

ICP-AES法分析测定多种鱼肉中有害元素的研究

何晋浙¹, 刘文涵², 杨开¹, 吴昊¹

1 浙江工业大学生物与环境工程学院食品系, 浙江 杭州 310032

2 浙江工业大学化材学院, 浙江 杭州 310032

摘要 采用湿法消解处理鱼肉样品, 用 ICP-AES 法测定 12 种鱼肉中的有害元素镉、砷、铅和汞。对 ICP 仪器操作参数射频发生器 RF 功率、雾化压力、试液提升量进行了优化选择, 并对镉、砷、铅和汞元素在特定波长下光谱进行了干扰研究, 建立 IECs 模型校正系数。结果表明: 对这些电离电位能较高的元素适当增加射频发生器 RF 功率和降低雾化器压力, 可提高各元素信背比, 降低检出限。铬、铜、砷、锡和钠元素对所测元素产生光谱干扰, 砷元素在 189.042 nm、铅元素在 220.353 nm、镉元素在 228.802 nm、汞元素 184.950 nm 处主要谱线干扰分别是: Cr, Cu, As, Sn 和 Na 元素。淡水鱼肉类主要污染源为铅元素, 海水鱼肉类主要污染源为砷元素。

关键词 鱼肉类; ICP-AES 法; 有害元素; 镉; 砷; 铅; 汞

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)06-1214-04

引言

鱼类肉质中富含蛋白质、低脂肪、味鲜美, 是人类的优质营养肉类食品^[1]。以往对鱼类的营养评价主要侧重于蛋白质、脂肪含量的测定以及氨基酸成分分析。近年来, 随着人们的健康意识理念增强, 对食品营养、维持生命过程和机体健康必需的微量元素及安全亦日益重视^[2-6], 了解其营养矿物元素的分布及可能富集的有害的重金属含量, 食多食少的有益和有害的营养安全性都越来越引起广大消费者的兴趣和关注。本文主要是对 12 种鱼肉(6 种淡水鱼和 6 种海水鱼)中的有害金属元素镉、砷、铅和汞进行了分析测试研究, 并对其安全性进行评价。

样品分析方法主要利用硝酸-高氯酸湿法消解样品及 ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱仪)法, 并对 ICP-AES 法的仪器工艺参数进行了优化研究, 同时应用干扰系数校正法 IECs 模型分别校正了铬在 189.042 nm、铜在 220.353 nm、砷在 228.802 nm、钠、锡在 184.950 nm 下对砷、铅、镉和汞谱线的光谱干扰。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

IRIS Intrepid 电感耦合全谱直读等离子发射光谱仪(美国热电 TJA 公司), DKP- 型电子加热板(上海新仪微波化学科技有限公司)。

样品: 淡水鱼类由杭州市农科院水产研究所提供, 海水养殖鱼类为市售商品, 其主要产地为浙江舟山。

1.2 试剂与标准溶液

As 和 Hg 标准储备液购自国家钢铁材料测试中心, Pb 和 Cd 标准储备液由各自的高纯物质配制, 用硝酸(优级纯)、高纯水(电阻率 18 M Ω ·cm)按标准方法进行配制成浓度为 1 mg·mL⁻¹。

混合标准溶液: 用四种元素的标准储备液, 分别配成浓度为 0, 0.25, 0.5, 2.0, 5.0 μ g·mL⁻¹, 硝酸介质为 5% 的混标液。

1.3 样品制备

称取中段鱼肉捣碎后 3.00 g 于清洗好的聚四氟乙烯杯内, 加入 15 mL 硝酸(2+1), 加盖放置于电子加热板缓慢加热 100 $^{\circ}$ C 0.5 h 后, 冷却浸泡一夜, 再在 170 $^{\circ}$ C 下加热至清样(必要时适当加高氯酸), 用高纯水定容于 50 mL 容量瓶中(平行样品为 3 个)。

