

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定鲢鱼肌肉中的19种矿物元素

魏永生 侯雅慧 张国伟

(咸阳师范学院 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要 以硝酸和过氧化氢混合溶液为消解溶剂,利用微波消解法制备鲢鱼肌肉样品溶液,再应用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法对鲢鱼肌肉中所含的矿物元素进行较为全面的定性定量分析。定性结果显示,鲢鱼肌肉中含有19种矿物元素,分别是K、Ti、Al、Ga、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Na、P、Pb、S、Sr、Zn等。定量结果显示,ICP-OES定量分析线性范围宽,可达2个数量级以上;工作曲线线性相关系数在0.999以上;样品测定相对标准偏差(RSD)在0.14%~11.8%;加标回收率测定结果在93.0%~113%;测定结果可为相关应用研究提供参考数据。

关键词 鲢鱼;元素;发射光谱;ICP-OES

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)01-0058-06

Determination of 19 Mineral Elements in the Muscle of Silver Carp by ICP-OES with Microwave Digestion

WEI Yongsheng, HOU Yahui, ZHANG Guowei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang, Shaanxi 712000, China)

Abstract Taking mixed solution of nitric acid and hydrogen peroxide as the digestion solvent, silver carp muscle sample solution was prepared by microwave digestion method, and then the comprehensive qualitative and quantitative analysis of the mineral elements contained in the silver carp muscle were detected by direct-reading inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The qualitative results showed that silver carp muscle contains 19 mineral elements, they are K, Ti, Al, Ga, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Sr, Zn and so on. The quantitative results showed that ICP-OES analysis has wider linear that range up to 2 orders of magnitude, and the linear correlation of the working curve is good with correlation coefficient more than 0.999. The RSD value is between 0.14% and 11.8%, mostly within 5%. The recovery rate of determination is in 93.0%—113%. The determination results provide reference data for the relevant application study.

Keywords silver carp; element; emission spectrum; ICP-OES

收稿日期:2018-09-07 修回日期:2018-12-05

作者简介:魏永生,男,教授,主要从事天然产物分析研究。E-mail: wys420@126.com

本文引用格式:魏永生,侯雅慧,张国伟.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定鲢鱼肌肉中的19种矿物元素[J].中国无机分析化学,2019,9(1):58-63.

WEI Yongsheng, HOU Yahui, ZHANG Guowei. Determination of 19 Mineral Elements in the Muscle of Silver Carp by ICP-OES with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 58-63.

前言

鲤形目,鲤科鱼类鲢鱼(拉丁学名 *Hypophthalmichthys molitrix*, 英文名 Silver carp),俗称白鲢、水鲢、鲢子等,因其生长快、疾病少、产量高,是我国主要的人工饲养淡水养殖鱼,也是我国著名的四大家鱼之一。鲢鱼肉营养价值高,含有丰富的蛋白质、氨基酸、矿物元素以及是大多数淡水鱼中含量较少的 EPA、DHA 等多不饱和脂肪酸^[1-4]。人的机体是由许许多多的元素组成的一个有机体,现代研究在人体中检测出 81 种元素,其中碳、氢、氧、氮是构成有机体的主要元素,除了这 4 种之外的元素通称为矿物质或矿物元素^[5]。食材中的矿物元素组成也是评价其营养价值和安全性的的重要因素,依据各种不同的元素在机体中所占比重的不同,分为常量元素及微量元素^[6]。常量元素共 11 种,分别为碳、氢、氧、氮、钙、磷、钾、硫、钠、氯、镁等,其余在人体内含量小于 0.01% 的化学元素是微量元素。而微量元素又分三类:1)具有特殊生理功能,适当的含量对维持生命活动不可缺少的必需微量元素,包括铁、锌、铜、镍、锡、碘、钴、硒、锰、钼、氟、钒、铬、锑等 14 种;2)在机体中微量存在就会引起毒性反应的毒性元素,如镉、汞、铅、砷等;3)尚未发现有特殊生理功能或毒性反应的非必需微量元素。关于鲢鱼矿物元素含量的测定,有文献应用石墨炉原子吸收光谱法或原子荧光光谱法测定了鲢鱼中有害重金属元素铅、镉、汞、砷等的含量,并对其进行风险评价^[7-9]。有关鲢鱼肉中矿物元素组成的全面详细分析少见文献报道,本文拟采用当前矿物元素组成测定领域中具有明显技术优势的微波消解制样技术以及全谱直读电感耦合等离子体发射光谱测定技术(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy,缩写:ICP-OES)^[10-12],对鲢鱼肌肉中的矿物元素组成进行较为全面的测定与分析,为相关研究提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及前处理方法

