

# 电感耦合等离子体质谱法测定海鱼中 6 种重金属含量

马 玲, 杨立学\*, 冯 佩, 李丽敏

(石家庄疾病预防控制中心, 石家庄 050011)

**摘 要:** **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法测定海鱼中 6 种重金属的检测方法。**方法** 样品用硝酸溶液微波消解进行前处理, 采用电感耦合等离子体质谱法对样品中 6 种重金属进行测定。**结果** 各元素在 0~1.0 mg/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数均>0.999。方法检出限为铅:2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 镉: 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 汞: 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 砷: 12.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 铬: 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 镍: 13  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。回收率为 92.4%~101%, 相对标准偏差为 2.1%~4.5%。**结论** 该方法具有较高灵敏度、准确度及精密度, 适用于海鱼中 6 种重金属元素的测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 重金属; 海鱼

## Determination of 6 kinds of heavy metals in marine fish by inductively coupled plasma-mass spectrometry

MA Ling, YANG Li-Xue\*, FENG Pei, LI Li-Min

(Shijiazhuang Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050011, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of six heavy metals in the marine fish by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The samples were pretreated by microwave digestion in nitric acid solution, and 6 heavy metals in the samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** There was a good linear relationship in the range of 0~1.0 mg/L, and the correlation coefficients were all >0.999. The detection limit of the method was 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for lead, 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for cadmium, 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for mercury, 12.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for arsenic, 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for chromium and 13  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for nickel. The recoveries were 92.4%~101%, and the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 2.1%~4.5%. **Conclusion** This method has high sensitivity, accuracy and precision, and is suitable for the determination of six heavy metals in marine fish.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma-mass spectrometry; heavy metal; marine fish

## 0 引 言

食品安全作为重大的民生问题, 关系人民群众身体

健康和生命安全, 关系社会和谐稳定。随着国家经济的发展和人们生活水平的提高, 海产品在人们饮食中的比例不断提升。然而, 近年来工业废水、生活污水等大量排入

基金项目: 石家庄市科学技术研究与发展计划项目(171461883)

Fund: Supported by the Science and Technology Research and Development Project of Shijiazhuang (171461883)

\*通信作者: 杨立学, 主任技师, 主要研究方向为食品污染物检测。E-mail: ylx123456@163.com

\*Corresponding author: YANG Li-Xue, Chief Technician, Physicochemical Study of Food Contaminants, Shijiazhuang Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050011, China. E-mail: ylx123456@163.com

海中, 导致海洋水体环境严重污染, 海产品的食用安全性越来越引起人们的质疑。重金属具有高毒性、蓄积性等特点, 是海产品中比较常见且污染严重的一类污染物, 这些重金属会随食物链最终转化为具有较高毒性的化合物, 并且很多重金属具有毒性累积, 半衰期时间较长, 能够形成慢性或急性毒性反应, 同时对人体有致癌或致畸等作用, 严重危害人类健康<sup>[1-4]</sup>。尤其是重金属砷、铅、镉和汞等, 人类一旦长期食用, 就会导致智力受损, 认知能力低下, 损害神经系统, 引起语言和听觉障碍, 甚至出现行为异常等现象<sup>[2-5]</sup>。因此, 人们对海产品食品安全性的研究越来越重视。

目前, 食品污染物种类繁多, 基质复杂, 重金属组分含量较低, 在检测中对各元素的逐项分析和反复操作易造成元素的污染和损失, 大大增加分析工作的难度<sup>[5-14]</sup>。因此, 本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法一次性测定海鱼中 6 种重金属(Pb、Cd、Cr、Hg、As 和 Ni)的含量, 检测过程中采用仪器的碰撞/反应、动能歧视等技术以消除多原子分子离子的干扰, 降低检测误差, 确保方法的准确性, 以期海鱼中重金属含量的准确测定提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

7900 型号电感耦合等离子质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)(美国 PE 公司); Milli-Q 型超纯水机(美国密理博公司); AB204-E 型十万分之一天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

