

电感耦合等离子体质谱法同时测定 家禽饮用水中 18 种金属元素

马丽娜^{1,2}, 陈大伟^{1,2}, 蒲俊华^{1,2}, 葛庆联^{1,2}, 高玉时^{1,2*}

(1. 江苏省家禽科学研究所, 扬州 225125; 2. 农业部禽类产品质量安全风险评估实验室, 扬州 225125)

摘要: **目的** 建立用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)法同时测定家禽饮用水中铜、银、锌、镉、汞、铬、钼、锰、铁、钴、镍、锑、钡、铝、铅、砷、锑、硒的方法。 **方法** 采集的水样经 0.45 μm 滤膜过滤后, 直接采用电感耦合等离子体质谱法测定家禽饮用水中 18 种金属元素。 **结果** 本方法测定 18 种金属元素的线性范围宽, 线性相关系数良好($R>0.999$), 检出限低, 精密度($\text{RSD}\leq 2.6\%$), 各元素的加标回收率均在 82.0%~103.0%之间。 **结论** 本方法重复性好、无复杂前处理步骤、检测速度快, 适用于家禽饮用水中 18 种金属元素的同时测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 家禽饮用水; 金属元素

Determination of 18 metal elements in poultry drinking water by inductively coupled plasma-mass spectrometry

MA Li-Na^{1,2}, CHEN Da-Wei^{1,2}, PU Jun-Hua^{1,2}, GE Qing-Lian^{1,2}, GAO Yu-Shi^{1,2*}

(1. Jiangsu Institute of Poultry Sciences, Yangzhou 225125; 2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Poultry Products, Ministry of Agriculture, P.R. China, Yangzhou 225125)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Ba, Al, Pb, As, Sb, and Se in poultry drinking water by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The collected water samples were purified by 0.45 μm membrane filters. Then 18 metal elements in poultry drinking water could be determined simultaneously by ICP-MS. **Results** This method had a wide linear range of calibration curve for determination of 18 metal elements and the linear correlation coefficients were more than 0.999. The detection limits were low and the relative standard deviations (RSD) were not more than 2.6%. The recoveries for the spiked samples ranged from 82.0% to 103.0%. **Conclusion** This method has many advantages, such as good repeatability, without complex pretreatment steps, fast testing velocity and it can be applied to the simultaneous determination of 18 metal elements in poultry drinking water.

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAD39B04-3)、扬州市科技攻关计划(yz2012079)、江苏省家禽科学研究所青年基金项目(JQ201105)、江苏省家禽科学研究所博士基金项目(JQ201201)

Fund: Supported by the National Key Technology Research and Development Program of China (2012BAD39B04-3), Science and Technology Key Project of Yangzhou City (yz2012079), the Youth Fund Projects of Jiangsu Institute of Poultry Sciences (JQ201105) and the Doctoral Fund Projects of Jiangsu Institute of Poultry Sciences (JQ201201)

*通讯作者: 高玉时, 博士, 研究员, 主要研究方向为遗传育种与食品安全。E-mail: gaoy100@sina.com

*Corresponding author: GAO Yu-Shi, Professor, Jiangsu Institute of Poultry Sciences, No.58, Cangjie Road, Hanjiang District, Yangzhou 225125, China, E-mail: gaoy100@sina.com

KEY WORDS: inductively coupled plasma-mass spectrometry; poultry drinking water; metal elements

1 引言

畜禽产品是人类重要的优质蛋白食品来源之一，其质量是我国公共安全的重要组成部分。随着环境污染问题突显，重金属污染对畜牧生产与发展也产生了巨大影响。若对环境有害金属元素进行有效监测，就能从源头上控制其在人体内的转化积累，从而减少有害金属对人体的伤害。我国对动物源食品中的金属含量有严格的限量标准，家禽饮用水是家禽体内有害金属元素蓄积的主要来源之一^[1]。目前，家禽养殖场水源来源多样，如自来水、机井水、地表水等。其中，地表水是最容易受到周围土壤、大气、水循环和人类活动的影响，并且不同季节的水质存在明显的差异。因此，监测家禽饮用水中金属元素的含量是保证禽产品质量安全的重要环节之一。

