

电感耦合等离子体质谱法测定水产品暂养池用水中的重金属元素

孙瑶*, 苏明明, 徐杨

(大连海关, 大连 116001)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测水产品暂养池中常见重金属元素(镉、铬、铅、铜、锌、砷等)含量的分析方法。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法,通过测量质谱的峰面积来测定试样中元素的浓度。**结果** 该方法能在3 min内完成6种目标元素的分析,标准曲线线性良好,相关系数均大于0.999,测定结果的相对标准偏差小于5%($n=6$),检出限满足样品检测要求。**结论** 该方法精密度高,检测速度优于现有标准中的原子吸收法和常规分光光度法,适用于及时快速监测暂养池水质环境,保证暂养池水质和生物安全药物残留。

关键词: 暂养池水; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属元素

Determination of heavy metal elements in the water of the temporary pond by inductively coupled plasma mass spectrometry method

SUN Yao*, SU Ming-Ming, XU Yang

(Customs of Dalian, Dalian 116001, China)

ABSTRACT: Objective To establish the method of common heavy metal elements (cadmium, chromium, lead, copper, zinc, arsenic, etc.) determination in the water of the temporary pond by inductively coupled plasma mass spectrometer(ICP-MS). **Methods** ICP-MS was used to determine the concentration of elements in the sample by measuring the peak area of mass spectrometry. **Results** The method could detect 6 target elements within 3 minutes, the linearity of the standard curve was good, the correlation coefficients were all greater than 0.999. The relative standard deviation of the determination results was less than 5% ($n=6$), and the detection limit met the requirements of sample detection. **Conclusion** The method has high precision and it is faster than the atomic absorption method and conventional spectrophotometry in the existing standards. It is suitable for timely and rapid monitoring of the water quality of the temporary pond to ensure the water quality and biosafety of the temporary pond.

KEY WORDS: temporary pond water; inductively coupled plasma mass spectrometry; heavy metal element

0 引言

暂养池是指用来短期饲养水产养殖动物苗种或成品的水池或池塘。目前,对于捕捞的水产品通常会通过暂养池进行暂时养殖,采用增氧的形式以延长鲜活水产品的

生存时间,但由于生存环境的骤变,外加上暂养池不易换水,水质难以保持,继而会影响到暂养池中水产动物的食用安全性。水产动物尤其是贝类等生物具有对水中重金属元素富集的特性,受水质影响很大,所以对暂养池水的水质监测是十分必要的^[1-5]。目前国内现在没有针

*通信作者: 孙瑶, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 15140588235@163.com

*Corresponding author: SUN Yao, Master, Senior Engineer, Customs of Dalian, PRC, Dalian 116001, China. E-mail: 15140588235@163.com

对暂养池用水中有毒有害物质的检测标准,一般检测标准参照 GB 11607—1989《渔业水质标准》^[6],该方法中检测方法较为陈旧,对镉、铅、铜、镍等元素均采用 GB 7475—87《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》^[7],对砷的测定采用 GB 7485—87《水质 总砷的测定》^[8]二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法,目前仍未更新。但随着技术的发展,电感耦合等离子体质谱技术(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)通过将试样经过雾化由载气送入 ICP 炬焰中,经过电离等过程转化为离子进入质谱仪,根据质荷比进行分离从而通过测量质谱的峰面积来测定试样中的元素浓度,该技术可达到极低的检测限,且线性范围宽,从而达到精密度高、检测速度快等优势^[9-13]。因此,本研究中采用 ICP-MS 法测定辽宁地区暂养池水中的常见重金属元素(镉、铬、铅、铜、锌、砷),该方法无论是检测限还是检测时间均优于陈旧标准方法,可及时准确监控暂养池水质情况,为本地区的暂养池水质现状和水产品重金属污染情况提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7900 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司)。