鲢鱼从西安、咸阳不同的三个菜市场随机采购,每个市场分别采购三条鲢鱼,洗净后取其可食用肉质部分,纯净水清洗,滤纸吸干表面水分,分别按四分法缩减至 250 g,真空冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h,干燥后的鱼肉再用家用食品粉碎机粉碎后密封冷藏,作为测试样品待用(通过测定干燥前后的质

量,新鲜鲢鱼肉平均含水率 78.0 g/100g)。

鲢鱼样品微波消解前处理方法:按文献方法进行^[13-14]。

1.2 试剂与标准溶液

K、Na 标准溶液(100 μg/mL, GSB04-1763-2004),Ca 标准溶液(1 000 μg/mL, GSBG62012-90),多元素标准溶液(Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 均为 100 μg/mL, GSB04-1767-2004)均为国家钢铁材料测试中心出品,S 标准溶液(1 000 μg/mL, GBW(E) 080994), P 标准溶液(1 000 μg/mL, GBW(E) 080988), Mg 标准溶液(1 000 μg/mL, GBW(E) 080976)均为济南众标科技有限公司出品。浓硝酸、过氧化氢购自 Thermo Fisher Scientific 公司。超纯水电阻率≥18.2 MΩ·cm。

1.3 仪器与工作条件

VARIAN 715-ES 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安公司);MDS-6 微波消解仪,ECH-1 电控加热台(上海新仪微波化学科技公司);SCIENTZ-18N 冷冻干燥机(宁波新芝冻干设备公司);arium 611UV 超纯水制备仪(德国 Sartorius 公司);HR1844 四合一搅拌榨汁机(珠海飞利浦公司);Pipet-Lite PL 可调移液器(梅特勒-托利多公司)。

ICP 仪器工作条件:VARIAN ICP Expert™ II 中文操作系统;炬管:垂直观测,观察高度 10 mm;高频发生器:功率 1.00 kW,射频 RF 频率 40.68 MHz;雾化器:雾化气压力 200 kPa,等离子气流量 15.0 L/min,辅助气流量 1.5 L/min;进样系统:进样时蠕动泵速 15 r/min,一次读数时间 5 s,读数 3 次平均。

1.4 元素定性鉴定

在 VARIAN ICP Expert™ II 操作系统中,有一个应用程序 Worksheet 715,一次扫描可以分析 69 种矿物元素。应用该程序对鲢鱼样品溶液进行分析,可以得到 69 种元素测试结果的光谱轮廓描记图、信背比以及相对标准偏差(RSD)等参数。从光谱轮廓描记图可以直观地观察到每一种元素响应信号的情况,含量高的信号强,含量低的信号弱,而那些信号淹没在基线背景中的元素可以认为不存在或者利用该法无法检测。以钾、锌、钴三种元素的检测为例,ICP 发射光谱图如图 1 所示。图 1 中,钾元素和锌元素的信号很强,可以利用本法定性定量,而钴元素则无法检测。另外,利用 ICP 操作系统检测时

给出的 RSD 数据,也可以判断是否能够检测某种元素。例如,检测上述三种元素的 RSD 值分别为:钾 2.7%,锌 2.2%,钴 7.1%;很明显,利用该法可以准