金属的常规检测方法为原子吸收光谱法(AAS)^[2-9]、原子荧光法(AFS)^[10-12]和分光光度法^[13-16]。但这些方法大多只能同时测定一种或几种元素，且操作步骤较为繁琐、分析周期长，有些元素的检出限也不够理想，不能满足多种金属元素的同时测定。电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 于 20 世纪 80 年代问世以来，经过 30 多年相关仪器设备及技术的不断完善，几乎可以取代传统的金属元素分析技术，已经被广泛的应用于食品安全、环境、化工、材料、地质、医药等领域^[17]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有检出限低、精密度高、线性范围宽、多种元素同时

测定等优点，是一种具有广阔应用前景的痕量(超痕量)无机多元素分析技术，特别在有毒/重金属元素分析中深受好评。

本研究采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)直接测定家禽饮用水中的金属元素，旨在建立一种一次性进样可以同时测定样品中铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、镉(Cd)、汞(Hg)、铬(Cr)、钼(Mo)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锶(Sr)、钡(Ba)、铝(Al)、铅(Pb)、砷(As)、锑(Sb)、硒(Se)18 种金属元素的新方法。为从源头上控制环境中有毒有害金属元素进入家禽饲养过程、消除重大禽产品质量安全事件发生的潜在风险提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(X-SERIES-II, Thermo fisher); Millipore 超纯水处理系统(Milli-Q Academic); 氩气(纯度>99.99%)。

超纯水(电阻率≥18.0 MΩ·cm); 硝酸(国药集团化学试剂有限公司, 优级纯); Cu、Ag、Zn、Cd、Hg、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Sr、Ba、Al、Pb、As、Sb、Se 的单元素国家标准溶液(浓度均为 1000 μg/mL); 质谱调谐液(Thermo fisher, TUNE 3)。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器工作条件

使用 1.0 μg/L 的调谐液对仪器条件进行最优化，优化参数列于表 1。

表 1 ICP-MS 的仪器参数
Table 1 Optimal conditions for ICP-MS

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
RF 功率/W	1184.00	雾化器	同心
冷却气体流量/(L·min ⁻¹)	13.0	采样锥类型和直径/mm	镍锥, 1.10
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.80	截取锥类型和直径/mm	镍锥, 0.60
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.90	重复次数	3
碰撞气流量/(L·min ⁻¹)	6.50	检测方式	自动

2.2.2 样品采集与处理

环境水样来源: 本研究从江苏徐州市、盐城市、淮安市、宿迁市抽取代表性样品进行分析。

样品采集: 带聚乙烯手套采集水样, 表面水样采集时须将聚乙烯瓶插入水面以下 0.5 m 处, 避开水表面, 样品应充满容器。采样后立即加盖密封, 避免接触空气。

样品预处理: 0.45 μm 滤膜用稀硝酸浸泡后用超纯水冲洗, 再进行水样过滤, 过滤后的水样盛放在洁净的容器中, 置 4 ℃保存待测。

2.2.3 标准溶液的配制

金属离子标准溶液的配制: 用 1% HNO₃(v/v)溶液分别稀释各金属离子的单标贮备液, 得浓度为 10 μg/mL 的金属离子标准溶液。

混合标准贮备液的配制: 取各金属离子标准溶液 2.5 mL, 用 1% HNO₃ 溶液稀释至 50 mL, 得 500 μg/L 混合标准贮备液。

不同浓度标准液的配制: 取一定量的混合标准贮备液, 用 1% HNO₃ 溶液稀释为以下浓度 1、2、5、10、20、50、100、200、500 μg/L; Hg、Sb 为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/L。

2.2.4 样品测定

开机, 仪器进入真空准备状态下, 打开冷却水循环, 打开氩气阀, 分压为 0.6 Mpa。装好蠕动泵管, 将进样端插入纯水中。仪器点火, 并进入操作准备状态。用调谐液调整仪器各项指标, 通过观察 In、Co、U 3 个元素的信号强度的大小, 使仪器灵敏度达到最佳。设置提升时间 30 s, 选择 Ge、In、Bi、Se 为内标, 编辑合适的干扰方程: $Cr = -0.03 \times {}^{13}C$; $Fe = -0.028226 \times {}^{52}Cr$; $Ni = -0.004 \times {}^{43}Ca$; $As = -3.127 \times [{}^{77}(ArCl) - (0.815 \times {}^{82}Se)]$, 测定元素及其质量数。将试剂空白、系列标准液、样品溶液、质控样品分别引入仪器, 由计算机采集数据、绘制标准曲线, 计算线性回归方程及给出测定结果。根据标准线性曲线的一次回归方程 $Y=aX+b$, Plasma lab 软件自动计算各金属元素浓度。