氦气(Ar, 纯度 99.995%以上,大连光明特别气体有限公司);硝酸(HNO₃, 优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司);纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm, Sartorius Arium pro VF-T 实验室超纯水系统);标准混合溶液 7Li、89Y、140Ce、205Tl、59Co(10 ng/mL, 美国 Agilent 公司);内标液 6Li、45Sc、72Ge、89Y、115In、159Tb、209Bi(10 μg/mL, 美国 Agilent 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

移取不同体积的混合标准储备溶液置于 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中,用 1% HNO₃ 定容,得到铅、镉、砷、锌、铜、铬浓度为 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/L 的标准系列,其浓度范围应满足分析测试所需的测定范围。

1.2.2 样品前处理

暂养池(淡水池)水样品采集后过 0.22 μm 或 0.45 μm 滤膜后直接上机,如不能立即检测需加少量硝酸(1~2 mL),放入冰箱冷藏保存。

1.2.3 测定

(1)调谐

点燃等离子体,仪器预热稳定后,用浓度为 10 ng/mL 的 Li、Y、Ce、Tl、Co 质谱仪调谐溶液对仪器灵敏度、氧

化物、双电荷、背景和稳定性进行协调优化。

(2)样品测定

当完成调谐,仪器各项指标达到测定要求后,引入内标溶液,观测内标的灵敏度、脉冲于模拟模式的线性拟合达到要求后,将标准溶液系列及试样分别引入仪器,绘制标准曲线、计算回归方程,根据方程计算出试样中目标元素的浓度。同时,以纯水代替样品进行测定,空白值测定结果需低于方法测定下限。

2 结果与分析

2.1 内标元素的选择

ICP-MS 法使用内标法为校准方法,内标物的选择应尽量能够与被测元素性质相似,质量数相近的,故根据本次分析物质量选取铬(53)、铜(63),选择 Sc、砷(75),选择 Ge、镉(114),选择 In、铅(208),选择 Bi 作为内标。

2.2 工作参数的设定

工作参数设定,保持高频入射功率在 1400 W 左右,雾化器流速在 1.00 L/min 左右。通常情况,冷却气流速为 15.00 L/min,雾化器和辅助气流速在 1.00 L/min 左右,蠕动泵速度在 0.5 rps。以跳峰作为主要测量方式,保证跳峰停留时间在 100 ms 左右,确保采样点数及重复次数适宜,一般不超出 7 次。每个样品分析时间基本在 3 min 左右。

2.3 线性关系

工作曲线见图 1 所示,每种元素在 0~100.0 μg/L 浓度范围内呈良好线性关系,相关系数均大于 0.999。

2.4 检出限

空白试样结果均为未检出,故对预估方法检出限 2~5 倍的样品测定,测定次数 $n \geq 7$,检出限的计算公式选择:

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中 MDL 为方法检出限(单位为 μg/L);S 为 n 次平行测定的标准偏差; n 为样品的测定次数; $t_{(n-1, 0.99)}$ 为自由度为 $n-1$,置信度为 99 时的 t 分布。

选择 3 倍检出限(limits of detection, LOD)为定量限,6 种元素的检出限、定量限见表 1。检出限在 0.05~0.90 μg/L,定量限在 0.15~2.70 μg/L,说明该方法满足检测样品的要求。

2.5 精密度

以暂养池水为样品,重复性条件测定 6 次的结果计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),结果见表 2。结果 RSD 在 0.8%~2.0%之间,说明精密度