1.4 ICP 仪工艺参数设定

据不同元素激发特性, 进行工作参数优化设定, 设置频率为 27.12 MHz, 射频发生器功率 RF 为 950~1150 kW 不等, 雾化器压力 25~30 psi(1 psi=6890 Pa)不等, 辅气流量

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 浙江省分析测试基金项目(04123)资助

作者简介: 何晋浙, 女, 1959 年生, 浙江工业大学生物与环境工程学院食品系高级实验师

e-mail: hjzgd@zjut.edu.cn

为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，试液提升量为 $1.5 \sim 1.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 不等，高波扫描 5 s，低波扫描 30 s，观察方向为垂直方向。

1.5 IECs 模型建立

由 ICP 仪器方法图谱提示，分别配制相关系列干扰元素及所测元素单标浓度标液为：0, 10, 25, 50, $100 \mu\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{L}^{-1}$ ，并配制相应元素的混标液，浓度为：0, 5, 10, 25, 50, $100 \mu\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{L}^{-1}$ ，分别考察对 Cd, As, Pb, Hg 元素可能产生的光谱干扰谱线，建立消除干扰的 IECs 模型，算出干扰效应的校正系数，利用 TEVA 软件扣除干扰信号强度，降低元素测试误差。

2 结果与讨论

2.1 ICP 仪器操作参数优化

ICP 仪器操作参数主要影响因素是射频发生器 RF 功率、雾化压力、试液提升量^[7,8]。本文进行 ICP 仪器操作参数优化试验，辅气流量均为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验结果表明：对于一些电离电位能较高的元素如：Cd, Hg, As 和 Pb^[9]，适当增加 RF 功率和降低雾化器压力 (psi)，可提高各元素信背比，降低检出限 (以 Cd 为例)，优化操作参数见表 1。

试液提升量改变对 As, Pb 和 Hg 元素的参数优化无影响 (以 Pb 为例)、但适当增加 Cd 元素试液提升量有利提高信背比。见图 1、图 2、图 3 和图 4。

Table 1 Optimized operating parameters

元素	RF/W	雾化器压力/psi	试液提升量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
Cd, As, Pb, Hg	1 150	25	1.6

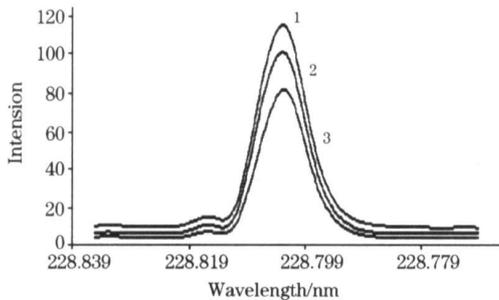


Fig 1 RF power influence for Cd

1: RF 1 350 W; 2: RF 1 150 W; 3: RF 950 W

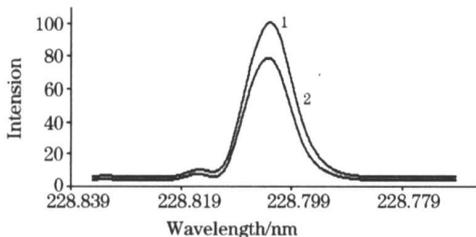


Fig 2 Nebulizer pressure influence for Cd

1: 25 psi; 2: 30 psi

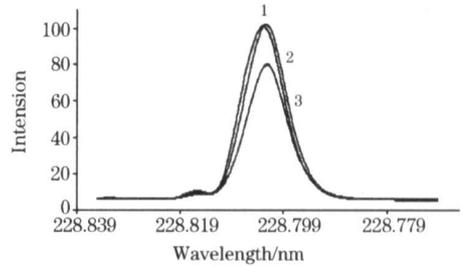


Fig 3 Sample flow influence for Cd

1: $1.70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 2: $1.60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 3: $1.50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

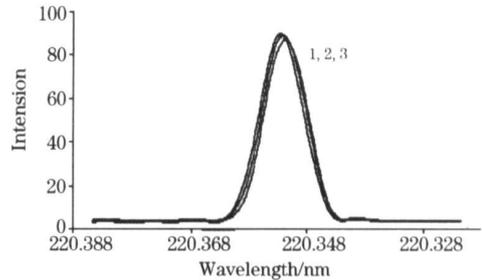


Fig 4 Sample flow influence for Pb

1: $1.70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 2: $1.60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 3: $1.50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2 标准工作曲线与相关系数

