

# ICP-AES 分析河蚌肉中 14 种微量元素

鲁燕骅<sup>①</sup>

(浙江省质量技术监督检测研究院 杭州市天目山路 222 号 310013)

**摘要** 应用 ICP-AES 测定河蚌肉中 14 种微量元素, 同时进行 ICP-AES 仪器工艺参数优化试验。结果表明: 适当降低射频(RF)发生器功率和增加雾化器压力, 有利于易电离元素(如 K、Na 元素)测试; 适当增加 RF 功率和降低雾化器压力有利于中等电离和难电离元素, 如 Cr、Cd 等其他 12 种元素测试。样品提升量的改变, 对各元素测试影响并不太大。元素测试的相关系数范围为 0.9994—0.9999, 检出限范围为 0.3—18.5 ng · mL<sup>-1</sup>, 回收率范围为 93.6%—104.8% 之间, RSD 为 8.0%。河蚌肉中含有丰富的矿物元素, 如: K、Na、Ca、Mg 及其他一些人体健康所必需的微量元素, 如 Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Cr。但过多食用时, 应考虑有害元素 Cd、As、Pb 潜在的污染危险性, 和一些微量元素的过量性问题。

**关键词** 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 河蚌; 工艺参数; 微量元素

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011)02-0878-07

## 1 引言

河蚌广泛生存在河流、湖泊淡水水域中, 蚌肉含有丰富的蛋白质及氨基酸, 碳水化合物, 肉鲜美、营养丰富且具有一定的药用价值, 它性寒、味甘咸、清热解毒, 明目利湿<sup>[1,2]</sup>, 故河蚌肉常作为人们餐桌上的佳肴。但是一直以来, 人们对河蚌肉中一些有益的微量元素及一些对人体有害的重金属元素研究很少, 水生食物往往对金属元素有一定的富集作用, 当一些有益的微量元素超出一定的含量时, 或一些有害的重金属元素含量超标时, 水生食物可以通过食物链对人体造成一定的伤害。本文主要针对河蚌肉中的 14 种微量元素进行分析研究, 同时对 ICP-AES 仪器的一些工艺参数进行优化试验, 如射频发生器功率, 雾化器压力, 样品提升量等系数对分析测试的影响, 初探河蚌肉的营养价值和食用安全性问题。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和样品

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

样品河蚌肉购自杭州市场, 产地为金华, 属蚌形无齿蚌(*Anodonta arcuiformis*)。

### 2.2 标样制备

待测元素的单标储备液的浓度均为 1.0 mg · mL<sup>-1</sup>, As、Hg 单标储备液购自北京纳克分析仪器有限公司; 其他元素单标储备液如: K、Na、Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、Pb 由各自的高纯金

<sup>①</sup> 联系人, 电话: (0571) 85025893; 传真: (0571) 85128270; E-mail: pbas@163.com

作者简介: 鲁燕骅(1978—), 男, 浙江省建德市人, 工程师, 本科, 主要从事食品、农产品检测工作。

收稿日期: 2010-10-13; 接受日期: 2010-11-19

属、氧化物及盐类物质,用德国默克公司生产的优级纯硝酸、国产优级纯盐酸及高纯水(电阻率  $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,美国密理博纯水装置制备)按标准方法进行配制。

混合标准溶液:分别配制两种混标溶液,K、Na 元素为一组,其他 12 种元素为一组。各组系列浓度为  $1.0$ 、 $2.5$ 、 $4.0$ 、 $5.0\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,硝酸或盐酸介质浓度为  $5\%$  的混标液。

参考标准物质为 GBW10018 和 GBW08573(国家标准物质中心),样品处理方法与样品制备类似。

### 2.3 样品制备

取多份新鲜可食部分的河蚌肉捣匀,准确称取  $3.00\text{g}$ ,平行试样 3 份,分别放置在聚四氟乙烯杯中,加优级纯硝酸  $10\text{mL}$ ,加盖后放置在电子加热板上缓慢升温至  $100^\circ\text{C}$  保温  $2\text{h}$ ,然后升温至  $150^\circ\text{C}$  保温  $2\text{h}$ ,冷却放置隔夜,第 2 天,再各加  $1\text{mL}$  高氯酸至消解样品中,以提高消解氧化性,将未消解完全的样品继续缓慢升温加热至  $180^\circ\text{C}$  保持该温度  $3\text{h}$  以上,直至样品完全溶解为止。