良好。

来进行检测。

2.6 回收率的测定

2.7 实际样品测定

根据样品测定情况选择加标量, 并计算回收率, 结果见 表 3。回收率在 97.3%~111.8%之间, 说明该方法可以用

以辽宁地区暂养池水(淡水池)为样品, 重复性条件测定 6 次, 未发现超标现象。

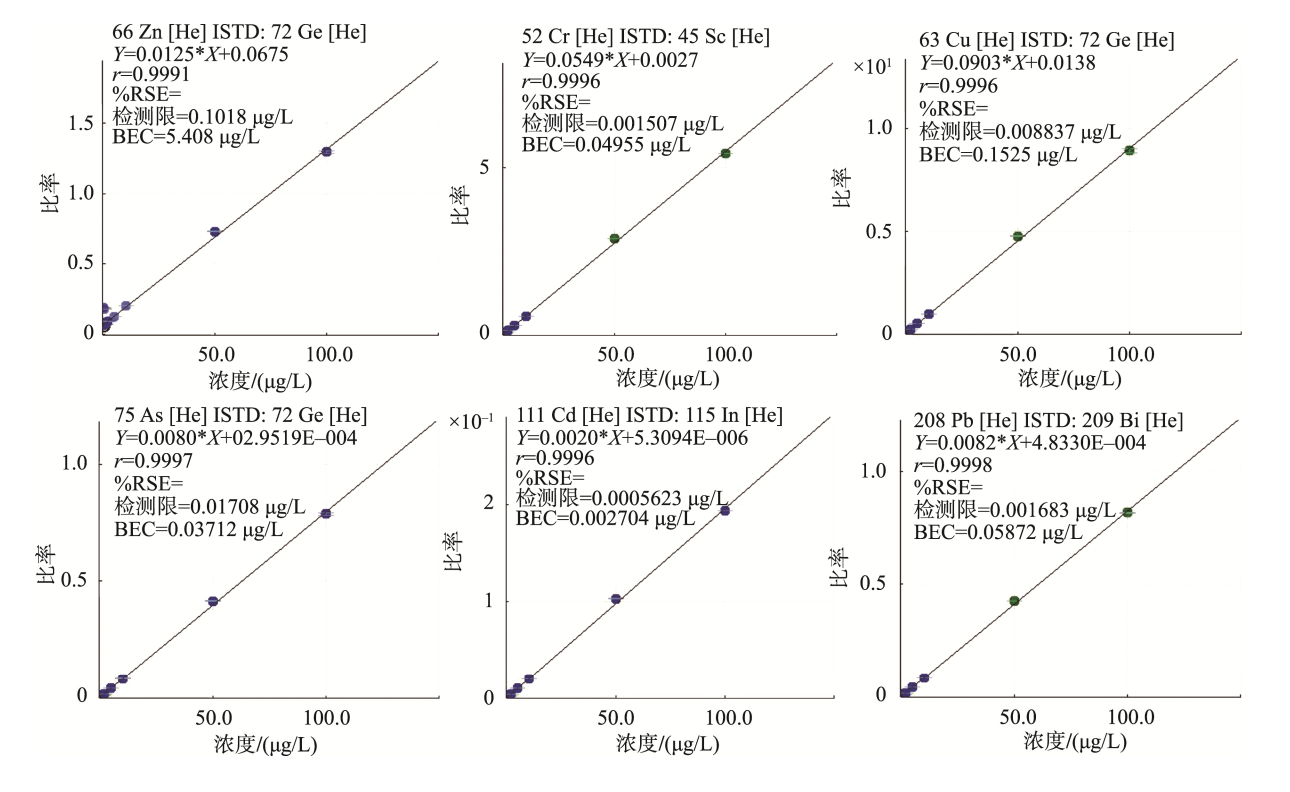


图 1 标准工作曲线
Fig.1 Calibrated curve

表 1 方法检出限测定结果(μg/L)
Table 1 Results of the detection limit of the determination method(μg/L)

元素	相对偏差	t 值	检出限	定量限
铅 Pb	0.016	3.143	0.05	0.15
镉 Cd	0.018	3.143	0.06	0.18
砷 As	0.026	3.143	0.08	0.24
锌 Zn	0.287	3.143	0.90	2.70
铜 Cu	0.028	3.143	0.09	0.27
铬 Cr	0.112	3.143	0.35	1.00

3 结论与讨论

目前现行有效标准^[14-19]中有关养殖用水水质指标的有 GB 11607—1989《渔业水质标准》^[17]、NY 5051-2001《无公害食品 淡水养殖用水 水质》^[18]、NY 5052—2001《无公害食品 海水养殖用水 水质》^[19]等。其中具体指标如表 4:

由于现行标准中没有针对暂养池用水水质,可参照养殖用水标准。由表 1~3 可以看出,本研究应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测得结果数据,检出限及回收率满足样品检测需求,样品检测结果均满足相关标准限值要求,检测时间短,每个样品测试时间在 3 min 以内,多个元素同时出结果,有利于暂养池水中重金属元素残留的及时监测。

表 2 精密度实验结果($n=6, \mu\text{g/L}$)
Table 2 Results of sample determination and precision experiments($n=6, \mu\text{g/L}$)

元素	平均值	相对标准偏差/%
铅 Pb	2.135	1.6
镉 Cd	0.240	2.0
砷 As	0.538	0.8
锌 Zn	18.40	0.9
铜 Cu	5.970	1.0
铬 Cr	9.570	1.0

表 3 回收率测定结果($\mu\text{g/L}$)
Table 3 Results of the determination of recovery rate ($\mu\text{g/L}$)

元素	样品测定结果/ ($\mu\text{g/L}$)	添加水平/ ($\mu\text{g/L}$)	测定结果/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/%
铅 Pb	2.07	10.0	12.9	106.9
镉 Cd	0.231	10.0	10.5	102.6
砷 As	0.546	10.0	10.3	97.7
锌 Zn	18.6	100.0	117.0	98.7
铜 Cu	6.01	10.0	17.9	111.8
铬 Cr	9.52	10.0	19.0	97.3

表 4 现有标准及限量
Table 4 Current standards and limits

标准	元素					
	铅 Pb	镉 Cd	砷 As	锌 Zn	铜 Cu	铬 Cr
NY 5051	≤0.05	≤0.005	≤0.05	≤0.1	≤0.01	≤0.1
NY 5052	≤0.05	≤0.005	≤0.03	≤0.1	≤0.01	≤0.1
GB 11607	≤0.05	≤0.005	≤0.03	≤0.1	≤0.01	≤0.1

注: 单位为 mg/L。

参考文献

[1] 吴永盛, 徐金龙, 黄武, 等. 2016 年湛江养殖场养殖用水中 6 种重金属含量监测分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(3): 987–992.
WU YS, XU JL, HUANG W, *et al.* Monitoring and analysis of 6 kinds of heavy metals in aquaculture water of Zhanjiang farms in 2016 [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(3): 987–992.

[2] 郭远明. 海洋贝类对水体中重金属的富集能力研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
GUO YM. The study about bioconcentration ability of seashell to heavy metal [D]. Qingdao: China Ocean University, 2008.

[3] 赵涛涛, 于美波, 安萍. 水产养殖过程中常见的水质问题及解决办法[J]. 农村经济与科技, 2020, 31(15): 75–76.
ZHAO TT, YU MB, AN P. Common problems and solutions of water quality in aquaculture [J]. Rural Eco Sci Technol, 2020, 31(15): 75–76.

[4] 江晨洁, 吴光红, 张美琴, 等. 全国 6 省市甲壳类水产品中铅和镉污染情况调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(8): 3237–3246.
JIANG CJ, WU GH, ZHANG MQ, *et al.* Investigation and analysis of Pb and Cd pollution in 6 provinces and municipalities in the crustacean [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(8): 3237–3246.

[5] 葛奇伟. 养殖贝类重金属特征污染物的筛选及其风险评价[D]. 宁波: 宁波大学, 2012.
GE QW. Screening heavy metal characteristic pollutants in cultured shellfish and risk assessment [D]. Ningbo: Ningbo University, 2012.

[6] GB 11607—1989 渔业水质标准[S].
GB 11607—1989 Fishery water quality standard [S].

[7] GB 7475—87 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法[S].
GB 7475—87 Determination of copper, zinc, lead and cadmium in water-Atomic absorption spectrophotometry [S].

[8] GB 7485—87 水质 总砷的测[S].
GB 7485—87 Water quality-Determination of total arsenic [S].

