advantages of simplicity, high efficiency and low sample consumption, which could provide technical support for the quality control of marine algae and other marine products.

Keywords Lead species analysis; Capillary electrophoresis; Inductively coupled plasma-mass spectrometry; Lead; Marine algae