3 结果与分析

3.1 标准工作曲线

ICP-MS 的动态线性范围很宽, 根据实验方法及此类样品中各元素的含量范围, 改变体系中各元素的浓度绘制工作曲线。其线性方程的曲线范围则为本方法的线性范围, 且相关系数均>0.999。结果见表 2。

表 2 元素的线性范围、相关系数和检出限
Table 2 Linear range, correlation efficiency and limit of detection

元素	检出限/(μg·L ⁻¹)	线性范围/(μg·L ⁻¹)	相关系数
Cu	0.003	0~500	0.9996
Ag	0.004	0~200	0.9997
Zn	0.113	0~500	0.9997
Cd	0.002	0~100	0.9996
Hg	0.002	0~10	0.9998
Cr	0.008	0~200	0.9998
Mo	0.002	0~500	1.0000
Mn	0.002	0~200	0.9998
Fe	0.412	0~500	0.9995
Co	0.035	0~200	1.0000
Ni	0.003	0~500	0.9996
Sr	0.002	0~500	0.9998
Ba	0.003	0~500	0.9999
Al	0.041	0~200	0.9996
Pb	0.002	0~100	0.9998
As	0.124	0~200	0.9998
Sb	0.005	0~10	0.9998
Se	0.048	0~200	0.9995

3.2 18 种元素的仪器检出限的测定

采用超纯 1% HNO₃ 试剂做空白溶液, 重复测定 20 次, 计算每种金属元素的标准偏差(σ), 3σ 所对应的浓度即为检出限, 结果见表 2。由此可见, ICP-MS 仪器的灵敏度高。

3.3 方法的精密度

按照上述样品前处理方法和仪器工作条件, 通过测定含 18 种金属元素的 3 个不同浓度的合成水样各 11 次, 求得分别在 3 个不同浓度下各金属元素的平均浓度及其相对标准偏差(RSD), RSD 均不高于 2.6%, 结果见表 3。

3.4 方法回收率

为考察本试验数据的有效性, 本试验采用标准加入法(低浓度 25 μg/L、中浓度 50 μg/L、高浓度 100 μg/L)测定实际样品中 18 种金属元素的含量, 结果见

表 4。其回收率均在 82%~103%之间, 说明 ICP-MS 方法测定实际水样中 18 种金属元素的准确度较高, 结果令人满意。

3.5 标准物质的测定

按试验方法测定含 Pb、Cu、Se、Zn、Mn 的标准样品(GBW10018)各元素含量, 测定结果见表 5。

表 3 方法的精密度($n=11$)
Table 3 Precision test of the method ($n=11$)

元素/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	合成水样		合成水样		合成水样	
	$\bar{c}$	RSD / %	$\bar{c}$	RSD / %	$\bar{c}$	RSD / %
Cu	5.24	1.2	25.12	0.8	53.25	0.7
Ag	5.25	2.1	27.35	2.3	50.65	2.2
Zn	4.66	2.4	26.15	1.8	52.36	2.1
Cd	4.87	1.5	26.35	1.6	54.66	1.3
Hg	4.98	1.8	25.47	2.4	56.55	1.9
Cr	5.64	2.1	26.99	1.6	52.35	1.8
Mo	6.41	0.8	25.50	0.6	51.33	0.6
Mn	5.21	1.6	24.66	1.8	52.69	1.6
Fe	5.32	0.21	25.46	0.5	51.39	1.5
Co	5.30	1.3	25.49	1.8	51.32	0.9
Ni	5.06	1.6	25.02	2.6	50.36	2.1
Sr	5.32	2.6	25.64	2.4	56.35	1.9
Ba	5.65	1.4	25.00	1.8	53.95	0.9
Al	5.21	2.5	25.65	1.4	55.65	2.1
Pb	5.20	0.17	26.65	0.4	57.66	0.6
As	4.95	1.8	24.36	2.1	54.33	1.1
Sb	5.487	2.1	25.15	1.9	52.06	1.6
Se	5.647	1.1	28.66	1.7	55.66	1.2