[9] 叶红梅, 易伟, 李兆千. 养殖池塘水质重金属检测技术[J]. 中国水产, 2008, (9): 59–61.
YE HM, YI W, LI ZQ. Detection technology of heavy metals in water quality of aquaculture ponds [J]. Chin Fish, 2008, (9): 59–61.

[10] 魏瑞丽. ICP-MS 法测定水质 12 种元素方法确认与验证[J]. 绿色科技, 2019, (18): 105–110.
WEI RL. Confirmation and verification of ICP-MS method for determination of 12 elements in water quality [J]. J Green Sci Technol, 2019, (18): 105–110.

[11] 孙莎. ICP-MS 法测定水质 Cd、Cu、Pb 的方法验证与确认[J]. 绿色科技, 2019, (10): 103–105.
SUN S. Verification and confirmation of ICP-MS method for determination of Cd, Cu and Pb water quality [J]. J Green Sci Technol, 2019, (10): 103–105.

[12] 鲁森娟, 凌飞, 柳展飞. 电感耦合等离子体质谱法测定水中 20 种金属元素[J]. 能源环境保护, 2016, 30(6): 56–58.
LU MJ, LING F, LIU ZF. Study on determination of 20 kinds of elements in the water by ICP-MS [J]. Energy Environmental Protection, 2016, 30(6): 56–58.

[13] 王霞, 王经顺, 刘雷, 等. ICP-MS 法同时测定饮用水中多种元素[J]. 环境研究与监测, 2011, 3: 1–2.
WANG X, WANG JS, LIU L, *et al.* Simultaneous determination of multi-elements in drinking water by ICP-MS [J]. Environ Res Monit, 2011, 3: 1–2.

[14] SERPIL K. Survey of trace elements in bottled natural mineral waters using ICP-MS [J]. Environ Monit Assess, 2019, 191: 1–7.

[15] 冯林敏. 浅谈 ICP-MS 在突发性水污染事件中对重金属元素的应急检测应用[J]. 四川水利, 2019, 40(3): 99–102.
FENG LM. Application of ICP-MS in emergency detection of heavy metal elements in sudden water pollution events [J]. Sichuan Water Res, 2019, 40(3): 99–102.

[16] 章文文. ICP-MS 法测定地标水中痕量金属元素[J]. 广州化工, 2019, 47(9): 143–145, 178.
ZHANG WW. Determination of trace metal elements in landmark water by ICP-MS [J]. Guangzhou Chem Ind, 2019, 47(9): 143–145, 178.

(责任编辑: 于梦娇)

[17] GB 11707—1989 渔业水质[S].

GB 11707—1989 Water quality standard for fisheries [S].

作者简介

[18] NY 5051—2001 无公害食品 淡水养殖用水水质[S].

NY 5051—2001 Pollution-free food-The quality of freshwater aquaculture water [S].

孙 瑶, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 15140588235@163.com

[19] NY 5052—2001 无公害食品 海水养殖用水水质[S].

NY 5052—2001 Pollution-free food-The quality of mariculture water [S].

“天然产物综合利用与检测”专题征稿函

天然产物是指由动物、植物或昆虫、海洋生物和微生物体内分离出来的生物二次代谢产物及生物体内源性生理活性化合物。近年来随着养生理念逐渐深入人心,天然产物对健康促进作用的相关研究也获得了越来越多的关注。此外,茶多酚、香辛料、壳聚糖、细菌素等天然产物在食品的护色保鲜领域也起着重要的作用。我国是天然资源大国,也是应用天然产物历史最悠久的国家之一。如何充分发挥我国的资源优势,从而更好地利用我国丰富的自然资源,是亟待解决问题。

鉴于此,本刊特别策划了“天然产物综合利用与检测”专题。专题将围绕天然产物的作用机理、分离鉴定、分析提纯、活性评价以及天然产物综合利用与检测等,或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可,专题计划在 2021 年 4 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员与本专题主编吕兆林教授特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件,综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 2 月 28 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下,希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**天然产物综合利用与检测**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“2021 专题: **天然产物综合利用与检测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **天然产物综合利用与检测**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部