

微波消解 - ICP/MS 法同时测定水产品中 13 种元素

袁静, 王亚林, 汤洁

(扬州市环境监测中心站, 江苏 扬州 225007)

摘要: 用硝酸 - 双氧水体系微波消解, 以 In、Sc 为内标, 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP/MS) 同时测定水产品中 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb 等 13 种元素。各元素的检出限在 0.05 ng/g ~ 0.064 μg/g 之间, 样品平行测定 4 次的 RSD < 5%, 鲢鱼样品的加标回收率在 81% ~ 117% 之间。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 元素分析; 水产品

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006 - 2009(2013)05 - 0031 - 03

Simultaneous Determination of 13 Elementals in Aquatic Products by Microwave Digestion-ICP/MS

YUAN Jing, WANG Ya-lin, TANG Jie

(Yangzhou Environmental Monitoring Center, Yangzhou, Jiangsu 225007, China)

Abstract: A method was developed to simultaneously determine 13 elementals by microwave digestion - ICP/MS in aquatic products with Cesium and Indium as internal standards. $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ was used to digest the samples. The method detection limits of the 13 elementals ranged from 0.05 ng/g to 0.064 μg/g and the RSDs of 4 parallel determination were less than 5%. The spiked recoveries of silver carp were between 81% and 117%.

Key words: Microwave digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS); Elemental analysis; Aquatic products

近年来,水环境污染问题受到越来越多的关注。除采用传统的化学分析手段监测,以了解水环境污染的风险外,生物监测也成为环境风险评估的重要内容^[1]。美国 EPA 生物监测体系采用鱼体内生物富集性污染物的含量来表征河流污染程度,以及对食鱼类动物和人类产生的影响^[2]。水产品是人类膳食的重要组成部分,也是营养成分的重要来源。由于水产品对各种元素有一定的富集作用,因而测定其中污染元素含量成为目前食品安全学科研究的重点内容,也是对水产品污染程度的重要监控手段。《食品卫生检验方法理化标准汇编》(GB/T 5009 - 2003)对水产品中部分元素提供了不同的消解和测定方法,当需要同时测定多种元素时,分析较为繁琐。已有文献对其中部分操作方法做了改进^[3-5],提高了工作效率,降低了方法检出限。

电感耦合等离子体质谱 (ICP/MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的分析技术,具有灵敏度高、干扰少、重现性好、分析效率高等特点。今采用微波消解 - ICP/MS 法同时测定长江扬州段水产品中的 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb 等 13 种元素,方法检出限低,操作简便。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

X Series II 型等离子体质谱仪,美国 Thermo Fisher 公司; Mars 5 型微波消解系统,美国 CEM 公司; Millipore 超纯水制备装置,美国 Millipore 公司。

25 mg/L ~ 500 mg/L 混合标准溶液(含 Sb、Cr、

收稿日期: 2012 - 11 - 03; 修订日期: 2013 - 07 - 16

作者简介: 袁静(1971—),女,江苏南通人,高级工程师,学士,从事环境监测工作。

Co、Cu、Ni、V、As、Pb、Cd、Se、Tl、Zn、Ba等), 10 mg/L内标液(含In、Sc等), 美国Accu Standard公司; 硝酸(工艺超纯)、30%双氧水(优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 10 mg/L调谐液(含Be、Co、In、Li、U等), 美国Inorganic Venture公司; 超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 试验步骤

1.2.1 试样制备

将鱼类肌肉、贝壳类软体分别用匀浆机匀浆后备用。

1.2.2 微波消解

准确称取0.5 g(精确至0.000 1 g)样品于消解罐中, 分别加入10 mL硝酸、3 mL双氧水, 放置3 h预消解。待反应趋缓, 加盖密闭, 置于微波消解炉内消解。设定消解程序为: 5 min升至120 °C, 保持3 min, 再在7 min内升至180 °C, 并保持15 min。消解结束, 待消解罐冷却后开盖, 用超纯水定容至25 mL, 备测。同时制备2个空白溶液。