表 4 18 种金属元素 3 种浓度等级的加标回收率
Table 4 Recovery test of three concentration levels of 18 kinds of metal elements

元素 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	本底值	低浓度加标溶液			中浓度加标溶液			高浓度加标溶液		
		加标	测定	回收率/%	加标	测定	回收率/%	加标	测定	回收率/%
Cu	11.55	25.0	35.77±0.24	96.9	50.0	59.56±0.23	96.0	100.0	99.85±0.39	88.3
Ag	检出限	25.0	24.19±0.14	96.7	50.0	50.17±0.22	100.3	100.0	99.49±0.34	99.5
Zn	37.50	25.0	60.88±0.32	93.5	50.0	85.76±0.24	96.5	100.0	135.65±0.36	98.2
Cd	0.13	25.0	24.67±0.11	98.1	50.0	50.75±0.24	101.2	100.0	98.44±0.34	98.3
Hg	0.05	25.0	24.28±0.15	96.9	50.0	50.54±0.27	101.0	100.0	99.45±0.32	99.4
Cr	3.77	25.0	26.77±0.15	92.0	50.0	52.35±0.22	97.2	100.0	99.55±0.32	95.8
Mo	6.10	25.0	31.77±0.16	102.7	50.0	50.71±0.24	89.2	100.0	99.48±0.33	93.4
Mn	1.28	25.0	26.54±0.15	101.1	50.0	50.76±0.25	99.0	100.0	99.66±0.35	98.4
Fe	3.64	25.0	29.08±0.12	101.7	50.0	50.76±0.27	94.	100.0	100.24±0.36	96.6
Co	0.06	25.0	24.54±0.13	97.9	50.0	50.75±0.22	101.4	100.0	99.43±0.33	99.4
Ni	1.67	25.0	25.09±0.15	93.7	50.0	50.24±0.24	97.1	100.0	99.48±0.32	97.8
Sr	2.65	25.0	27.43±0.11	99.1	50.0	50.75±0.24	96.2	100.0	99.40±0.31	96.7
Ba	1.58	25.0	25.54±0.11	95.8	50.0	51.26±0.23	99.4	100.0	99.51±0.38	97.9
Al	1.54	25.0	24.88±0.12	93.3	50.0	47.76±0.30	92.4	100.0	91.48±0.34	89.9
Pb	16.73	25.0	40.43±0.21	94.8	50.0	63.76±0.29	94.1	100.0	99.68±0.37	82.9
As	2.65	25.0	27.98±0.18	101.3	50.0	50.70±0.23	96.1	100.0	102.77±0.35	100.1
Sb	0.01	25.0	21.65±0.12	86.6	50.0	50.54±0.23	101.1	100.0	99.48±0.36	99.5
Se	2.10	25.0	27.54±0.15	101.8	50.0	50.73±0.26	97.3	100.0	103.88±0.33	101.8

表 5 标准样品测定
Table 5 Determination results of standard sample

样品	元素	标准值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
GBW 10018	Pb	0.11 ± 0.02	0.13
	Cu	1.46 ± 0.12	1.35
	Se	0.49 ± 0.06	0.53
	Zn	26.0 ± 1.0	25.6
	Mn	1.65 ± 0.07	1.53

4 结 论

本研究优化了了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的各项仪器条件, 从而建立了用 ICP-MS 一次性进样可以同时测定家禽饮用水中 18 种金属元素的新方法。结果表明本试验方法是可行的, 其线性范围宽、精密度高、检出限低、回收率高, 且无复杂的前处理过程, 分析周期短。将此法应用于家禽饮用水中多种金属元素的监测, 结果令人满意。

参考文献

[1] 诺伟司国际公司. 影响家禽饮水质量的主要因素[J]. 中国家禽, 2008, 30(21): 32–35.
Novus International, Inc. The main influence factors of the poultry drinking water quality [J]. J China Poultry, 2008, 30(21): 32–35.

[2] Maranhão TDA, Borges DLG, da Veiga M AMS, *et al.* Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochim Acta Part B, 2005, 60(5): 667–672.

[3] Ghaedi M, Shokrollahi A, Niknam K, *et al.* Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples [J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2-3): 1022–1027.

[4] 温圣平, 向国强, 王瑞丽, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米样品中的痕量镉[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2010, 31(2): 66–70.
Wen SP, Xiang GQ, Wang RL, *et al.* Determination of trace cadmium in rice samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry [J]. J Henan Univ Technol: Nat Sci Ed, 2010, 31(2): 66–70.