以 1.2 节所示配置的混标液，制备标准工作曲线，相关系数均达到 3 个 9 以上，见表 2 及以 Pb 为例的图 5。

Table 2 Concentrations of the standard solutions

元素	标液浓度 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	标准工作曲线与相关系数 r
Cd, As, Pb, Hg	0, 0.25, 0.5, 2.0, 5.0	0.999 6~0.999 9

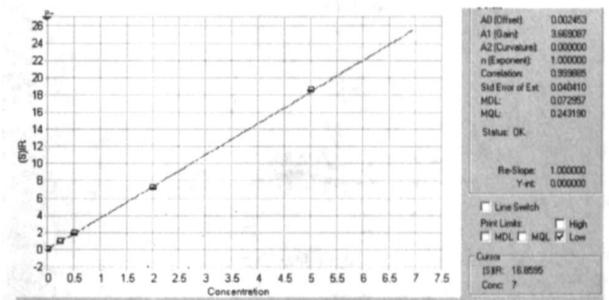


Fig 5 Pb stand curve

2.3 对 Cd, As, Pb, Hg 元素的干扰效应的校正

由于谱线宽度和色散系统分辨率的限制^[9]，干扰线谱线强度将被同时测出，而叠加在分析线强度上成为光谱干扰^[10]。因此，在实际分析中，特别是在复杂基体样品的分析中，须选择适当的分析线，并结合适当的光谱校正技术，才能得到准确的结果^[11-13]。本实验中主要对 Cd, As, Pb 和 Hg 元素的可能存在的光谱干扰谱线进行分析研究，并建立 IECs 模型的校正系数。

研究表明：As 元素在 189.042 nm 、Pb 元素在

220.353 nm, Cd 元素在 228.802 nm、Hg 元素 184.950 nm 处主要谱线干扰分别是: Cr, Cu, As, Sn, Na 元素, 其元素干扰试验图谱分别见图 6, 图 7, 图 8, 图 9 和图 10。As, Pb,

