

同位素稀释-液相/气相-电感耦合等离子体质谱联用等方法 为鱼肉中甲基汞成分标准物质准确定值

韦超¹, 王军¹, 陈大舟¹, 汤桦¹, 严秀平²,

Kazumi Inagaki³, Takayoshi Kuroiwa³

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 2. 南开大学化学系, 天津 300071;

3. 日本计量院, 日本 筑波 305-8563)

Accurate Measurement of Methylmercury in the Fish Tissue CRM by Species-Specific Isotope Dilution-LC/GC-ICPMS

WEI Chao¹, WANG Jun¹, CHEN Da-zhou¹, TANG Hua¹, YAN Xiu-ping²,

Kazumi Inagaki³, Takayoshi Kuroiwa³

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China; 2. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; 3. National Metrology Institute of Japan, Tsukuba 305-8563, Japan)

Abstract: The fish tissue certified reference material is designed and prepared mainly for evaluating the determining accuracy of methyl mercury in sea fish or other seafood, as well as for a quality control standard. The property value was certified by three different methods, including high performance liquid chromatographic - cold vapor atomic fluorescence spectrometry (HPLC-CVAFS) method and species specific isotope dilution mass spectrometric analysis (IDMS) using an inductively coupled plasma mass spectrometer as detector after liquid chromatography (LC-ICP-MS) or gas chromatography (GC-ICP-MS). The experiment included spiking, extraction, derivatization, separation and detection procedures. The ERM 464 tuna fish reference material was used as the analytical quality control standard. The results obtained from three different methods were in good agreement. And the statistic average values were used as certified values of methylmercury in the fish tissue CRM.

Key words: speciation analysis; methylmercury; species-specific isotope dilution; fish tissue CRM

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-27-02

甲基汞是毒性很大的一种汞化合物, 自然界中的甲基汞可以通过食物链的富集作用进入到人体内, 长期积累可使大脑萎缩、引发水俣病^[1]。气相色谱(GC)、液相色谱(LC)等高效分离手段结合原子荧光光谱(AFS)、电感耦合等离子体质谱(ICPMS)等高灵敏度检测器联用, 是甲基汞分析的主要检测手段^[2]。然而, 甲基汞形态的分析技术难度较大, 易受基体影响和前处理效率的制约, 经常需要标准物质进行方法验证和实验过程质量控制, 目前国内对合适基体的甲基汞成分标准物质需求十分迫切, 本实验室与南开大学化学系、日本国家计量院, 合作开展了鱼肉中总汞与甲基汞成分分析标准物质的研究。在研究过程中, 同位素稀释质谱法因为受基体影响较小, 对样品前处理回收率要求不苛刻, 测量结果准确等优点, 是计量实验室进行甲基汞成分定值的最佳选择^[3-4]。本工作简要介绍

基金项目: 国际科技合作项目-中日韩技术贸易标准物质合作研究

作者简介: 韦超 (1979~), 男 (汉族), 山东梁山人, 硕士, 分析化学专业。E-mail: weichao@nim.ac.cn

应用同位素稀释-液相-电感耦合等离子体质谱联用方法 (ID-LC-ICPMS)、同位素稀释-气相-电感耦合等离子体质谱联用方法 (ID-GC-ICPMS) 和高效液相色谱-冷蒸气原子荧光光谱法 (HPLC-CVAFS), 对鱼肉中甲基汞成分标准物质定值的过程及结果。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7500c 型 ICP-MS; HPLC: Agilent 1100 液相色谱工作站; GC: Agilent 6890 气相色谱工作站。所有化学试剂均为优级纯或色谱纯, 实验用水为 MilliQ-Element 型超纯水机制备 (18.25 M Ω ·cm)。甲基汞 202 稀释剂来自欧盟 IRMM 实验室提供的 ERM-AE670。