确定量鲢鱼中的镁元素、锌元素,对于钴元素则无法检测。

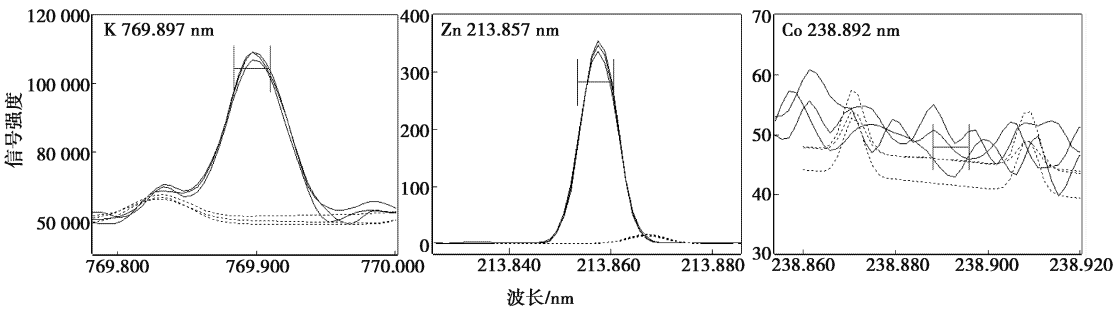


图 1 ICP 检测钾、锌、钴元素光谱图
Figure 1 Spectrograms of potassium, zinc and cobalt by ICP

1.5 元素定量分析

对于通过上述方法鉴定在鲢鱼中存在的元素,首先确定其 ICP-OES 定量测定发射光谱分析线,通过 VARIAN ICP Expert™ II 操作系统自带的图示选择界面,可以看到每种待测元素各个发射光谱分析线的信号强度,干扰元素的信号位置、强度、波长等参数。结合鲢鱼中共存元素的情况,选择信号强度高、干扰低的发射光谱线作为待测元素的分析线。具体定量分析时,对每一种待测元素配制合适浓度的系列标准溶液,利用 ICP-OES 仪器测定发射光谱强度,以信号强度对浓度作图,得工作曲线。同法测定待测元素发射光谱强度,利用工作曲线,外标法定量。

2 结果与分析

2.1 鲢鱼中矿物元素定性分析结果

按定性鉴定方法,可以对鲢鱼中的 19 种矿物元素定性,分别为:K、Ti、Al、Ga、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Na、P、Pb、S、Sr、Zn 等。对于这 19 种元素,按元素定量方法进行定量分析。

2.2 19 种元素的定量分析线与检测限

按元素定量方法确定的各待测元素的发射光谱分析线见表 2,同法测定 11 个空白溶液中 19 种矿物元素的发射光谱强度,计算每种元素测定结果的标准偏差,以标准偏差的 3 倍作为各待测元素的检测限,结果见表 1。19 种分析元素中,Ti、B、Ba、Cd、Cr、Fe、Mn、Sr 等元素的检测限极低,在 1 μg/L 以下,K、P、S 等元素的检测限较高。

2.3 标准工作曲线

按 1.5 方法制备各待测元素标准工作曲线及相

关参数见表 2。结果显示,ICP-OES 定量分析的线性范围宽,都在 2 个数量级以上,而且其线性相关系数都在 0.999 以上。

表 1 鲢鱼中 19 种矿物元素定量分析线与检测限
Table 1 Quantitative analysis line and detection limit of 19 mineral elements in silver carp

元素	分析线/nm	检测限/(μg·L ⁻¹)	元素	分析线/nm	检测限/(μg·L ⁻¹)
K	769.897	1 064	Fe	238.204	0.46
Ti	336.122	0.12	Mg	279.553	3.4
Al	396.152	25.0	Mn	257.610	0.90
Ga	294.363	1.8	Na	589.592	16.0
B	249.772	0.10	P	213.618	140
Ba	455.403	0.84	Pb	220.353	1.7
Ca	396.847	37.0	S	181.972	250
Cd	214.439	0.31	Sr	407.771	0.66
Cr	267.716	0.19	Zn	213.857	26.0
Cu	327.395	1.8			

2.4 加标回收实验

通过在样品中加入标准的方法,分别测定了 P、S、K、Ca、Mg、Na、Al、Zn、Fe 等鲢鱼中含量较高元素的加标回收率。准确称取 0.352 1 g 鲢鱼肉样品至消解罐中,分别吸取 S、P、Ca 元素标准溶液各 1 mL,K、Na 混合标准溶液 5 mL,稀释 10 倍后的 GSB04-1767 多元素混合溶液 1 mL 以及稀释 10 倍后的 Mg 元素标准溶液 0.9 mL 也加入消解罐中,在电热板上蒸干溶液,再加入硝酸和双氧水,同法消解并测定各元素的回收量,平行三次实验,计算加标回收率,见表 3。回收率测定结果显示,元素的加标回收率都在 93.0%~113%。