### 2.4 ICP-AES 仪器工艺参数设定

根据不同元素激发特性,进行工作参数优化设定,设置频率为  $27.12\text{MHz}$ ,射频发生器功率为  $750\text{—}1350\text{W}$  不等,雾化器压力指示值为  $137.9\text{—}206.9\text{kPa}$  不等,辅气流量为  $1\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,试液提升量为  $1.50\text{—}1.85\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  不等,高波扫描  $5\text{s}$ ,低波扫描  $30\text{s}$ ,观察方向为垂直方向。

光谱谱线一般对每个元素设置 3 条谱线进行试验,并以高浓度选低灵敏线,低浓度选高灵敏线,以及进行光谱干扰去除为原则进行定量测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光谱谱线的选择

每个分析元素有多条分析谱线可选择,由于 K、Na 元素第一共振激发能很小( $< 3\text{eV}$ ),其谱线一般选择第一共振线处于可见及近红外区,其他多数元素第一共振激发能在  $3\text{—}6\text{eV}$  之间,一般谱线处于近紫外区( $200\text{—}380\text{nm}$  之间)。第一共振线在元素分析中常常是最强谱线,常被用作光谱定性分析的灵敏线及低浓度光谱定量分析的分析线。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。结果见表 1。

表 1 元素分析谱线

元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)
K	766.4	Fe	259.9	Cd	226.5
Na	589.5	Cu	324.7	As	189.0
Ca	317.9	Zn	213.8	Pb	220.3
Mg	285.2	Ni	231.6	Hg	184.9
Mn	257.6	Cr	283.5		

由于 As、Hg 元素灵敏谱线位于紫外区,试验结果表明准确测定这 2 种元素一般需开机点火吹扫  $2\text{h}$  以上能得到比较准确且稳定的定量值,且 As 元素在波长  $189.0\text{nm}$  和  $193.7\text{nm}$  谱线处所得的含量值比较吻合。低含量的 Hg 元素定量测定对仪器开机点火吹扫时间要求相对更长。

### 3.2 校准曲线与相关系数

以 2.2 所示配置的混标液,制备各元素的校准曲线,其相关系数范围为  $0.9994\text{—}0.9999$  范围内。以 As 元素为例见图 1。As 元素的校准曲线线性回归方程为:  $\text{SIR} = 2.791C - 0.107$ 。 <http://www.cnki.net>

### 3.3 ICP 仪器工艺参数对发射光谱强度的影响

#### 3.3.1 RF 发生器功率变化的影响

改变 RF 功率 750、950、1150、1350W，考察对各元素在  $10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的光谱谱线强度与相应的浓度值的变化情况。分别对易电离元素 K、Na( $< 6.11\text{eV}$ ，以 K 为例)，中等电离元素 Cr、Fe、Cu、Ni、Mg、Pb、Mn、As( $6.11\text{--}8.99\text{eV}$ ，以 Cr 为例)，难电离元素 Cd、Hg、Zn( $> 8.99\text{eV}$ )<sup>[3]</sup>，在各元素  $10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  处进行峰值扫描。如图 2—6 所示。

