

文章编号:1672-9250(2005)01-0089-04

半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞分析方法的建立

阎海鱼^{1,2}, 冯新斌¹, 李仲根^{1,2}, 蒋红梅^{1,2}, 何天容^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:文章建立了一种新的测定鱼体中总汞的方法,将半封闭混酸消化法与冷原子荧光法并用,对鱼体肌肉组织在95~140℃下进行消化并测定其总汞含量。实验结果显示,该方法精确度高,便于操作;对鱼汞含量标准样品(TORT-2, DORM-2)的实测结果与推荐值间误差小于1.13%,是快速、准确地测定鱼体中总汞的理想方法。

关键词:鱼;总汞;测定方法

中图分类号:X132;X142 **文献标识码:**A

目前,国内关于鱼体内总汞的测定方法很多^[1-3],但都是在我国食品中总汞的测定方法 GB 5009.17-1996^[4]的基础上进行优化,这些方法主要是采用封闭式压力消解-冷原子吸收光谱法和 V₂O₅ 消解(或回流消化)-比色法和原子荧光法测定。其中,封闭式消化样品的方法测定时易受氮氧化物的干扰;其次,测定需要加入的试剂种类多,试剂加入比例调配复杂,消化所需时间为3~4 h 或者更长(微波消化除外)^[1-2]。非封闭式消化法则主要受到汞检测仪灵敏度的限制,对低汞含量样品测定准确度较差。本文试图寻找一种消化时间短并能避免氮氧化物的干扰,所用试剂少,且能快速准确地测定鱼体中总汞的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

样品消化主要设备:25 mL 硼硅玻璃比色管,直径为1.5~2.0 cm 的玻璃球,可控温的铁板加热炉(或水浴锅);汞的吸附体系:高纯氮气,聚四氟乙烯三通接头、连接管,硼硅玻璃气泡瓶,soda-lime 干燥管,镀金石英砂管;Tekran2505 标准汞蒸气源, Tekran2500CVAFS 测汞仪;加热电压、温度及时间的

控制系统(自制),积分仪;超纯水制备系统(NANO-pore® Dlamond™ UV ultrapure water system); 18.2 MΩ·cm 超纯水,30% BrCl, 优级纯浓 H₂SO₄ 和浓 HNO₃, 分析纯 NH₂OH·HCl, 20% 的 SnCl₂·H₂O, 高纯氩气; 标准干鱼样 TORT-2, DORM-2。

1.2 试剂的配制

(1)BrCl(30%):取1.08 g KBr 加入到100 mL 优级纯 HCl 中,用磁搅拌器搅拌1 h,然后边搅拌边缓慢加入1.52 g KBrO₃,溶液由淡黄转变为橙红色,松松地盖上盖子,再搅拌1 h 后停止,盖紧容器盖,存放于冰箱内(在通风厨内配制)。

(2)NH₂OH·HCl(25%):称取25 g 盐酸羟氨,溶解在100 mL 优级纯 HCl 中,待充分溶解后,以400 mL/min 的速率通入无汞的高纯氮气10 h 左右,去除试剂中的汞。

(3)SnCl₂(40%):称取40 g SnCl₂·H₂O 溶解在20 mL 优级纯 HCl 中(微热助溶),待 SnCl₂·H₂O 完全溶解,以400 mL/min 的速率通入无汞氮气10 h,除去试剂中的汞,最后用超纯水定容至100 mL。

收稿日期:2004-05-19;修回日期:2004-10-18

基金项目:中国科学院海外杰出人才计划、国家自然科学基金(40173037)、中国科学院创新项目(KZCX2-105)

第一作者介绍:阎海鱼(1973—),女,博士研究生,研究方向为环境地球化学。

2 实验方法

2.1 鱼样的采集

本实验所用鲤科鱼类均购自百花湖渔民。样品采集后立即运回实验室进行清洗并用干净的解剖刀切取脊部肌肉,装入自封口袋,贴好标签在冰箱中冷冻存放。

2.2 样品的前处理

取鲜鱼样品 0.5000-1.000 g (TORT-2, DORM-2 标样取 0.1000-0.2000 g) 置于 25 mL 硼硅玻璃比色管中,同时带 5% 的空白,加入优级纯浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 混合酸 10 mL ($v:v=3:7$), 比色管口放上酸处理的玻璃球,然后在铁板上加热到 $95\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 约 2~3 h,冷却后先加入少量超纯水,然后再加入 0.5 mL $BrCl$ (以避免整个实验过程中汞形态转化导致的低回收率),约 24 h 后再加 2~3 滴 $NH_2OH \cdot HCl$ 溶液,使淡黄色退去,加超纯水定容。

