

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定背瘤丽蚌和鳙鱼体内8种微量元素

洪波¹, 王冬武¹, 伍远安¹, 刘伶俐², 陈湘艺², 刘明求², 刘丽²

(1. 湖南省水产科学研究所, 湖南长沙 410153)

(2. 农业部渔业产品质量监督检验测试中心(长沙), 湖南长沙 410153)

摘要: 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP/MS)测定背瘤丽蚌和鳙鱼体内8种微量元素, 样品加入HNO₃+H₂O₂ (3+1)经微波消解、使用ICP-MS进行测定, 引入Ge、In、Bi、Sc内标物质克服质谱干扰, 并优化仪器参数。Fe、Cu、Zn、Mn、Cd、Pb、As、Hg的方法检出限分别为2.3、0.5、1.1、0.4、0.6、0.5、1.0、1.8 μg/L, 相关系数均在0.9993以上, 方法回收率在80.4~101.2%之间, 相对标准偏差小于6.29%; 实际样品分析发现背瘤丽蚌体内富含Fe、Zn, 而Pb、Cd、Hg等潜在危害元素亦同时存在。

关键词: 微波消解-电感耦合等离子体质谱; 背瘤丽蚌; 鳙鱼; 微量元素

文章编号: 1673-9078(2013)5-1163-1165

ICP-MS Determination of 8 Kinds of Trace Element in Mussel and Bighead Tissue

HONG Bo¹, WANG Dong-wu¹, WU Yuan-an¹, LIU Lin-li², CHEN Xiang-yi², LIU Ming-qiu², LIU Li²

(1. Fisheries Research Institute of Hunan Province, Changsha 410153, China) (2. The Ministry of agriculture fishery products quality supervision and Testing Center (Changsha) Changsha 410153, China)

Abstract: A method of microwave digestion-ICP/MS was established to determinate 8 kinds of trace element in mussel and bighead tissue. The sample was added with HNO₃+H₂O₂ (3+1) after microwave digestion before ICP-MS determination. The introduction of Ge, In, Bi, Sc as internal standard substance can avoid spectral interferences, and the parameters of the apparatus was optimized. The detection limits of Fe, Cu, Zn, Mn, Cd, Pb, As and Hg were 2.3, 0.5, 1.1, 0.4, 0.6, 0.5, 1 and 1.8 μg/L, respectively, with the correlation coefficient higher than 0.9993. The recovery rate and relative standard deviation were 80.4~101.2% and less than 6.29%, respectively. The analysis of *Lamprotula leai* samples showed that *Lamprotula leai* was rich in Fe, Zn. However, several potentially harmful elements, such as Pb, Cd and Hg were also exist in the samples.

Key words: ICP-MS; dorsal tubercles; *Lamprotula leai*; bighead carp; trace elements

水生生态系统遭受破坏的危害导致人们对水生系统保护与调节能力的修善越来越多地关注。滤食性贝类因具有较强滤水能力, 被广泛应用于水体的生态调控^[1]。以浮游生物为摄食目标的背瘤丽蚌作为河蚌中一个特殊品类, 富含多种蛋白质及氨基酸, 碳水化合物, 营养丰富, 另具药补作用^[2-3]。然而目前对背瘤丽蚌可食部分微量元素含量和检测方法的分析研究报道较少。

本文采用与背瘤丽蚌摄食性相近、养殖环境相同的鳙鱼作为试验对照, 对4~6龄的背瘤丽蚌体内的8种

微量元素含量测定分析。采用微波消解与ICP-MS技术^[4-6], 并对仪器雾化器压力、采样深度等参数进行优化处理。为了解背瘤丽蚌的营养成分组成和微量元素含量进行基础研究。

1 实验部分

1.1 供试样品

背瘤丽蚌、鳙鱼样品采于同一混养池塘, 鳙鱼为无公害阴性样, 由长沙市某养殖场提供。

1.2 主要仪器和试剂

XSeries-2型电感耦合等离子体质谱, 美国赛默飞世尔公司; MARS XPRESS型微波消解仪, 美国CEM公司; ML-3-4型可调式恒温电热板, 北京科伟永兴仪器有限公司; GSB-15扇贝标准物质, 中国计量科学

收稿日期: 2013-01-10

作者简介: 洪波(1984-), 男, 助理研究员, 主要从事水产品质量安全检测与监督

通讯作者: 王冬武

研究院地球物理化学勘查研究所; Ca、Fe、Cu、Zn、Mn、Cd、Pb、As、Hg 标准溶液 (1.00 g/L), 中国计量科学研究院; 内标溶液 Ge、In、Bi、Sc, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; 硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸、过氧化氢, 优级纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 高纯水(电阻率大于 18.2 MΩ/cm); 塑料容量瓶、聚四氟乙烯微波消解罐要求在使用前分别用 20% 的硝酸浸泡过夜, 用超纯水洗净后备用。

