

GC - CVAFS 法测定鱼体内甲基汞的分析方法研究

阎海鱼^{1,2}, 冯新斌¹, LIANG Lian³, 商立海^{1,2}, 蒋红梅^{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研究实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. Analytical, Inc. Research and Testing Chemists, USA.)

摘要: 采用 200 g/L 的 KOH 溶液消解鱼样、GC - CVAFS 方法检测鱼体内的甲基汞。对鱼汞国际标准样品 (TORT - 2, DORM - 2) 实测结果与推荐值间误差小于 2.3%, 测定值的相对标准偏差为 4.77%, 方法检出限为 0.002 ng/g, 本方法灵敏、可靠, 适合鱼体中甲基汞的准确测定。

关键词: 鱼; 甲基汞; 气相色谱 - 冷原子荧光法

中图分类号: O657; O614.243 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2005)06 - 0078 - 03

Determination of Methyl Mercury in Fish Using GC - CVAFS

YAN Hai-yu^{1,2}, FENG Xin-bin¹, LIANG Lian³, SHANG Li-hai^{1,2}, JIANG Hong-mei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy Sciences, Beijing 100039, China; 3. Analytical, Inc. Research and Testing Chemists, USA)

Abstract: The methyl mercury in fish tissue was determined by the GC - CVAFS method after digesting the sample with 20% KOH. The average relative error between the determined and the certified values of fish certified reference materials (TORT - 2, DORM - 2) was 2.3%, and the relative standard deviation (RSD%) of the determined values was 4.77%. The detection limit was 0.002 ng/g. The proposed method is sensitive and reliable and is suitable for the determination of MeHg in fish tissue.

Key words: Fish; Methyl mercury; GC - CVAFS method

汞的毒性主要取决于它的化学形态。无机汞通过生物甲基化转化成甲基汞。这种有机汞的形态对生物而言其危险性比任何无机汞都大。甲基汞会对成年人一些特殊的细胞如视神经细胞和脑细胞造成很大损害^[1]。鱼体内的汞 90% 左右为甲基汞^[2]。水中低浓度的甲基汞能被鱼类直接富集并蓄积在体内, 通过食物链逐级传递到营养级较高的肉食性鱼类, 人类可以通过食用此类汞污染的水产品而导致汞中毒。因此, 鱼类体内甲基汞的准确测定对保证水产品消费者的健康十分重要。然而, 目前我国对鱼体内甲基汞的分析方法较少, 主要方法为巯基棉富集/气相色谱电子捕获 (GC/ECD) 法或对此方法进行优化^[3-8]。采用气相色谱 - 冷原子荧光法 (GC - CVAFS) 不仅使前处理部分变得简便易行, 而且精密度、灵敏度高, 绝对检出限达 5 pg, 基质干扰低、取样量少, 是一种较理想的鱼体甲基汞测定方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

前处理及预富集系统: 25 mL Teflon 消化罐; 恒温水浴锅; 流量计; 200 mL 硼硅玻璃气泡瓶; 内径为 6 mm, 长度为 12 cm 石英管中填入 100 mg Tenax-TA (Alltech Inc.), Tenax-TA 的两端以石英棉填充制成的 Tenax 富集管; Soda-lime 干燥管。

热解检测系统: 超级恒温仪 (Glas-col), 色谱柱, Tekran2500CVAFS 测汞仪 (Tekran 公司, 加拿大), 电脑积分系统, 变压器 (0~220 V, 1 kW), 镍铬丝线圈 ($\phi = 0.5$ mm)。

气相色谱柱: 色谱柱为硅烷化过的硅胶玻璃制作, 色谱柱填料为 15% OV-3 Chrom W-AW (DMCS) 80/100, 内径 0.5 cm, 长 75 cm。

收稿日期: 2004 - 11 - 02; 修回日期: 2005 - 06 - 06

基金项目: 中国科学院重要方向项目 (KZCX3 - SW - 443); 国家自然科学基金资助项目 (40273041)

作者简介: 阎海鱼 (1973 -), 女, 内蒙古乌盟人, 博士研究生, Tel: 0851 - 5891356, E-mail: yanhaiyu@vip.skleg.cn

分解管:由石英管制作,中间填充粒径为1 mm 石英碎屑,两端用石英棉堵塞。

1.2 主要试剂

标准溶液和标准样品:1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯化甲基汞标准溶液(Books Rand Ltd, 美国),干鱼标准样品 TORT-2, DORM-2(Canada)。

1 ng/mL 甲基汞标准稀释液的配制:在100 mL 超纯水+200 μL HCl+800 μL HAc 中加入100 μL 质量浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯化甲基汞标准溶液,摇匀即可。