2.3 样品的预富集与测定

为了保证测定结果的准确性,消化液中的二价汞首先在图 1 所示系统中转变成元素汞,并通过干燥剂除去水分和酸雾,以减少测定过程中水分和酸雾对测定值的干扰及对仪器的损坏。如图 1 和图 2 顺序,将实验设备连接起来,分别组成汞的预富集和分析测定系统^[5]。在图 1 所示系统中,消解液中的二价汞被转变成 Hg^0 ,用无汞载气吹出,经 Soda-lime 除去其中的水分和酸雾,吸附到金管上;富集了汞的金管在图 2 分析系统中加热进行热解析并测定。具体内容如下:

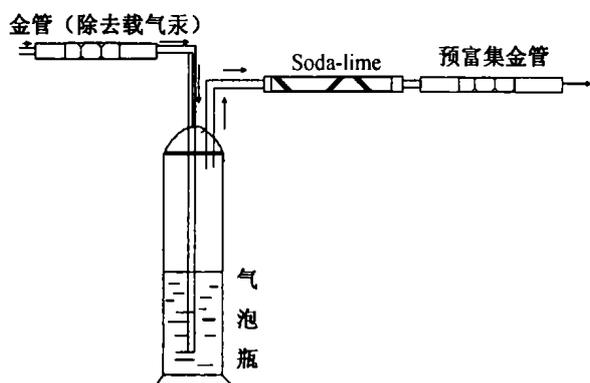


图 1 样品消化液中汞的预富集原理图

Fig. 1. The pre-concentration of mercury in digested samples.

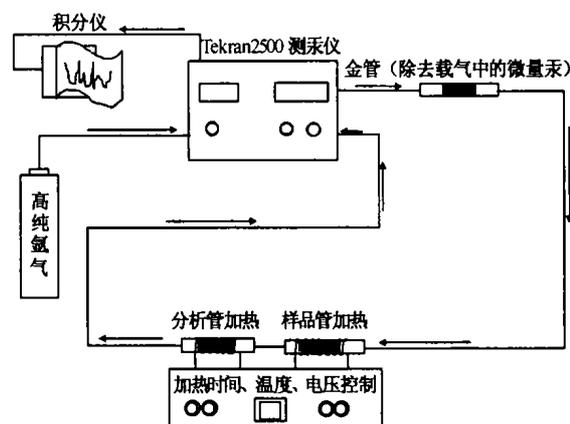


图 2 汞的仪器分析测定示意图

Fig. 2. Analytical procedure of golden-trap on the mercury detector.

在图 1 所示气泡瓶中,现加入 50 mL 超纯水,以 $350\sim 400\text{ mL/min}$ 的速率通载气 15 分钟后,接金管再通载气 30 min,然后取下金管,在图 2 所示原理图中进行加热,进行空白测定,当连续测定三组空白值标准偏差的三倍加平均值小于 25 pg,即可进行样品测定。方法为:用微量进样器吸取 0.5~1.0 mL 鱼样消化液和 0.06 mL $SnCl$ 溶液,加入到吸附系统所示气泡瓶中(图 1),以 $350\sim 400\text{ mL/min}$ 的速率通 30 min 高纯氮气,将吸附了汞的金管在分析系统热解测定(图 2),在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 30 s 左右,热解析出的气态 Hg^0 随流速为 80 mL/min 的高纯氮载气进入 Tekran2500 汞分析仪,电脑积分系统记录出峰情况,即可得到鱼样的总汞含量。

3 实验结果与讨论

3.1 测汞仪的工作标准曲线

本实验采用 Tekran2505 自动汞源提供标准汞蒸气,以校正 Tekran2500 冷原子荧光测汞仪。根据峰面积和汞含量所得工作标准曲线的线性方程为 $y = 23\ 927x$, x 取值范围是 $0\sim 2\ 000\text{ pg}$,相关系数达到了 $R=0.999\ 6$ 。