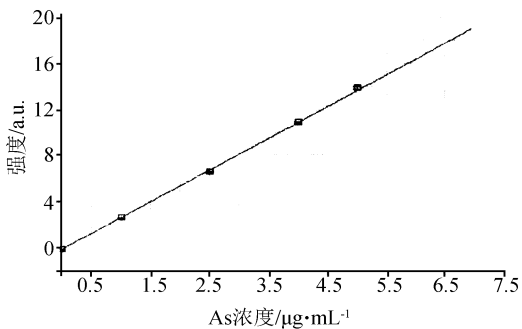


图 1 As 元素校准曲线

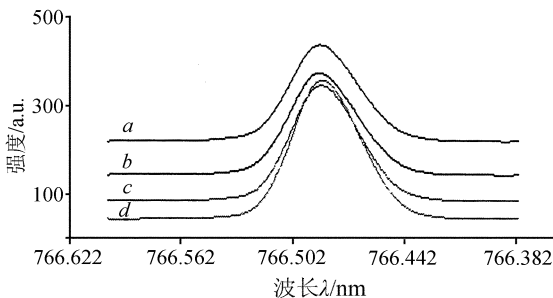


图 2 RF 功率对 K 元素的光谱强度影响

a—1350W; b—1150W; c—950W; d—750W。

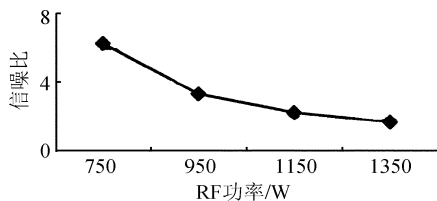


图 3 RF 功率对 K 元素信背比影响

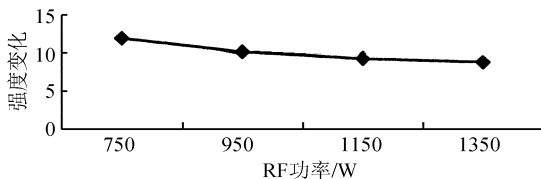


图 4 RF 功率对 K 元素含量测试影响

图 2—4 显示，易电离元素 K 元素的谱线强度随着 RF 功率的增加而增加，随着功率增加，易造成功率强度信号太强，不利于仪器浓度与强度关系的测定优化值，但功率太低，易增加基体效应，试验结果表明适当的降低功率，尤其 RF 功率在 950W 时，K 元素的测试浓度值 ( $10.01\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 与其实际含量 ( $10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 非常的一致，Na 元素与 K 元素类似。

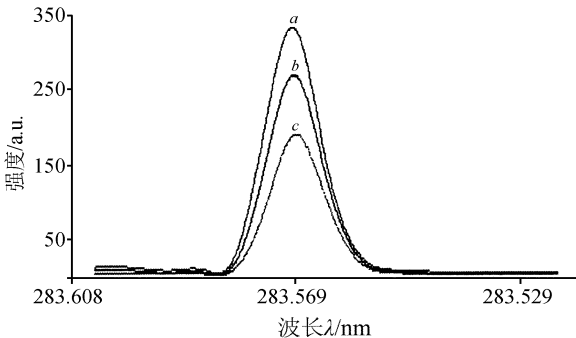


图 5 RF 功率对 Cr 元素光谱谱线强度的影响

a—1350W; b—1150W; c—950W。

图 5 显示，对于中等电离元素(以 Cr 为例)，谱线强度随着 RF 功率的增加而增加，但随着功率增加，信噪比变化不大，图 6 显示，RF 功率如在 1150W 时，Cr 元素测试含量值 ( $10.05\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 与其实际含量 ( $10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 非常的一致。难电离元素也有类似的实验结果，适当增加 RF 功率，均有利于该类元素的谱线强度的增加，对难电离元素如 Cd、Hg 等更宜选用较高的 RF 功率。

#### 3.3.2 雾化器压力的变化

改变雾化器压力指示值 206.9、172.4、137.9kPa，考察对各元素在浓度为  $10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的光谱

谱线强度与相应的浓度值的变化情况。分别对易电离元素(以 K 为例), 中等电离元素(以 Cr 为例), 及难电离元素 Cd、Hg、Zn 在各元素  $10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  处进行峰值扫描。所得结果见图 7, 图 8。

由图 7 显示, 随着雾化压力的增加, 对易电离 K 元素, 光谱谱线强度也随之增加, 但信噪背景并不增加, 这样可获得更低的检出限。适当的增加雾化压力如在 206.9kPa 示值时, 有利于易电离 K 元素的雾化效率, Na 元素与 K 元素类似。但对中等电离元素光谱谱线强度却随雾化压力的增加而降低, 综合信噪比及测试结果, 适当的降低雾化压力有利于中等电离元素在气溶胶通道中停留更长时间, 有利于激发发射, 如在 172.4kPa, 得到较好的测试效果, 难电离元素如 Cd、Hg、Zn 也有相似的试验结果, 在较低的雾化压力下, 更有利于激发发射。