1.2.3 标准溶液配制

将混合标准溶液用1%硝酸溶液稀释配制成为2.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的Sb、Cr、Co、Cu、Ni、V标准系列, 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的As、Pb标准系列, 0.500 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的Cd、Se、Tl标准系列, 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的Zn、Ba标准系列。

1.2.4 仪器主要工作参数

用1.00 $\mu\text{g/L}$ 调谐液按操作要求将仪器调节至最佳状态, 使ICPS计数分别为: Li > 6 000、Be > 2 000、Co > 15 000、In > 40 000、U > 80 000。仪器主要工作参数为: 射频功率1 200 W; 辅助气流量0.7 L/min; 冷却气流量13.0 L/min; 镍采样锥截取锥; 雾化器压力180 kPa; 载气流量0.9 L/min; 采样深度150 mm; 数据采集模式为主跳峰。

2 结果与讨论

2.1 微波消解试剂的选择

《食品卫生检验方法理化标准汇编》(GB/T 5009-2003)为测定水产品中的As、Pb、Cu、Zn、Cd等提供了几种试样前处理方法。这些方法有的只针对某一种元素, 有的使用了大量高氯酸、盐酸、硝

酸, 不仅前处理操作较为繁琐, 而且引入过多的强酸或其他基体, 使消解液成分更加复杂。在微波密闭条件下, 高氯酸分解会使罐内压力增大, 造成安全隐患, 且使用盐酸、高氯酸而引入大量氯会对质谱造成一定干扰。已有文献对水产品前处理方法做了改进, 如采用8 mL硝酸微波消解-10 mL石油醚萃取脂肪^[3]、干法灰化前处理^[4]、5 mL硝酸-2 mL双氧水微波消解^[5]等。试验表明, 当样品质量在0.5 g左右时, 采用10 mL硝酸-3 mL双氧水体系微波消解, 能使样品消解完全, 消解液清澈透明, 各元素的回收率均较高, 其中双氧水的加入显著提高了氧化能力。

2.2 内标元素的选择

ICP-MS测定时为避免仪器波动引起误差, 常用⁶Li、⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh、¹¹⁵In、¹⁵⁹Tb、¹⁶⁵Ho、⁷⁴Ge、²⁰⁹Bi等为内标^[6]。测定中当内标强度>120%时, 应考虑其在所测物质中的含量对内标强度的影响, 需改选其他元素作内标, 避免造成测定结果的误差。试验选用20.0 $\mu\text{g/L}$ 的⁴⁵Sc、¹¹⁵In作内标, 内标强度能较好地控制在空白强度的80%~120%之间。

2.3 同位素的选择及干扰校正

ICP-MS干扰分为质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要来自氧化物、多原子离子、同质异位素, 是ICP-MS测定中难以解决的问题。在实际操作中, 同一种元素的不同同位素在不同的操作条件和样品基质中, 其干扰有很大区别, 应尽量选择干扰较少、丰度较高的同位素测定。试验表明, 各待测元素选择下列同位素测定, 结果较为理想, 分别为: ⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、⁸²Se、¹¹⁴Cd、¹²¹Sb、¹³⁷Ba、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb。

几种需校正元素采用仪器软件内已编辑好的校正方程自动修正, 分别为: ⁷⁵As = ⁷⁵M - 3.132 20 \times ⁷⁷ArCl; ⁸²Se = ⁸²M - 1.001 \times ⁸³M; ²⁰⁸Pb = ²⁰⁸M + ²⁰⁶Pb + ²⁰⁷Pb。

2.4 方法检出限

重复测定11次空白溶液, 根据公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限(式中当 $n = 11$ 时, $t = 2.764$)^[7]。当样品质量为0.5 g, 定容体积为25 mL时, 各元素的检出限均低于0.1 $\mu\text{g/g}$, 其中V、Co、Cd、Sb、Tl、Pb等6种元素的检出限均低于5 ng/g, 结果见表1。