3.2 标样测定及精密度检验

本实验仪器最低绝对检出限为 0.1 pg,方法最低检出限为三倍空白的标准偏差 0.013 ng/g。在此基础上进行标样测定、精密度检验及误差分析(表 1)。

表1 标样总汞测定、精密度检验及误差分析

Table 1. The results of THg, error and precision analyses for reference samples

| 标样名称 | TORT-2 | | | | | DORM-2 | | | | |
|-------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 平行测定 | | | | | | | | | | |
| 推荐值/($\mu\text{g/g}$) | 0.27 \pm 0.06 | | | | | 4.64 \pm 0.26 | | | | |
| 测得值/($\mu\text{g/g}$) | 0.282 | 0.270 | 0.272 | 0.267 | 0.277 | 4.569 | 4.542 | 4.495 | 4.889 | 4.518 |
| 相对误差/% | +1.45 | | | | | -0.80 | | | | |
| 标准偏差 | 0.006 | | | | | 0.162 | | | | |

测定结果表明,本法的测定结果与推荐值相对误差为1.13%,平均标准偏差为0.084,有较高的精密度和准确性。

3.3 百花湖鱼总汞含量测定结果

表2 百花湖鱼体中总汞含量结果

Table 2. Total mercury concentrations in fish samples from Baihua Lake

| 测定次数 | | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | S-5 | 平行样 | | 平行样 | |
|------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | | S-6 | S-6 | S-7 | S-7 |
| 重复测定 | I | 18.76 | 94.10 | 25.48 | 22.76 | 59.71 | 18.43 | 18.53 | 16.54 | 17.45 |
| | II | 18.62 | 90.76 | 25.16 | 22.78 | 62.45 | — | — | — | 17.99 |

根据以上测定结果可以看出,本方法对鱼体内总汞的测定有较好的重现性和平行性。

4 小结

本方法建立的整个实验过程中,作者进行了部分样品的对比实验,得出如下经验:

(1)水浴(95 $^{\circ}\text{C}$ 左右)与铁板(95~140 $^{\circ}\text{C}$)加热可以根据实验条件任意选取,不会影响消化效果。

(2)对于生物样品,一定要采用 H_2SO_4 和 HNO_3 的混合酸进行消解,否则在预富集过程中会产生大量气泡,使实验无法进行;

(3)消解液必须进一步加入 BrCl 使残留有机物

为了进一步检验本方法可靠性,我们同时对百花湖新鲜鱼样中的总汞做了平行样和重复测定实验,部分测定结果如下:

中的汞转变为 Hg(II) ,否则测定值会明显偏低^[6]。

(4)对于新鲜鱼肉组织消化,取样量为0.5~1.0 g,干样取样量为0.1~0.2 g。

(5)对于汞过高的样品(如大型食肉鱼类),可以减少取样量用本法测定,也可用本方法进行消化后,采用F732冷原子吸收汞检测仪进行测定。

本文建立的半封闭式酸消解—冷原子荧光法测定鱼体总汞,使鱼样消解变得简便易行,消化时间仅为2.5~3.0 h,半封闭溶样有效消除了氮氧化物的干扰,高灵敏度和高纯度试剂的应用大大降低了方法的检出限,提高了灵敏度,是快速、准确地测定不同汞含量水平鱼体总汞的一种好方法。

参 考 文 献

- [1] 吕加平. 原子吸收光谱法测定鱼体总汞的方法研究[J]. 食品科学, 1997, 18(9): 55-58
- [2] 马海华, 姜炳芳, 王树勋. 冷原子吸收法测定鱼中总汞样品处理方法的改进[J]. 预防医学文献信息, 2002, 8(5): 550-551
- [3] 丁建森, 李凌. 原子荧光光谱法测定鱼中汞[J]. 江苏预防医学, 2002, 13(1): 60-61
- [4] GB 5009.17-1996. 食品中总汞的测定方法[S]. <http://www.foodmate.net/standard/gb/gbt5009-17.htm>
- [5] 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5): 10-13
- [6] EPA-821-R-01-013. Appendix to Method 1631 Total Mercury in Tissue, Sludge, Sediment, and Soil by Acid Digestion and BrCl Oxidation[S]. 2001: 1-4

A METHODOLOGICAL DEVELOPMENT IN MEASURING TOTAL MERCURY IN FISH USING SEMI-CLOSED DIGESTION AND CVAFS

YAN Hai-yu^{1,2}, FENG Xin-bin¹, LI Zhong-gen^{1,2}, JIANG Hong-mei^{1,2}, HE Tian-rong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Using semi-closed, mixture acid and CVAFS in this study, we digested and measured the total mercury in fish tissues at 95—140°C. The results showed this method is of high precision, easy to operate, the error between the results of determination and certified values is only 1.13% for fish reference material (TORT-2, DORM-2), and therefore is a satisfied method to determine total mercury in fish accurately and rapidly.

Key words: fish; total mercury; measuring method