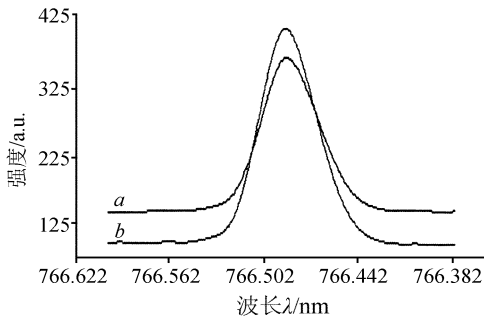


图 7 雾化压力对 K 元素光谱谱线强度的影响  
a——172.4kPa; b——206.9kPa。

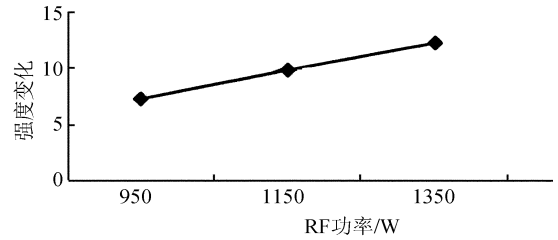


图 6 RF 功率对 Cr 元素含量测试影响

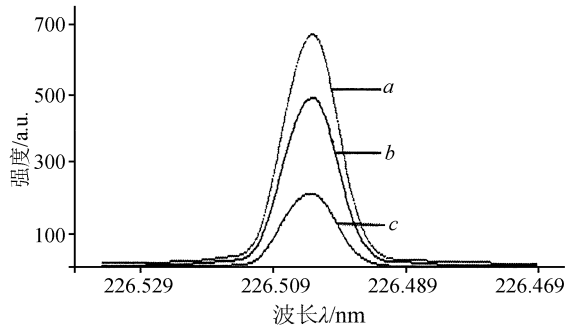


图 8 雾化压力对 Cr 元素光谱谱线强度的影响  
a——137.9kPa; b——172.4kPa; c——206.9kPa。

### 3.3.3 样品提升量的变化

改变样品提升量 1.50, 1.61,  $1.85\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 考察对各元素在浓度为  $20\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的光谱谱线强度与相应的浓度值的变化情况。如图 9 所示。

实验结果表明样品提升量增加, 对 K 元素谱线强度影响稍有增加, 但影响不是很大, 其他元素试验结果也与 K 元素相似, 一般在  $1.61\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  为宜。

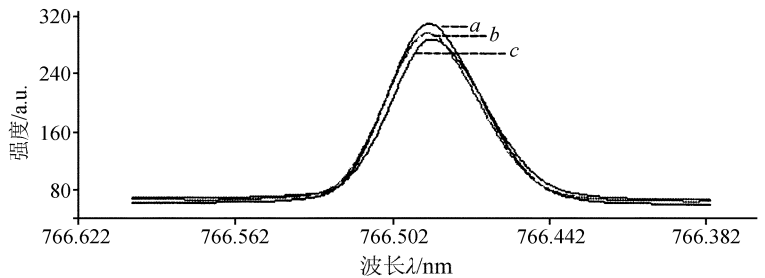


图 9 样品提升量对 K 元素光谱谱线强度的影响  
a——1.85mL/min; b——1.61mL/min; c——1.50mL/min。

### 3.4 方法检出限

方法检出限是指仪器对这种元素最低可以检测到的浓度信号值。DOL  $3\sigma$  ( $\sigma$  是连续测定 10 次空白溶液所得到的标准偏差)。ICP-AES 检出限与实测时的仪器状态关系很大, 主要取决于灵敏度、稳定性、背景值(3 个来源为仪器本身, 同质异位素或分子组合干扰及系统或试剂污染)。不同元素的最低检出限数值是不同的。对空白溶液(5% 硝酸高纯水溶液)重复测定 10 次, 取 3 倍标准偏差为各元素的方法检出限, 结果见表 2。K、Na 元素检出限相对高一些, 其他元素的方法检出限都较低( $\leq 6.3\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

表 2 方法检测限

元素	检出限 (ng · mL <sup>-1</sup> )	元素	检出限 (ng · mL <sup>-1</sup> )	元素	检出限 (ng · mL <sup>-1</sup> )
K	18.5	Fe	1.8	Cd	0.6
Na	12.7	Cu	3.9	As	2.8
Ca	4.6	Zn	0.3	Pb	6.3
Mg	0.9	Ni	1.8	Hg	4.8
Mn	0.9	Cr	4.2		

### 3.5 质量控制

采用参考标准物质 GBW 10018 和 GBW08573, 对实验方法进行方法检验, GBW 08573 主要进行 Hg 和 As 元素分析验证, 实验结果见表 3, 测定结果与标准值比较吻合, 其差值不大于其不确定度, 说明分析方法不存在明显的系统误差。

表 3 GBW 10018 和 GBW 08573 测定值

元素	GBW 10018 和 GBW 08573	
	标准值(mg · kg <sup>-1</sup> )	测定值(mg · kg <sup>-1</sup> )
K	14600 ± 700	15202
Na	1440 ± 90	1393
Ca	220 ± 20	233
Mg	1280 ± 10	1275
Mn	1.65 ± 0.07	1.59
Fe	31 ± 3	34
Cu	1.46 ± 0.12	1.40
Zn	26 ± 1	26.6
Ni	0.15 ± 0.03	0.14
Cr	0.59 ± 0.11	0.50
Cd	0.005	0.007
As	5.08 ± 0.39	5.13
Pb	0.11 ± 0.02	0.13
Hg	0.169 ± 0.018	0.171