1%四乙基硼钠(NaBEt_4):取1 g NaBEt_4 溶解在100 mL 20 g/L 的 KOH 冷溶液中,分别取3~5 mL 装入容量约5 mL 的聚乙烯小瓶(10%稀盐酸浸泡处理)后,放在冰箱中冷冻备用;使用前取1小瓶解冻。

2 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液的配制:272 g 优级纯醋酸钠和118 mL 优级纯冰醋酸溶于超纯水中,定容至1.0 L。

18 M Ω ·cm 超纯水;200 g/L 的 KOH 溶液或 NaOH 溶液。

1.3 实验方法与原理

本实验整体上可以分为3部分:样品消解,甲基汞的预富集,甲基汞的热解析及测定。

1.3.1 样品消化液制备 准确称量0.1~0.2 g(精确到0.0001 g)标准干鱼样到25 mL 的 Teflon 消化罐中,加5 mL 20 g/L 的 KOH 溶液,在水浴锅中(75 ± 3) $^\circ\text{C}$ 加热约3 h,然后用60 $^\circ\text{C}$ 超纯水定容到25 mL,摇匀待测。

1.3.2 样品预富集 甲基汞测定的预富集原理(如图1),经严格酸处理的气泡瓶中装入约70 mL 超纯水,然后依次加入50 μL 鱼样消解液、200 μL 缓冲溶液,迅速加入100 μL NaBEt_4 ,如图1连接好,使系统密闭,摇匀后反应15 min。在气泡瓶中, Hg^{2+} 与 NaBEt_4 反应生成二乙基汞,甲基汞则变成气态的甲基乙基汞。当反应完全后,通以200~300 mL/min 的高纯氮气约15 min,将气泡瓶中挥发性的汞化合物富集在 Tenax 上, Soda-lime 干燥管可以除去气态汞携带的少量水汽。

1.3.3 样品的测定 高纯氩气以50 mL/min 的速率作为测汞仪的载气,在如图2所示装置中,将 Tenax 迅速升温(10~20 s)到80~120 $^\circ\text{C}$,使其吸附的汞被解析出来,在载气推动下进入色谱柱,由于不同形态的汞分离系数不同,经过700~900 $^\circ\text{C}$ 的石英砂管,各形态的汞先后分解成 Hg^0 依次进入冷原子荧光测汞仪,同时,联机的计算机软件积分系统记录出峰情况。峰形如图3所示(图为两个样品的峰值,每个样品出峰顺序依次为: Hg^0 、MMHg 和 Hg^{2+}),出峰保留时间因载气流速及色谱柱条件而定。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

用微量进样器吸取50 μL 质量浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 甲基汞标准溶液,加入到50 mL 含0.5% (φ) 冰醋酸与0.2% HCl 的混合液,配制成1 ng/mL 甲基汞工作标准溶液。分别取0、5、50、100、150、200 pg 甲基汞,据甲基汞含量与峰面积作标准曲线,其线性方程为 $y = 24\ 806x$, 线性相关系数 $r = 0.9966$ 。

2.2 标样测定及精密度检验 本实验仪器绝对检出限为0.1 pg,

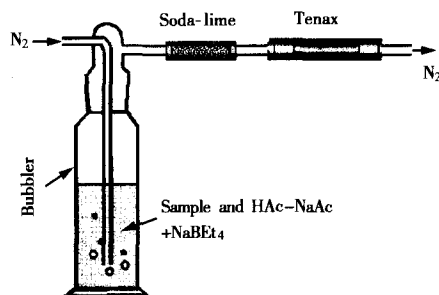


图1 甲基汞的预富集系统

Fig.1 The pre-concentration system of methyl mercury in sample

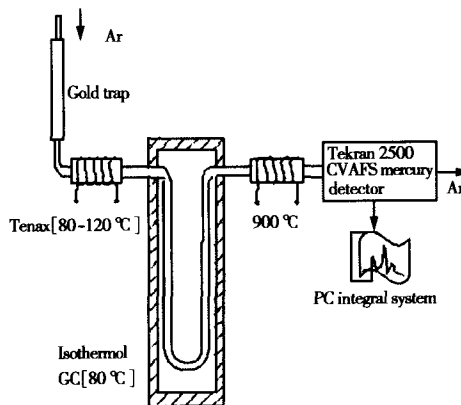


图2 甲基汞的热解析及分析系统

Fig.2 Isothermal and analytical procedure of Tenax-trap on mercury analyzer

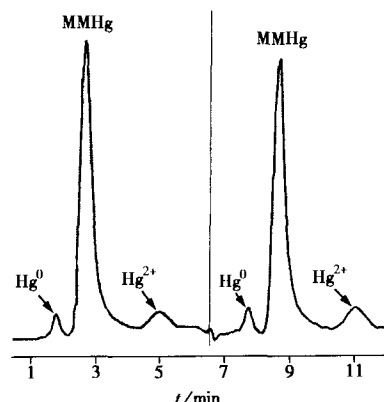


图3 甲基汞的色谱图

Fig.3 Typical chromatograms obtained for MMHg

方法检出限为 0.002 ng/g(3σ)。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 甲基汞标样测定的精密度检验及误差分析
Table 1 The results of MMHg, error and precision experiment of reference sample