[5] Citak D, Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and cop-

per in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry [J]. Food Chem Toxicol, 2010, 48(5): 1399–1404.

[6] 王尚芝, 孟双明, 关翠林, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定面粉中痕量铬[J]. 山西大同大学学报: 自然科学版, 2012, 28(3): 32–34.
Wang SZ, Meng SM, Guan CL, *et al.* Determination of trace amounts of chromium in flour samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. J Shanxi Datong Univ: Nat Sci Ed, 2012, 28(3): 32–34.

[7] 方炳华. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量铬(VI)和总铬[J]. 浙江师范大学学报: 自然科学版, 2008, 31(4): 437–440.
Fang BH. Determination of trace chromium() and total chromium in water samples by furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. J Zhejiang Normal Univ: Nat Sci Ed, 2008, 31(4): 437–440.

[8] 单海霞, 李在均. 新型离子液体预富集-石墨炉原子吸收法测定透析液中超痕量铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 214–217.
San HX, Li ZJ. Novel ionic liquid as solvent for preconcentration of trace lead in dialysis fluids and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. J Spectrosc Spectral Anal, 2008, 28(1): 214–217.

[9] Rezende HC, Nascentes CC, Coelho NMM. Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry [J]. Microchem J, 2011, 97 (2): 118–121.

[10] 关尔渤, 肖驰. 双道原子荧光光度计检测食品中汞元素的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1152–1154.
Guan EB, Xiao C. Study on analytical method by dual-channel atomic fluorescence spectrometer for mercury detection in food [J]. J Food Safe Qual, 2013, 4(4): 1152–1154.

[11] 杨飞, 石磊, 曹登云. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定杏仁中的微量元素硒[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3034–3037.
Yang F, Shi L, Cao DY. Determination of trace selenium in al-

- mond by HG-AFS [J]. J Spectr Lab, 2012, 29(5): 3034–3037.
- [12] 邱爱玲, 范晓明, 邹惠玲, 等. 原子荧光法测定工业硫酸中砷含量[J]. 硫酸工业, 2013, 3: 37–41.
- Qiu AL, Fan XM, Zou HL, *et al.* HG-AFS for determination of arsenic in industrial sulphuric acid [J]. J Sulphuric Acid Ind, 2013, 3: 37–41.
- [13] 金洪洙, 张晓霞, 刘东方, 等. 浊点萃取-分光光度法测定水中痕量六价铬[J]. 环境检测与技术, 2009, 21(4): 51–53.
- Jin HZ, Zhang XX, Liu DF, *et al.* Determination of trace Cr(Ⅵ) in water by spectrophotometry with cloud point extraction [J]. J Env Detect Technol, 2009, 21(4): 51–53.
- [14] 王金秀, 任兰正, 吴霖生, 等. 浊点萃取-分光光度法测定水中痕量镉[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(6): 735–739.
- Wang JX, Ren LZ, Wu LS, *et al.* Determination of trace Cd in water by spectrophotometry with cloud point extraction [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2012, 48(6): 735–739.
- [15] 王金鹏, 杜芳艳, 刘慧瑾. 5-Br-PADAP 分光光度法测定食品中的微量铅[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2703–2706.
- Wang JP, Du FY, Liu HJ. Determination of trace lead in food by 5-Br-PADAP spectrophotometry [J]. J Spectrosc Lab, 2012, 29(5): 2703–2706.
- [16] 俞凌云, 董伟, 温演庆, 等. 浓缩柱富集-流动注射分光光度法测定食品接触材料中的微量铅[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1033–1038.
- Yu LY, Dong W, Wen YQ, *et al.* Spectrophotometric determination of trace lead in food contact materials by concentrated enrichment-flow injection analysis [J]. J Food Safe Qual, 2013, 4(4): 1033–1038.
- [17] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1 (1): 46–52.
- Feng XJ, Qu TY. The latest application progress of inductively coupled plasma spectrometry [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2011, 1 (1): 46–52.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



马丽娜, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为色谱质谱方法。
E-mail: marina1986tiger@163.com



高玉时, 博士, 研究员, 主要研究方向为遗传育种与食品安全。
E-mail: gaoy100@sina.com