注: 标准定义值 ± 不确定度。

### 3.6 测定结果

每个微量元素分析测定次数为 3 次, 结果见表 4, 数据测量精密密度 RSD 均在 8.00% 之内。

表 4 测定结果 (n = 3)

元素	含量(mg · kg <sup>-1</sup> )	元素	含量(mg · kg <sup>-1</sup> )
K	398.3 ± 0.048	Zn	17.3 ± 0.05
Na	142.8 ± 0.047	Ni	0.408 ± 0.03
Ca	1112 ± 0.14	Cr	0.165 ± 0.031
Mg	189.2 ± 0.07	Cd	0.095 ± 0.06
Mn	6.36 ± 0.06	As	0.448 ± 0.02
Fe	24.5 ± 0.06	Pb	0.513 ± 0.02
Cu	0.762 ± 0.075	Hg	0.742 ± 0.072

注: 平均测定结果 ± SD(标准偏差)。

### 3.7 回收率实验

对所测元素进行回收率实验, 取已消解的河蚌肉制备液, 分成两份, 一份样品中加入配制成一定浓度的混合标液(对应于各元素浓度的 1—1.5 倍左右), 另一份为样本液, 测定部分元素的加标回收率(除含量 < 0.08mg · kg<sup>-1</sup> 外), 样液平行测定 3 次。从结果来看(见表 5), 方法的回收率均在

93.6%—104.8% 之间,方法的准确度达到较好的水平。

表 5 回收率实验

元素	原浓度值 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标值 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	平均测定值 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率 (%)
K	23.898	25	48.573	98.7
Na	8.568	10	18.398	98.3
Ca	66.723	70	140.083	104.8
Mg	11.352	12	23.052	97.5
Mn	0.382	0.5	0.850	93.6
Fe	1.470	2	3.378	95.4
Zn	1.037	1	1.999	96.2

### 3.8 讨论

从测定结果分析,河蚌肉中含有丰富的矿物元素,如:K、Na、Ca、Mg 元素和维持人体健康所必需的一些微量元素,如: Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Cr,根据文献资料各元素的成人日常参考摄入量(DRIs)见表 6<sup>[4,5]</sup>,这说明河蚌肉是好的微量元素的食物来源。有害微量元素,如: Cd、As、Pb、Hg 元素的安全食用指标分别为:  $\text{Cd} \leq 0.1 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{As} \leq 0.5 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Pb} \leq 0.5 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Hg} \leq 1.0 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[6]</sup>。从食用安全角度考虑,食用河蚌肉时,不宜过多,应考虑一些有害元素 Cd, As, Pb 潜在的污染危险性和一些微量元素的过量性问题。

表 6 10 种元素日常参考摄入量

元素	日常参考摄入量(mg)	元素	日常参考摄入量(mg)
K	2000	Fe	10—15
Na	2200	Cu	1.0—2.8
Ca	800	Zn	10—15
Mg	350	Ni	0.05—0.08
Mn	2.5—5.0	Cr	2.0

## 4 结论

ICP 仪工艺参数优化试验结果表明:适当降低 RF 功率和增加雾化压力,有利于易电离元素(如:K、Na 元素)测定,适当增加 RF 功率和降低雾化压力有利于中等易电离和难电离元素(如 Cr, Cd 等元素)测定。ICP 仪样品提升量的改变,对各元素测试影响并不太大。一般在  $1.61—1.85 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  均可。

河蚌肉中含有丰富的矿物元素及其他一些人体健康所必需的微量元素,但过多食用时,应考虑一些有害元素如 Cd, As, Pb 潜在的污染危险性。

## 参考文献

- [1] 张建飞. 河蚌肉营养食品加工初探[J]. 中国水产, 2002, (5): 72.
- [2] 吴文龙. 河蚌肉软罐头的研制[J]. 食品科技, 2002, (1): 29—32.
- [3] 邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海: 复旦大学出版社. 2002. 279.
- [4] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2000. 129—175.
- [5] 江元汝. 微量元素与健康[M]. 北京: 中国建材工业出版社. 2004. 87.
- [6] 杨国义. 食品安全与卫生[M]. 青海: 青海人民出版社. 2002. 162, 167, 292, 443.