硝酸(色谱纯, 默克公司); 铅、镉、砷、铬、镍、硒标准储备液(N9301721, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 色谱纯, 美国 PE 公司); 汞标准储备液(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 色谱纯, 美国 Agilent 公司); Au 溶液(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , GSB 04-1715-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 半胱氨酸溶液(色谱纯, 德国默克试剂公司); 海鱼(石家庄市超市提供)。

### 1.2 标准系列溶液的配 置

混合标准溶液(铅、镉、砷、铬、镍、硒)的配制: 吸取质量浓度为 100  $\text{mg}/\text{L}$  的多元素混合标准储备液, 用硝酸溶液(5+95, V/V)逐次稀释为质量浓度为 0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0、1000.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的标准系列。

汞标准溶液的配制: 取适量汞标准储备液, 用硝酸溶液(5+95, V/V)逐次稀释, 加汞标准稳定剂金标逐级稀释配

成质量浓度为 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的标准系列溶液。

### 1.3 样品前处理

称取不同海鱼样品 0.5 g 于微波消解罐中, 加入 10 mL 硝酸溶液过夜冷消化后, 旋紧罐盖, 按照消解参考条件(见表 1)消解, 冷却后取出, 打开罐盖排气, 将消解罐放在控温电热板上, 于 100  $^{\circ}\text{C}$  加热赶酸 20 min 后, 将消化液转移至 50 mL 容量瓶中, 用少量水分 3 次洗涤内罐, 合并洗涤液定容至刻度, 混匀备用, 同时做试剂消化空白实验。

表 1 样品消解参数

Table 1 Sample digestion parameters

步骤	控制温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

### 1.4 仪器分析参数

电感耦合等离子质谱仪工作参数如表 2 所示。

### 1.5 采用 Au 溶液和半胱氨酸溶液比对汞(Hg)记忆效应的影响

ICP-MS 测定汞元素时会存在记忆效应, 为了减少记忆效应, 可通过加入特定的溶液来进行消除<sup>[13]</sup>。实验加入 Au 溶液和半胱氨酸硝酸溶液 2 种方法做对比, 5.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  Hg 溶液与 5%硝酸溶液交叉进样时, Au 溶液对汞的记忆效应的影响为, 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  Au 溶液加入到 Hg 溶液中, 测定空白溶液中 Hg 的浓度为 0.09  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; 0.2%半胱氨酸硝酸溶液溶液加入到 Hg 溶液中, 测定空白溶液中 Hg 的浓度为 0.12  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。实验显示, 2 种方法对 Hg 的记忆消除均有效, 但 Au 溶液法对 Hg 的记忆消除反应更有力, 故本研究采用 Au 标稳定剂。

### 1.6 ICP-MS 干扰及消除

对 ICP-MS 的质谱干扰主要有同量异位素、双电荷、多原子离子、氧化物等, 如  $m/z$ (质荷比)=52 [ $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ ], 63 [ $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ ], 80 ( $^{40}\text{Ar}^2$ ), 114 ( $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ )等会影响到 Cr、Cu、Se 和 Cd 等的测定, 使其方法检测限变差, 可以通过调谐仪器和应用碰撞/反应池技术来消除<sup>[3]</sup>。

表 2 电感耦合等离子质谱仪工作参数

Table 2 Working parameters of ICP-MS

仪器参数	射频功率 /W	等离子体气流量 /(L/min)	载体流量 /(L/min)	辅助气流量 /(L/min)	氦气流量 /(mL/min)	雾化室温度 / $^{\circ}\text{C}$	分析泵速 /(r/s)
数值	1500	15.0	0.8	0.4	4.5	2	0.1

## 2 结果与分析

### 2.1 线性关系

平行测定 11 次空白样品溶液, 并采用 3 倍空白样品溶液的标准偏差计算方法检出限, 10 倍空白样品溶液的标准偏差计算金属方法定量限。结果见表 3。由表 3 可以看出, 6 种元素的标准曲线均具有良好的线性关系, 其相关系数均在 0.999 以上。