表 2 鲢鱼中 19 种定量分析矿物元素标准工作曲线及参数

Table 2 Standard working curves and parameters for quantitative analysis of mineral elements in 19 silver carp							
元素	线性方程	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关 系数	元素	线性方程	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关 系数
K	$C=1.824\ 7\text{Int}-738.33$	5 000~100 000	0.999 0	Fe	$C=1.162\ 1\text{Int}-9.998\ 3$	50~5 000	0.999 6
Ti	$C=0.309\ 3\text{Int}-0.4007$	0.5~50	0.999 4	Mg	$C=0.032\ 4\text{Int}-232.79$	500~10 000	0.999 5
Al	$C=1.353\ 8\text{Int}-72.603$	500~10 000	0.999 9	Mn	$C=0.156\ 6\text{Int}+0.030\ 3$	2~200	0.999 9
Ga	$C=0.236\ 8\text{Int}-0.0184$	2~200	0.999 5	Na	$C=0.157\ 3\text{Int}-826.2$	500~10 000	0.999 6
B	$C=1.170\ 2\text{Int}-0.3015$	0.5~50	0.999 1	P	$C=30.966\text{Int}-1\ 857.8$	5 000~100 000	0.999 5
Ba	$C=0.077\ 5\text{Int}-6.2205$	2~200	0.999 6	Pb	$C=33.437\text{Int}-4.310\ 1$	2~200	0.999 2
Ca	$C=0.009\ 5\text{Int}+823.15$	1 000~50 000	0.999 6	S	$C=144.49\text{Int}-6320.1$	5 000~100 000	0.999 5
Cd	$C=1.714\ 3\text{Int}-0.2434$	0.5~50	0.999 2	Sr	$C=0.005\ 3\text{Int}-0.982\ 4$	2~200	0.999 9
Cr	$C=1.023\ 3\text{Int}-0.1987$	0.5~50	0.999 5	Zn	$C=0.899\ 8\text{Int}+7.764\ 5$	50~5 000	1.000 0
Cu	$C=0.564\ 7\text{Int}-1.2478$	2~200	0.999 8				

注:表中 C 代表溶液中待测元素含量, $\mu\text{g/L}$;Int 代表相应元素发射光谱强度。

表 3 加标回收实验结果

Table 3 Experimental results of recovery rate				
元素	样品量/ μg	加入量/ μg	实测量/ μg	回收率/%
Fe	9.21	10	19.4	102
Zn	11.31	10	21.15	98.4
Al	32.13	10	42.48	104
Na	323.4	500	782.4	91.8
Mg	329.8	100	425.5	95.7
Ca	917	500	1 438	104
K	1 325	500	1 790	93.0
S	4 834	1 000	5 962	113
P	4 842	1 000	5 937	110

2.6 结果分析

3 个不同市场采购鲢鱼样品中矿物元素平均含量之比较以及其标准偏差分别用图示表示,常量元素见图 2,微量元素见图 3、图 4。测定结果显示:常量元素中含量最高的是硫元素和磷元素,较低的是钠和镁元素,但它们的含量也比微量元素中最高的铝元素高出 11 倍;不同市场采购鲢鱼中,磷元素和钙元素含量差异较大,而钠和镁元素的含量差异极小。微量元素中,铝、锌、铁等元素的含量较高,而铅、铜、铬、硼、镉、钛等元素的含量甚微;不同市场采购鲢鱼中,微量元素含量相对偏差较大的是锰、钡、锶、铝等元素,而锌、铁、铅、镉、铜等元素含量的相对偏差较小。

2.5 鲢鱼中矿物元素定量结果

鲢鱼肉中 19 种元素定量分析结果见表 4。

表 4 鲢鱼肉中矿物元素定量结果(干燥鲢鱼肉)