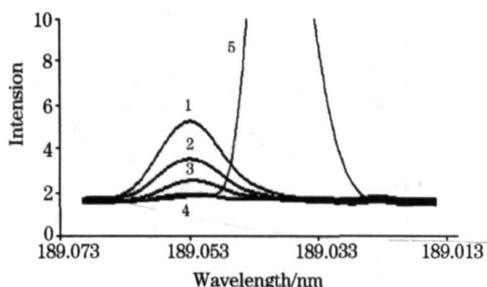


Fig. 6 Cr to As spectral interaction line

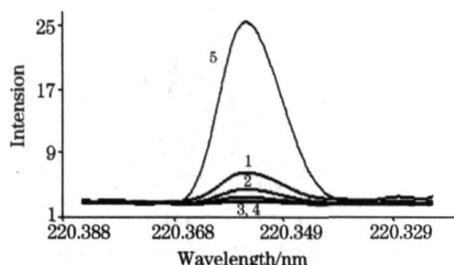


Fig. 7 Cu to Pb spectral interaction line

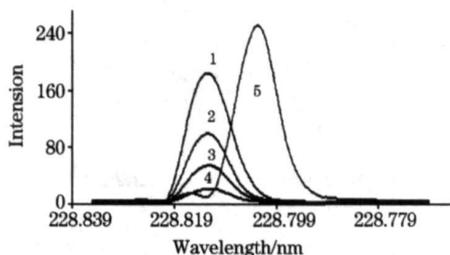


Fig. 8 As to Cd Spectral Interaction line

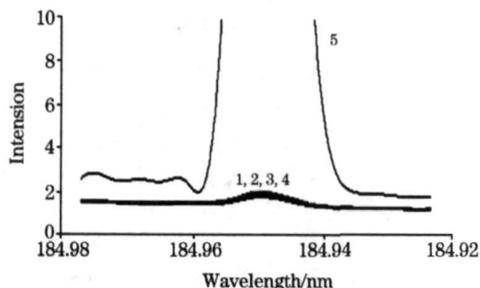


Fig. 9 Na to Hg spectral interaction line

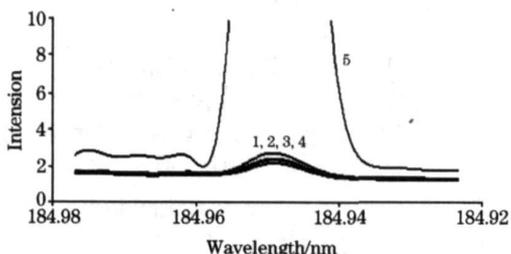


Fig. 10 Sn to Hg spectral interaction line

注释: 1: 1, 2, 3, 4 分别代表系列不同浓度 10, 25, 50, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 干扰元素单标液产生的谱线。2: 5 代表所测元素的谱线

Cd 和 Hg 的 IECs 模型校正系数分别为: 6.58×10^{-4} , 8.36×10^{-4} , 8.31×10^{-3} , 7.64×10^{-4} , 2.13×10^{-4} 。

2.4 分析测试谱线的选择

ICP-AES 法对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 光谱仪具有同步背景校正功能, 因此实验中对每个测定元素选取三条谱线进行测定, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、灵敏度高、精密度好的分析线^[14, 15]。元素分析谱线波长选择结果见表 3。

Table 3 Analytical wavelengths of elements (nm)

元素	Cd	As	Pb	Hg
波长	226.502 2	189.042	220.353	184.950

2.5 方法的检出限试验

对空白溶液重复测定 10 次, 取 3 倍标准偏差为各元素的检出限^[16, 17], 结果见表 4。

Table 4 Detection limits of the method ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

元素	Cd	As	Pb	Hg
检出限	0.000 9	0.008 4	0.006 3	0.003 6

2.6 测定结果

微量元素测定结果见表 5, 数据测量精密度 RSD% 除 Hg 元素在 20.00% 之内, 其他三元素均 $\leq 10\%$ 。

Table 5 The analytical results of samples ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)

元素	Cd	As	Pb	Hg
鲫鱼	0.013 1	0.017 2	0.260	未检出
三角鲂	0.010 8	0.017 2	0.015 7	未检出
丁鲑	0.016 0	0.049 2	0.057 5	未检出
白鲢	0.009 0	0.005 8	0.015 2	未检出
鲟鱼	0.017 0	0.016 7	0.056 7	未检出
包头鱼	0.010 5	0.020 2	0.020 7	未检出
黄鱼	0.014 2	0.132	0.013 3	0.008 17
目鱼	0.059 7	0.159	0.017 7	0.023 8
豚鱼	0.016 5	0.085 2	0.012 2	0.012 3
鲳鱼	0.013 5	0.153	0.013 2	0.007 70
带鱼	0.018 7	0.055 5	0.024 2	0.012 7
勒鱼	0.013 5	0.193	0.031 7	0.009 83

Table 6 Recovery tests ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

元素	样本均值	标准加入值	回收率范围%
Cd	0.011 2	0.012 5	92.8~103.9
As	0.033 3	0.025 0	93.7~105.3
Pb	0.014 5	0.012 5	91.9~110.1

2.7 样品加标回收率试验

以带鱼为例, 取按样品制备方法的样品, 分成 2 份, 一份为样本液, 另一份样液 40 mL 中加入 0.1 mL 按回收率试验要求配制的混标样, 测定元素的加标回收率, 进行回收率试验(3 次试验), 结果见表 6。从结果来看, 方法的回收率均