1.3 样品处理

准确称取背瘤丽蚌和鳙鱼试样(充分混匀捣碎的鱼糜)1.00 g 到微波消解罐中, 加入 6 mL 的硝酸, 2 mL 的过氧化氢溶液。按微波消解梯度升温程序: 800 W 从室温经 5 min 升至 120 °C、保持 3 min, 再经 5 min 升至 150 °C、保持 5 min, 然后经 5 min 升至 190 °C、保持 25 min 的步骤进行处理。空白样品按同样的方式进行处理, 然后冷却至室温, 定容至 25 mL。

1.4 ICP-MS仪器条件

试验以 1.00 ppb 的 $^7\text{Li}/^{59}\text{Co}/^{115}\text{In}/^{238}\text{U}$ 调谐液进行参数优化, 以获得最为理想的灵敏度和精密度为试验目的。通过参照文献^[7]仪器条件调试所得, 经调谐后的仪器参数设置如表 1 所示。

表 1 ICP-MS 主要工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

仪器参数	设定数值	仪器参数	设定数值
射频功率/w	1350	采样锥和截取锥	镍
冷却气流量(LOX)/(L/min)	12.0	八极杆反应池模式	氦气
载气流量(LOX)/(L/min)	1.1	采样深度 (mm)	14.0
辅助气流量(LOX)/(L/min)	0.5	雾化室温度/°C	2
提取透镜电压/V	-125.49	氧化物	<2%
雾化气压力/bar	2.2	双电荷	<3%
聚焦透镜电压/V	7.45	蠕动泵 (r/min)	25

1.5 内标元素

在分析中, 加入内标元素可以对基体、仪器漂移进行补偿, 并根据待测样品和标准溶液中内标元素计数的差异计算出校正系数, 对待测样品的各元素浓度进行校正。笔者参照标准^[8], 选定 Cu、Zn、As 的内标元素为 Ge, Cd 的内标元素为 In, Hg 的内标元素为 Bi、Fe、Mn、Pb 的内标元素为 Sc。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的确定

RF 功率、雾化气流量和采样深度等对信号的响应及对多原子离子、氧化物和双电荷离子的产率都有很大的影响^[9], 试验通过调节雾化器压力分别至 2.2 bar、

2.5 bar、2.8 bar 三个参考指示值, 在保持其他条件一致时分别对 8 种元素 (浓度为 4.0 μg/L 混合标准溶液) 进样分析, 发现雾化器压力指示值在 2.2 bar 时, 分析条件为最佳。同时通过改变 RF 功率 1200 W、1250 W、1400 W 三个参考指示值, 调节采样深度在 11.0 mm、12.0 mm、14.0 mm 三个参考指示值。实验发现射频功率在 1250 W, 采样深度在 140 mm 时分析条件为最佳。最终的仪器工作条件参数如表 1 所示。

2.2 物理干扰、机体干扰及校正

在使用 ICP-MS 分析样品的过程中往往会受到物理、机体抑制两种干扰, 具体表现为同质异位素、双电荷、氧化物离子的干扰, 由载气和水溶液基体中的其它原子所形成的复合离子模式的干扰^[10]与样品粘度、表面张力、溶解性固体在雾化器孔尖上形成的盐析的干扰。

试验采用标准^[11]的校准方法对仪器进行物理干扰的校正; 而机体干扰的校正则是通过采用添加多种内标元素消除基体效应对待测元素产生抑制, 内标元素的选定为 Ge、In、Bi、Sc。

2.3 消解方式的选择

试验采用对 GSB-15 扇贝标准物质作为目标试验物质, 分别对电热板消解和微波消解两种消解方式进行对照试验。采用电热板消解方式处理的 8 种元素的测定结果偏低, 相对标准偏差 (RSD 值) 较大, 易产生离群值。其原因是样品未消解完全, 消解过程的质量难以控制, 这与王京文等^[12]报道相符。而采用微波消解方式的测定结果与标准值更为接近, 且 RSD 值相对较小, 故采用微波消解进行试验。两种消解方式的试验结果如表 2 所示。

表 2 两种消解方式的测定结果 (n=6)

Table 2 Two kinds of method to dispel the determination results

测定元素	标准值/(mg/kg)	电热板消解		微波消解	
		结果平均值/(mg/kg)	RSD/%	结果平均值/(mg/kg)	RSD/%
Fe	41.0±5.00	36.0	2.86	43.2	1.58
Cu	1.34±0.18	1.20	8.78	1.39	4.85
Zn	75.0±3.00	69.0	4.85	78.0	1.94
Mn	19.2±1.20	16.8	8.32	19.2	4.26
Cd	1.06±0.10	0.98	7.44	1.09	5.43
Pb	0.12	0.09	6.52	0.13	5.28
As	3.60±0.60	3.32	7.86	3.71	4.68
Hg	0.04±0.007	0.03	10.3	0.04	7.35

2.4 线性关系和方法检出限

按试验方法对 8 种元素混合标准溶液进行测定, 在 0.5~4.0 μg/L 范围内以 8 种元素各组分的峰面积 A 对应

其质量浓度 ρ ($\mu\text{g/mL}$) 进行线性回归试验, 线性关系较好, 相关系数均在0.9993以上; 以3倍信噪比 (S/N) 作为方法检出限, 8种元素的检出限分别为2.3、0.5、1.1、0.4、0.6、0.5、1.0、1.8 $\mu\text{g/L}$ 。