# Analysis of Fourteen Trace Elements in Mussel Tissue by ICP-AES

LU Yan-Hua

(Zhejiang Test Academe of Quality and Technical Supervision, Hangzhou 310013, P. R. China)

**Abstract** The determination of fourteen trace elements in mussel tissue was investigated by ICP-AES, and the optimal experiment of parameters for ICP-AES instrument was studied. There was favorable to determine easy ionized elements, such as K and Na, with the RF power decreasing and nebulization pressure increasing. In contrast, that was suitable for measuring difficult ionized elements, such as Cr and Cd or twelve other elements with the RF power increasing and nebulization pressure decreasing. The change of sample speed had no effect on each analytical element. The correlation coefficients for elements were in range of 0.9994—0.9999, and detection limits were between  $0.3\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  and  $18.5\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  with recoveries were 93.6%—104.8%, and RSD was 8.0%. There are rich mineral elements in mussel tissue, such as K, Na, Ca and Mg, and some essential trace elements, such as Mn, Fe, Cu, Zn, Ni and Cr, for human health in mussel tissue. But it should be noticed about the potential pollutions of toxic elements Cd, As and Pb, as well as excessive problems of trace elements in mussel tissue, when excessively consumed mussel tissue.

**Key words** ICP-AES; Mussel; Technological Parameters; Trace Elements

## 欢迎参观《北京天科邮票展览馆》

《北京天科邮票展览馆》由《科学家纪念邮票展览馆》、《陆达纪念馆》和《卢嘉锡纪念馆》等 3 部分组成,是科普类别的公益性展览馆,免费参观。在北京市工商行政管理局注册号为:110229009367903;北京市质量技术监督局颁发的组织机构代码为:78616185X;北京市国家税务局和北京市地方税务局颁发的税务登记证号为:11022978616185X;中国人民银行颁发的开户许可证核准号为:J1000047864702;开户行为:北京市农村商业银行夏都支行,账号:1403000103000010416。中华人民共和国国有土地使用证的证号为:京延国用(2002出)字第 283 号;中华人民共和国房屋所有权证的证号为:京房权证延私字第 09140 号。

《科学家纪念邮票展览馆》展品内容:古今世界各国发行的、有关科学家或他们的发明创造的纪念邮票(复印件),大小为  $210 \times 297\text{mm}$ (A4 纸),共有 529 件。其中 190 位科学家为诺贝尔奖得主。每件展品均附有本馆编辑的有关科学家的简介,并如实叙述一些科学家的学术观点,仅供参考。

《陆达纪念馆》展品内容:1. 纪念陆达同志(代序,王鹤寿);2. 陆达传略;3. 《陆达纪念馆》照片目录;4. 《陆达纪念馆》照片(共 35 张);5. 《陆达纪念馆》(后语,周开亿)。

《卢嘉锡纪念馆》展品内容:1. 伟人已逝 风范长存——纪念卢嘉锡先生(章振乾);2. 卢嘉锡生平;3. 《卢嘉锡纪念馆》照片目录;4. 《卢嘉锡纪念馆》照片(共 65 张);5. 《卢嘉锡纪念馆》(后语)(《光谱实验室》编辑部)。

3 馆展品内容已分别在《光谱实验室》2007 年第 1 期、2008 年第 1 期和 2009 年第 1 期刊登并出有单行本。

参观须知:1. 参观者应当具有高中(含)以上文化程度;2. 地址:北京市延庆县刘斌堡乡刘斌堡村东,刘斌堡乡中心小学东侧;3. 展厅面积 300 平方米;绿化面积 3000 平方米;4. 馆内禁止吸烟,禁止触摸展品;保持清洁卫生,爱护花木和陈设;每人入馆时间不得超过 2 小时;5. 赴馆乘车路线:北京德胜门乘 919 路公交车到终点站(延庆站,快车 12 元,1 小时 30 分;慢车 8 元,有“一卡通”者 4 折),再乘 920 路公交车或小面包车到“刘斌堡东”站,下车即到(5 元,25 分钟);6. 参观者请 1—3 日前电话预约登记,联系电话:(010) 62183031; 52513126; 13716729706。

注:陆达,钢铁研究总院前院长;卢嘉锡,中国科学院前院长;王鹤寿,原冶金工业部部长,第一届中共中央纪律检查委员会副书记;章振乾,福建省民盟名誉主委、厦门大学原教务长。

《光谱实验室》编辑部