Table 4 Quantitative results of mineral elements in silver carp(dry)							
元素	样品 1		样品 2		样品 3		平均含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %	含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %	含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %	
K	3 762	2.7	2 953	1.4	3 808	1.5	3 508
Ti	0.023	8.3	0.010	9.9	0.026	10.1	0.019
Al	91.2	3.8	43.7	3.2	123.5	3.3	86.1
Ga	0.89	7.3	0.84	10.6	1.88	11.2	1.21
B	0.043	11.8	0.031	6.7	0.073	8.9	0.049
Ba	2.19	1.9	1.15	1.5	3.60	0.99	2.31
Ca	2 604	1.2	1 230	0.50	5 474	0.44	3 103
Cd	0.021	10.0	0.031	10.8	0.033	10.5	0.028
Cr	0.095	7.7	0.088	11.8	0.166	7.5	0.12
Cu	0.73	10.2	0.77	5.8	0.49	9.4	0.66
Fe	26.2	1.3	19.0	3.2	24.3	3.2	23.2
Mg	936.7	0.97	961.5	0.10	978.2	0.43	958.8
Mn	1.01	5.0	0.34	9.0	6.65	1.2	2.67
Na	918.5	0.82	1 065	0.67	950.1	0.66	977.8
P	13 752	0.63	10 304	0.68	15 312	0.63	13 123
Pb	0.83	10.8	0.57	7.5	0.86	10.5	0.75
S	13 729	0.52	12 068	0.58	13 887	1.4	13 228
Sr	5.78	0.71	3.39	0.78	10.1	0.61	6.43
Zn	32.1	2.2	40.5	1.6	32.0	1.3	34.9

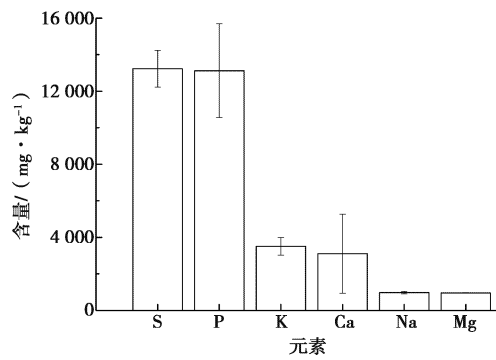


图 2 常量元素平均含量之比较

Figure 2 Comparison of the average contents of the constant elements.

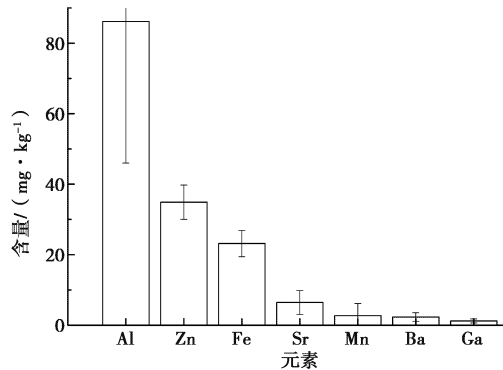


图 3 微量元素平均含量之比较(I)

Figure 3 Comparison of the average contents of trace elements (I).

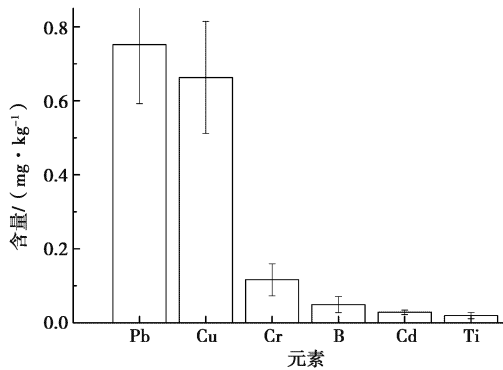


图 4 微量元素平均含量之比较(II)

Figure 4 Comparison of the average contents of trace elements (II).