2.5 精密度和方法回收率

选用阴性鳙鱼鱼糜进行精密度和加标回收试验。取样6份, 采用微波消解方法处理后, 使用ICP-MS测定样品中8种元素的含量。如表3所示, 该方法的加标回收率均在80.4~101.2%之间, 相对标准偏差 (RSD) 小于6.29%。试验证明, 该方法稳定、准确, 可用于鳙鱼和背瘤丽蚌的8种微量元素的测定。

表3 精密度和方法回收率 (n=6)

试验结果	Fe	Cu	Zn	Mn	Cd	Pb	As	Hg
原样平均浓度/(mg/kg)	2.50	0.20	4.40	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01
添加浓度/(mg/kg)	100	10	100	100	10	10	10	10
测定平均浓度/(mg/kg)	98.71	10.32	94.17	16.8	9.15	8.54	8.23	8.46
回收率/%	96.3	101.2	90.2	80.4	91.2	85.4	82.3	84.5
RSD/%	2.61	2.18	6.21	5.24	3.82	4.29	6.29	5.97

表4 两种样品的微量元素测定 (n=3) / (mg/kg)

样品名称	Fe	Cu	Zn	Mn	Cd	Pb	As	Hg
1102	4.180	117.6	641.6	0.514	0.024	0.031	0.057	
背瘤丽蚌	1083	4.394	103.4	675.9	0.499	0.023	0.039	0.058
1174	4.602	111.2	662.0	0.486	0.026	0.035	0.05	
2.346	0.185	4.415	0.000	0.028	0.002	0.003	0.0115	
鳙鱼	2.582	0.168	3.972	0.000	0.031	0.003	0.003	0.0108
2.288	0.192	4.156	0.000	0.034	0.002	0.004	0.0124	

2.6 实际样品测定

运用该方法分别对某养殖场提供的3个背瘤丽蚌和鳙鱼样品进行监测分析。分析发现, 背瘤丽蚌和鳙鱼的各种微量元素的含量差异较大。如表4所示, 在几倍到几百倍不等, 特别是Fe、Zn、Mn的含量。

3 结论

3.1 本文采用微波消解进行样品的处理, 电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 法同时测定背瘤丽蚌和鳙鱼体内Fe、Cu、Zn、Mn、Cd、Pb、As、Hg 8种微量元素的含量, 引入Ge、In、Bi、Sc四种内标元素消除物

质和试验条件的干扰, 优化射频功率、采样深度等参数, 增强测定结果的准确性, 以期能够满足实验室对足河蚌可食用部分微量元素的检测要求。

3.2 试验对背瘤丽蚌、鳙鱼实际样品测定分析, 发现背瘤丽蚌的多种微量元素含量要明显高于普通淡水鱼类鳙鱼, 特别是Zn、Mn元素含量。背瘤丽蚌富含多种对人体有益的Zn、Fe微量元素, 同时在日常食用中应考虑过量摄取Pb、Cd、Hg等有害物质可能造成的潜在危害。

参考文献

- [1] Yamamuro M. Quantification of nutrient removed through food web management in eutrophic waters [J]. J Japan Water Environ, 2000, 23(11): 710-715
- [2] 张建飞. 河蚌肉营养食品加工初探[J]. 中国水产, 2002, 5: 72
- [3] 吴文龙. 河蚌肉软罐头的研制[J]. 食品科技, 2002, 1: 29-32
- [4] 胡进, 陆锡锋, 张成. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定海带中铅、镉、铬、铜和锌[J]. 食品科学, 2012, 20: 293-295
- [5] 叶嘉荣, 罗晓茵, 郭新东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定畜禽肉中的硼和铝[J]. 现代食品科技, 2012, 8: 1084-1087
- [6] 解楠, 曹程明, 徐红斌, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定水产品中铅、砷、镉、铬、镍含量[J]. 食品工业科技, 2011, 7: 426-428
- [7] 王林, 黄晶, 董铮, 等. 微波消解-ICP-MS法测定鲤鱼和河蚌中汞和砷[J]. 四川环境, 2010, 29(4): 47-49
- [8] 中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局. SN/T2208-2008 水产品中钠、镁、铝、铬、铁、镍、铜、锌、砷、镉、钼、镉、铅、汞的测定. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱法[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2009
- [9] 叶嘉荣, 任露陆, 郭新东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定水果中19种元素[J]. 食品与机械, 2012, 3: 81-84
- [10] 庞艳华, 薛大方, 田苗, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品中18种元素[J]. 现代科学仪器, 2011, 3: 78-80
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T8538-2008 饮用天然矿泉水检验方法附录A-饮用天然矿泉水中多种元素的检测方法-电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2008
- [12] 王京文, 许文, 周航, 等. 土壤样品中重金属消解方法的探讨[J]. 浙江农业科学, 2007, 2: 223-225