1.2 试验条件与过程

1.2.1 液相色谱条件 色谱柱: 5 cm ZORBAX SB-C18, 2.1 mm 内径, 填料粒径 5 μ m; 流动相: 0.06 mol·L⁻¹ 乙酸铵, 0.1% 2-巯基乙醇, pH 6.8; 流速: 0.4 mL·min⁻¹, 进样量: 50 μ L。

1.2.2 气相色谱条件 HP-5mis, 色谱柱: 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m; 温度由 70 $^{\circ}$ C, 以 30 $^{\circ}$ C·min⁻¹ 升至 300 $^{\circ}$ C,。

称取适量的稀释剂和 0.5 g 左右的样品混合, 置于 50 mL 玻璃离心管中, 加入 2 mL 25% KOH-甲醇溶液, 密封后振荡过夜。然后加入 6 mL 二氯甲烷, 逐滴加入 1.5 mL 浓盐酸, 振荡 15 min, 将甲基汞萃取至 CH₂Cl₂ 中。再以 2 000 r·min⁻¹ 转速离心分离 10~15 min, 移取二氯甲烷于 15 mL 塑料离心管中, 加入 1 mL 10 mmol·L⁻¹ 硫代硫酸钠溶液, 振荡萃取 45 min 后, 以 5 000 r·min⁻¹ 在 4 $^{\circ}$ C 离心 15 min。取出离心后的水相, 经过适当的稀释, 进样至 LC-ICPMS 系统, 测定甲基汞色谱峰中 ²⁰²Hg 与 ²⁰⁰Hg 的比值, 即可计算得到样品中甲基汞的含量。GC-ICPMS 的样品是由上述的水相样品再经甲苯-乙酸-NaBPh₄ 衍生获得。

2 结果与讨论

中国计量科学研究院使用 ID-LC-ICPMS 方法对该鱼肉标准物质样品进行了 10 个平行样的测量, 数据统计甲基汞含量为 (0.839 \pm 0.022) mg·kg⁻¹ (以 Hg 计, 经过烘干校正, 经过测量不确定度评估)。日本国家计量院使用 ID-GC-ICPMS 方法对该样品进行了 6 个平行样的测量, 测量结果为 (0.851 \pm 0.021) mg·kg⁻¹ (以 Hg 计, 经烘干校正, 经过测量不确定度评估)。南开大学化学系使用 HPLC-CVAFS 法对 3 瓶样品的 6 次测量结果统计得到其中甲基汞含量为 (0.828 \pm 0.042) mg·kg⁻¹ (以 Hg 计, 经过烘干校正, 未评估不确定度, 仅列出标准偏差)。

上述不同方法测得的结果进行 t 检验, 没有显著性差异, 都是有效数据; 其中 ID-LC-ICPMS 与 ID-GC-ICPMS 法获得的结果更接近, 且不确定度明显比 HPLC-CVAFS 法要小, 即精确度更高。通过对 3 种方法所有测量数据的统计, 得到该鱼肉标准物质中甲基汞含量为 (0.84 \pm 0.03) mg·kg⁻¹ (以 Hg 计)。

3 结论

以高精度的 ID-LC-ICPMS 与 ID-GC-ICPMS 等多种方法, 对鱼肉标准物质中甲基汞成分进行定值, 获得了准确、可靠、可比的结果。

参考文献:

- [1] CLEVENGER W L, SMITH B W. Trace determination of mercury[J]. Crit Rev Anal Chem, 1997, 27: 1-26.
- [2] QUEVAUVILLER P. Method performance studies for speciation analysis[J]. The Royal Society of Chemistry, 1998.
- [3] 韦超, 王军, 逯海, 等. HPLC-ICP-MS 联机技术与同位素稀释质谱法应用于鱼中甲基汞的分析[J]. 质谱学报, 2006, 27(增刊): 11-12.
- [4] HARRINGTON C F, VIDLER D S, WATTS M J, et al. Potential for using isotopically altered metalloproteins in species-specific isotope dilution analysis of proteins by HPLC-ICPMS[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77: 4 034-4 041.