### 2.2 回收率测定结果

从海鱼产品中选取 1 份鱼样品进行加标回收测定, 准确称取 4 份 0.5 g 样品, 2 份为本底值测定, 2 份作加标回收实验, 向样品中分别加入 2 种 Pd、Cd、Hg、As、Cr 和 Ni 的混标溶液, 经上述实验处理后测定加标回收率, 结果显示各元素回收率在 92.4%~101% 之间(表 4), 相对标准偏差(relative standard deviations, RSD)低于 5%。该结果表明本

方法具有较高的加标回收率, 且方法精密度好。

### 2.3 仪器精密度测定结果

准确称取 6 份 0.5 g 加标样品作为平行样, 平行测定 6 次, 计算仪器精密度和所有元素的相对标准偏差, 结果见表 5。由表 5 可以看出相对标准偏差范围为 2.1%~4.5%, 精密度高, 方法精密度符合要求。

### 2.4 海鱼样品中重金属元素含量的测定结果

对市售部分海水鱼进行 6 种重金属元素含量测定, 结果如表 6 所示。可知样品中 Pb、Cd、Hg、As、Cr 和 Ni 总检出率分别是 63.5%、52.2%、38.2%、32.1%、54.2%、70.7%, 根据 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》<sup>[15]</sup>, 其合格率均为 100%。6 种重金属的含量均无超标现象, 但大部分食品中仍有微量重金属检出, 样品污染程度较轻, 总体来说, 本研究选取的海鱼样品的质量安全有一定的保证。

表 3 各元素线性关系结果  
Table 3 Results of the linear relationship between the elements

金属元素	线性回归方程	线性系数( <i>r</i> )	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Pb	$Y=207.2X+175.2$	0.9994	0.0025	0.025
Cd	$Y=320.1X-338.3$	0.9995	0.0003	0.003
Hg	$Y=265.2X-62.2$	0.9993	0.0025	0.025
As	$Y=623.5X+352.4$	0.9997	0.0125	0.0375
Cr	$Y=0.72 X+0.043$	0.9998	0.01	0.10
Ni	$Y=725.8X+950.0$	0.9999	0.013	0.13

表 4 加标回收结果  
Table 4 Label recovery results

元素	本底测定值/(mg/kg)	加标量/ $\mu\text{g}$	加标后测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
Pb	0.0110	0.015	0.0391	95.1	2.3
		0.05	0.1121	101	1.6
		0.10	0.2050	97.2	0.9
		0.005	0.0160	93.0	1.4
Cd	0.0072	0.01	0.0260	95.6	2.9
		0.05	0.1050	97.9	1.5
		0.005	0.0131	96.3	2.1
Hg	0.0035	0.008	0.0192	97.4	2.2
		0.01	0.2281	97.1	1.7
		0.015	0.0410	93.2	0.8
As	0.0140	0.05	0.1082	94.7	1.1
		0.10	0.2099	98.1	1.6
		0.015	0.0777	95.7	3.2
Cr	0.0512	0.05	0.1416	93.7	2.6
		0.10	0.2500	99.5	0.7
		0.015	0.0750	92.4	3.3
Ni	0.0416	0.05	0.1356	95.8	2.9
		0.10	0.1195	98.9	1.0

表 5 仪器精密度实验结果  
Table 5 Experimental results of instrument precision

元素	测量值						RSD/%
	0.0399	0.0411	0.0408	0.0397	0.0388	0.0402	
Pb(mg/kg)	0.0399	0.0411	0.0408	0.0397	0.0388	0.0402	2.1
Cd(μg/kg)	24.98	24.98	27.01	26.16	25.97	26.34	2.5
Hg(μg/kg)	19.61	19.89	21.01	19.61	19.91	20.02	2.6
As(mg/kg)	0.0131	0.0136	0.0141	0.0135	0.0125	0.0127	4.5
Cr(mg/kg)	0.0292	0.0310	0.0306	0.0311	0.0288	0.0297	3.2
Ni(mg/kg)	0.0418	0.0403	0.0397	0.0388	0.0424	0.0409	3.3