在 92.8%~110.1% 之间,方法的准确度达到较高的水平。

2.8 讨论

鱼肉类中有害的金属元素 Cd 和 Hg 含量均很低,在安全范围内^[18]。淡水鱼肉类中的 Pb 含量普遍高于海水鱼,在

淡水鱼中有可能的最大污染源为 Pb 元素,而海水鱼 As 含量普遍高于淡水鱼,在海水鱼中有可能存在的最大污染源为 As 元素。鱼肉中 As, Pb, Hg 的安全食用指标分别为: $As \leq 0.5$, $Pb \leq 0.5$, $Hg \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[19]。

参 考 文 献

- [1] Abua Ikema, Nosa O. Egiebor. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2005, 18: 771.
- [2] WANG Ying, XIN Shi-gang(王莹, 辛士刚). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(2): 226.
- [3] HE Jin-zhe, ZHAO Pei-cheng, YANG Kai, et al(何晋浙, 赵培城, 杨开, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(9): 1720.
- [4] David G Aubrey. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51: 882.
- [5] Susan B Goldhaber. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2003, 38: 232.
- [6] Adalberto Alberti-Fidanza, Giovanni Burini, et al. *Science of the Total Environment*, 2002, 287: 133.
- [7] LI Chao(李超). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)*, 2004, 21(3): 556.
- [8] ZHUANG Mei-hua, ZHU Hui-zhong, et al(庄美华, 朱辉忠, 等). *Analysis and Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器)*, 2005, 11(4): 300.
- [9] QIU De-ren(邱德仁). *Atom Spectral Analysis(原子光谱分析)*. Shanghai: Fudan University Press(上海: 复旦大学出版社), 2001. 169, 189, 279.
- [10] DU Bao-an, SHEN Shi-gang, LI Zhi-ting, et al(杜保安, 申世刚, 李志庭, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(1): 113.
- [11] ZHANG Zhuo-yong, LIU Si-dong, et al(张卓勇, 刘思东, 等). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)*, 1997, 14(2): 1.
- [12] HUANG Zong-ping(黄宗平). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2006, 26(2): 43.
- [13] WU Bei-ying, HUANG Shao-wen, et al(吴波英, 黄少文, 等). *Chinese Rare Earth(稀土)*, 2005, 26(5): 17.
- [14] ZOU Ben-dong, AODENG Gao-wa, SHANG Hong-shan, et al(邹本东, 敖登高娃, 尚洪山, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(9): 1496.
- [15] LÜ Jie(吕杰). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(4): 779.
- [16] MO Qing-jun, SONG Lan-hui, WANG Xiu-yan(莫庆军, 宋兰会, 王秀艳). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(12): 1666.
- [17] DAI Jing-jing, LIU Fen(戴晶晶, 刘奋). *Practical Preventive Medicine(实用预防医学)*, 2003, 10(3): 322.
- [18] HOU Zhen-jiang, ZHOU Xiu-mei(侯振江, 周秀梅). *Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究)*, 2004, 21(6): 17.
- [19] YANG Guo-yi(杨国义). *Food Safety and Hygiene(食品安全与卫生)*. Xining: Qinghai People Press(西宁: 青海人民出版社), 2002. 162, 167, 292.

Determination of Harmful Elements in Various Fish Tissues by ICP-AES

HE Jin-zhe¹, LIU Wen-han², YANG Kai¹, WU Hao¹

1. Food Department, College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

Abstract Twelve kinds of fish tissues were wetly decomposed and the harmful elements of Cd, As, Pb and Hg were determined by ICP-AES method in the present paper. The techniques for operating ICP instrument were optimized, spectral interference for elements in special wavelength range was studied, and the correction factor of IECs model was established. The results indicated that the signal to noise ratio and detection limit for elements with higher ionization potential energy may be improved by increasing the radio generator power properly and reducing the nebulizer pressure. There were Cr, Cu, As, Sn and Na elements that mainly disturbed the determined elements such as As(189.042 nm), Pb(220.353 nm), Cd(228.802 nm) and Hg(184.950 nm). The primary contaminating elements in tissues of freshwater fish and seawater fish were Pb and As respectively.

Keywords Fishes; ICP-AES; Harmful elements; Cd; As; Pb; Hg

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)