

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 μg/kg, 镉: 0.3 μg/kg, 汞: 2.5 μg/kg, 砷: 12.5 μg/kg, 铬: 10 μg/kg, 镍: 13 μg/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 μg/kg for lead, 0.3 μg/kg for cadmium, 2.5 μg/kg for mercury, 12.5 μg/kg for arsenic, 10 μg/kg for chromium and 13 μg/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^[1-4]。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^[2-5]。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^[5-14]。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 mg/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^[13]。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^[3]。

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》^[15], 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/ μg | 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/% |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | 平均值 | 0.0399 | 0.0411 | 0.0408 | 0.0397 | 0.0388 | |
| Pb(mg/kg) | 0.0401 | 0.0399 | 0.0411 | 0.0408 | 0.0397 | 0.0388 | 2.1 |
| Cd(μg/kg) | 26.07 | 24.98 | 24.98 | 27.01 | 26.16 | 25.97 | 2.5 |
| Hg(μg/kg) | 20.01 | 19.61 | 19.89 | 21.01 | 19.61 | 19.91 | 2.6 |
| As(mg/kg) | 0.0133 | 0.0131 | 0.0136 | 0.0141 | 0.0135 | 0.0125 | 4.5 |
| Cr(mg/kg) | 0.0301 | 0.0292 | 0.0310 | 0.0306 | 0.0311 | 0.0288 | 3.2 |
| Ni(mg/kg) | 0.0407 | 0.0418 | 0.0403 | 0.0397 | 0.0388 | 0.0424 | 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] SENGLEY 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