表 6 海水鱼中 6 种元素的含量(mg/kg)  
Table 6 Content of six elements in marine fish (mg/kg)

样品	份数	Pb		Cd		Hg		As		Cr		Ni	
		含量范围	检出率/%	含量范围	检出率/%	含量范围	检出率/%	含量范围	检出率/%	含量范围	检出率/%	含量范围	检出率/%
带鱼	27	<0.007~0.0811	55.6	<0.0003~0.0217	37.0	<0.0025~0.1050	51.9	<0.0125~0.1035	33.3	<0.01~0.098	70.3	<0.013~0.1541	59.3
黄花鱼	21	<0.007~0.0461	42.9	<0.0003~0.0220	42.9	<0.0025~0.0557	28.6	<0.0125~0.0557	19.0	<0.01~0.0557	42.9	<0.013~0.0974	61.9
平鱼	30	<0.007~0.0178	66.7	<0.0003~0.0046	53.3	<0.0025~0.0340	23.3	<0.0125~0.0340	30.0	<0.01~0.0340	73.3	<0.013~0.0558	83.3
鲈鱼	28	<0.007~0.0235	71.4	<0.0003~0.0125	42.9	<0.0025~0.0221	35.7	<0.0125~0.0221	35.7	<0.01~0.0221	32.1	<0.013~0.132	78.5
鲷鱼	25	<0.007~0.0390	68.0	<0.0003~0.0084	64.0	<0.0025~0.0286	33.3	<0.0125~0.0286	44.0	<0.01~0.0286	48.0	<0.013~0.0679	72.0
金枪鱼	30	<0.007~0.0277	70.0	<0.0003~0.0140	56.7	<0.0025~0.0193	46.7	<0.0125~0.0193	20.0	<0.01~0.0193	63.3	<0.013~0.0761	56.7
金昌鱼	31	<0.007~0.0231	58.1	<0.0003~0.0169	35.5	<0.0025~0.0193	16.1	<0.0125~0.0193	38.7	<0.01~0.0193	29.0	<0.013~0.0686	87.1
海桂鱼	17	<0.007~0.0118	58.8	<0.0003~0.0213	47.1	<0.0025~0.0343	41.2	<0.0125~0.0343	23.5	<0.01~0.0343	35.3	<0.013~0.0598	58.8
多宝鱼	18	<0.007~0.0176	61.1	<0.0003~0.0059	66.7	<0.0025~0.0271	55.5	<0.0125~0.1140	44.4	<0.01~0.0414	50.0	<0.013~0.0692	61.1
红鲷鱼	22	<0.007~0.0356	81.9	<0.0003~0.0982	86.3	<0.0025~0.0196	63.6	<0.0125~0.1705	31.8	<0.01~0.0227	40.9	<0.013~0.0437	77.3
总	249	<0.007~0.0811	63.5	<0.0003~0.0982	52.2	<0.0025~0.1050	38.2	<0.0125~0.1140	32.1	<0.01~0.098	54.2	<0.013~0.1541	70.7

### 3 结论与讨论

本研究采用电感耦合等离子体质谱法测定海水鱼中6种重金属元素,通过内标法对样品中的铅、镉、汞、砷、铬、镍6种元素进行准确的定量分析,其方法精密度和回收率均满足对样品中6种元素进行检测的要求,并且该方法选择性好、干扰少,适用于海鱼中6种重金属的测定。