Sample	TORT - 2					TORM - 2				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Certified reference material $w/10^{-6}$	0.152 ± 0.013					4.47 ± 0.32				
Determined results of sample $w/10^{-6}$	0.150	0.157	0.168	0.150	0.153	4.037	4.330	4.543	4.486	4.482
Relative error/%	+ 2.48					- 2.11				
Standard deviation	0.008					0.156				

结果表明,本法的测定结果与推荐值相对误差小于 2.3%,测定值的相对标准偏差为 4.77%,有较高的精密度和准确性。

2.3 实验条件控制

2.3.1 预富集体系的反应条件控制 室温下,样品在预富集体系中 15 min 即可反应完全,若温度太低,可适当延长反应时间;该化学反应要求必须在 pH 值为 3.8~7.0 这一范围,其最佳值约为 3.8~4.9,因鱼样采用碱消解,故配制 pH 值为 4.9 的醋酸缓冲溶液;合适的载气流速即可以保证溶液中的汞全部吹出,又不至于降低 Tenax 的富集效率。

2.3.2 热解系统条件控制 Tenax 加热温度不易过高或过低,一般温度应控制在为 80~120 °C;本实验色谱柱温为 80~100 °C,载气流速 50~80 mL/min,此条件下出峰快,且各个峰分离清晰可辨。

2.3.3 实验对样品的要求 在本实验中,样品无需完全消化为透明溶液,即可将其中的甲基汞全部溶出;消化液一定要用约 60 °C 的超纯水定容,消化好的样品当天测定不完,可在次日测定,但测定前必须在 75 °C 下加热约 0.5 h,这样可以保证溶解态的甲基汞不被吸附在颗粒物及油脂上。

2.3.4 取样量 样品消化需称量干鱼样品 0.1~0.2 g,鲜样可取 0.5~1.0 g(精确到 0.000 1),样品测定一般取 50 μ L 消化液即可,取样太多会出现严重的基质干扰。

2.3.5 样品测定中汞的形态转化问题 采用 KOH 消解鱼样,样品消解后十分稳定,可在几天、几个月甚至几年之后进行测定,其测定结果之间不会出现明显差别。但是,再次测定之前必须在 75 °C 下采用水浴加热约 0.5 h,保证溶解态的甲基汞不被吸附在颗粒物及油脂上。采用这种方法,在分析过程中,甲基汞十分稳定,没有任何形态的转化或甲基汞的分解。这在国外大量标样及鱼样测定的实验结果已经证明。

2.4 小结

与 GB/T17132-1997 环境甲基汞的测定方法相比,本方法取样量仅为国家标准方法的一半;样品消化简单快速,无需研磨、乳化、离心等复杂过程^[10];本方法所用测汞仪灵敏度高,因此通常检出浓度比国家标准方法低几十倍。

参考文献:

- [1] CLARKSON T W. [J]. Trace Elem Exp Med, 1998, 11: 303 - 317.
- [2] ALLEN - GIL S, GILROY D J, CURITS L R. [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1995, 28: 6168.
- [3] YU Muqing. [J]. Environmental Science(俞穆清. [J]. 环境科学), 1979, 36(4): 238 - 242.
- [4] YU Qian, LAI Zini, FU Lianjin, et al. [J]. (余倩, 赖子尼, 傅连进, 等. [J]. 城市环境与城市生态), 2004, 17(4): 5 - 6.
- [5] HE Bin, JIANG Guibin. [J]. Journal of Instrumental Analysis(何滨, 江桂滨. [J]. 分析测试学报), 2002, 21(1): 89 - 94.
- [6] WANG Shuhai. [J]. Environmental Science(王书海. [J]. 环境科学), 1979, (4): 36 - 41.
- [7] XU Chenggang, LU Hong, LIN Dunmin. [J]. Journal of Sichuan Normal University(Natural Science edition)(徐成刚, 卢红, 赁敦敏. [J]. 四川师范大学学报(自然科学版)), 2000, 23(4): 396 - 399.
- [8] LI Zaipei, LÜ Lin, CHENG Ying. [J]. Heilongjiang Environmental Journal(李再培, 吕琳, 程英. [J]. 黑龙江环境通报, 2001, 25(2): 69 - 72.
- [9] EPA, Method 1630. [S]. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, 2001. 1 - 41.
- [10] LIANG L, HORVAT M, CERNICHIARI E, et al. [J]. Talanta, 1996, 43: 1883 - 1888.