关于有害重金属元素的含量,在国家标准《食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中规定,鱼类中铅要小于 0.5 mg/kg,镉小于 0.1 mg/kg。测定结果显示,铅的平均含量 0.75 mg/kg,但这是干燥鱼肉的含量,若换算为新鲜鱼肉,含量为 0.165 mg/kg,则低于国家标准限量。镉的测定结果为 0.028 mg/kg,换算为

新鲜鱼肉为 0.006 16 mg/kg,远低于国家标准限量。铝元素虽然是鲢鱼肉中含量最高的微量元素,但也没有超过国家标准限量中面制品铝含量小于 100 mg/kg 的规定。因此,从有害元素含量方面考察,市售鲢鱼食用安全。

关于测定结果的精密度和准确度,57 个相对标准偏差(RSD)测定结果和 9 个元素回收率测定结果统计分析见图 5。在 57 个测定结果的 RSD 值中,小于 2% 的有 27 个,2%~5% 的有 8 个,5%~10% 的有 13 个,大于 10% 的有 9 个。RSD 测定结果较大的元素都是一些在鲢鱼中含量极低、低至方法检测限附近的元素,如 B、Pb、Cd 等。元素加标回收率测定结果都在 93%~113%。

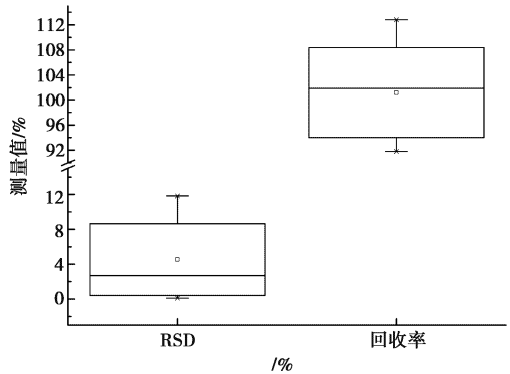


图 5 相对标准偏差及回收率统计图

Figure 5 Statistical diagram of relative standard deviation and recovery rate.

3 结论

采用微波消解制样,再应用 ICP-OES 法对鲢鱼肌肉中的矿物元素组成进行较为全面的分析测定,鉴定出其含有 19 种矿物元素;实验精密度好,结果可信度高。对鲢鱼肉中 19 种矿物元素的定量分析结果,可为相关应用研究提供参考数据。

参考文献

[1] 邹舟,王琦,于刚,等. 鲢鱼各部位磷脂组分及脂肪酸组成分析[J]. 食品科学(Food Science), 2014, 35(24): 105-109.

[2] 金庆华,李桂玲. 中国鲢鱼营养成分的研究[J]. 食品科学(Food Science), 1998, 19(8): 41-43.

[3] 张立坚,杨会邦,蔡春. 3 种淡水鱼油脂肪酸的含量分析[J]. 食品研究与开发(Food Research and Development), 2011, 32(4): 115-117.

[4] 唐忠林,汪之和. 鲢鱼油多不饱和脂肪酸的提取及纯化的研究[J]. 食品工业科技(Science and Technology of

Food Industry), 2008, 29(8): 221-223.

[5]靳敏,夏玉宇. 食品检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 360.

[6]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, 2010: 179.

[7]叶素梅,王文华,赵彦斌. 上海市宝山区月浦镇 4 种野生淡水鱼类有害重金属元素铅、镉、汞含量的分析和风险评估[J]. 安徽农业大学学报 (*Journal of Anhui Agricultural University*), 2015, 42(2): 243-247.

[8]盛蒂,朱兰保. 蚌埠市场食用鱼重金属含量及安全性评价[J]. 食品工业科技 (*Science and Technology of Food Industry*), 2014, 35(2): 49-52.

[9]臧素娟,魏林阳,程玉龙,等. 鱼体内重金属元素含量的测定[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版) (*Journal of Yangzhou University (Agricultural and Life Science Edition)*), 2005, 26(1): 94-94.

[10]赵君威,梅坛,鄢国强,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的光谱干扰及其校正的研究进展[J]. 理化检验 (化学分册) (*Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*), 2013, 49(3): 364-369.

[11]郑国经. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J]. 冶金分析 (*Metallurgical Analysis*), 2014, 34(11): 1-10.

[12]李玉红,郭乃妮,赵维. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定茄子中矿物元素含量[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2016, 6(4): 64-67.

[13]段旭,韩张雄,白新悦,等. 赶酸对微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定谷物中砷元素的影响[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018, 8(6): 5-8.

[14]蔡江帆,王志洪. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定紫菜中 16 种稀土元素[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2017, 7(3): 19-24.