#### 参考文献

- [1] 庞小莲, 陈婷婷, 刘兰. ICP-MS 法测定药食同源性食物中的重金属及有害元素[J]. 食品工业科技, 2019, 40: 280–285.  
PANG XL, CHEN TT, LIU L. Determination of heavy metals and harmful elements in homologous food by ICP-MS method [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40: 280–285.
- [2] 张杰, 郑德生, 滕克强, 等. 175 件市售婴幼儿食品重金属铅检测情况分析[J]. 现代预防医学, 2014, 41(14): 2535–2536.  
ZHANG J, ZHENG DS, TENG KQ, *et al.* Analysis on the detection of heavy metal lead in 175 commercial infant foods [J]. Mod Prev Med, 2014, 41(14): 2535–2536.
- [3] 刘楠, 汪鹏, 孟春燕, 等. 应用电感耦合等离子体质谱法测定污灌白菜中的10种元素[J]. 环境与职业医学, 2016, 33(4): 398–402.  
LIU N, WANG P, MENG CY, *et al.* Determination of 10 elements in Chinese cabbage by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Environ Occup Med, 2016, 33(4): 398–402.
- [4] 乔兆华, 林勤保, 郭捷, 等. ICP-MS法测定铝塑复合食品包装中的9种重金属[J]. 食品科学, 2015, 36(18): 186–189.  
QIAO ZH, LIN QB, GUO J, *et al.* Determination of 9 heavy metals in aluminum-plastic composite food packaging by ICP-MS method [J]. Food Sci, 2015, 36(18): 186–189.
- [5] 张岩, 马光路, 杨志杰. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定香辛料中铅含量[J]. 食品研究与开发, 2016, 37: 160–162.  
ZHANG Y, MA GL, YANG ZJ. Determination of lead content in spices by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Res Dev, 2016, 37: 160–162.
- [6] 张宏康, 王中媛, 蔡斯斯. ICP-MS 测定食品及相关产品中重金属等元素的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(17): 195–200.  
ZHANG HK, WANG ZY, CAI SS. Advances in ICP-MS determination of heavy metals in food and related products [J]. Food Res Dev, 2016, 37(17): 195–200.
- [7] 何洁仪, 李迎月, 余超, 等. 2006—2011年广州市畜禽肉中铅、镉污染状况分析[J]. 中国食品卫生, 2013, 25(1): 64–67.  
HE JY, LI YY, YU C, *et al.* Analysis of pollution of lead and cadmium in livestock meat in Guangzhou from 2006 to 2011 [J]. Chin J Food Hyg,

2013, 25(1): 64–67.

- [8] 李杰, 冷安芹, 周定友, 等. 微波消解-ICP-MS 测定纸质食品接触制品中六种元素[J]. 食品工业, 2020, 41(2): 309–312.  
LI J, LENG AQ, ZHOU DY, *et al.* Microwave digestion-ICP-MS determination of six elements in paper food contact products [J]. Food Ind, 2020, 41(2): 309–312.
- [9] TÓTHA G, HERMANNB T, DA SILVA MR, *et al.* Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety [J]. Environ Int, 2016, (88): 299–309.
- [10] SENGLY S, ELODIE A, ADRIEN S, *et al.* Nutritional benefits and heavy metal contents of freshwater fish species from Tonle Sap lake with SAIN and LIM nutritional score [J]. J Food Compos Anal, 2020, 27: 103731.
- [11] ZHENG SN, WANG Q, YUAN YZ, *et al.* Human health risk assessment of heavy metals in soil and food crops in the Pearl river Delta urban agglomeration of China [J]. Food Chem, 2020, 316: 126–213.
- [12] BOJUN Y, XUE LW, KYLIE FD, *et al.* Heavy metal concentrations in aquatic organisms (fishes, shrimp and crabs) and health risk assessment in China [J]. Mar Pollut Bull, 2020, 159: 111505–111512.
- [13] 马玲, 马清敏, 张莹, 等. ICP-MS 法同时测定香辛料中的11种金属[J]. 食品工业, 2018, 39(7): 308–310.  
MA L, MA QM, ZHANG Y, *et al.* Simultaneous determination of 11 metals in spices by ICP-MS method [J]. Food Ind, 2018, 39(7): 308–310.
- [14] PRABHAT KR, SANG SL, MING Z, *et al.* Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management [J]. Environ Int, 2019, 125: 365–385.
- [15] GB 2762—2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].  
GB 2762—2012 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].

(责任编辑: 张晓寒)

#### 作者简介



马玲, 博士, 主管技师, 主要研究方向为食品污染监测。  
E-mail: mamalin001@163.com



杨立学, 主任技师, 主要研究方向为食品污染物检测。  
E-mail: ylx123456@163.com