2.5 精密度与加标回收试验

用该方法测定长江扬州段的鲢鱼、河蚌、鲤鱼、

昂刺鱼、螺蛳等样品,平行测定 4 次,计算 RSD,并对鲢鱼样品进行加标回收试验 结果见表 2。

由表 2 可见,河蚌、螺蛳中的 13 种元素含量大多数高于鱼类,鲢鱼样品中各元素的加标回收率在

81% ~ 117% 之间,所有样品平行测定 4 次的 RSD < 5%,表明该方法具有较好的精密度和准确度。由于铋盐易水解,消解液应尽快测定,以提高加标回收率和样品测定的准确度。

表 1 方法检出限
Table 1 Method detection limit

元素	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb
检出限	0.003	0.017	0.000 3	0.009	0.009	0.064	0.017	0.013	0.000 2	0.000 4	0.012	0.000 05	0.004

表 2 精密度与加标回收试验结果
Table 2 Test results of precision and spiked recovery

元素	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
鲢鱼	测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.008	0.117	0.003	—	0.197	3.05	0.066	0.182	0.001	0.001	0.090	0.000 9	0.112
	RSD/%	3.2	2.0	2.0	0	0.4	4.2	4.3	1.4	2.2	1.9	0.3	2.1	0.2
	加标质量 $m/\mu\text{g}$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2.0	0.4	0.2	0.2	0.8	2.0	0.2	0.4
	回收率/%	90.3	97.4	83.7	85.8	83.1	117	88.9	81.0	93.1	89.5	97.3	91.8	104
河蚌 1	测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.034	1.35	0.066	0.502	1.19	44.8	0.436	0.232	0.055	0.004	24.1	0.000 4	0.222
	RSD/%	0.1	1.1	1.5	1.0	0.6	1.3	0.3	1.4	1.2	2.6	0.1	2.5	0.8
河蚌 2	测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.058	2.95	0.097	0.605	2.22	118	0.532	0.280	0.067	0.004	60.7	0.000 5	0.427
	RSD/%	1.0	0.1	1.2	0.1	0.1	0.1	2.9	1.4	0.5	1.3	0.1	1.2	0.9
鲤鱼	测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.003	0.095	0.006	0.015	0.130	4.52	0.114	0.392	0.005	0.001	0.135	0.000 9	0.026
	RSD/%	0.2	0.1	0.3	0.1	0.4	0.4	1.7	2.8	0.4	0.6	0.4	0	0.7
昂刺鱼	测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.004	—	0.003	0.023	—	2.52	0.051	0.041	0.004	0.002	0.102	0.000 7	0.075
	RSD/%	0.5	0	0.7	0.9	0	1.1	0.1	2.2	0.4	0.2	0.1	0.4	0.4
螺蛳	测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.049	—	0.074	0.503	10.9	21.2	0.542	0.353	0.137	0.004	40.2	0.000 5	1.51
	RSD/%	0	0	0.2	0.4	0.3	1.0	0.6	1.3	0.6	3.1	0.5	4.4	0.7

3 结语

采用微波消解 - ICP/MS 法同时测定水产品中的 13 种元素,试剂用量少,消解液成分简单,前处理操作简便,测定快速,检出限低,准确度和精密度良好,适用于水产品中多元素的同时分析。

[参考文献]

[1] 刘小卫, 陆光华. 主动生物监测技术在水环境风险评估中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(3): 12 - 15.

[2] 阴琨, 吕怡兵, 滕恩江. 美国水环境生物监测体系及对我国生物监测的建议[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(5): 8 - 12.

[3] 王海涛, 战培荣. 乌苏里江几种水产品中 10 种金属元素的 ICP - MS 对比分析[J]. 分析试验室, 2010, 29(S1): 114 - 117.

[4] 何晋浙, 梁世君. ICP - AES 法测定水产品贝壳肉中 16 种金属元素[J]. 广州食品工业科技, 2003, 19(4): 83 - 84.

[5] 谢华林. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉铬汞砷硒有害元素的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2): 108 - 110.

[6] USEPA. EPA Method 6020A, Inductively coupled plasma-mass spectrometry[S]. Washington DC: USEPA, 2007.

[7] 环境保护部. HJ 168 - 2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

启 事

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。