

HPLC-iCAP Q ICPMS 测定鱼肉中汞形态

潘炜娟 荆淼

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

引言

生物环境中汞毒性较大，而不同形态的汞毒性也不同，一般有机汞毒性比无机汞强，如甲基汞，很容易在河流和湖泊中发现，被鱼虾等生物吞食后累计，经过食物链转化，进入人体内。这种具有脂溶性的甲基汞在生物体内大量积累后，具有很高的稳定性，并在组织中长期存在难以消除。由于工业废水以及含汞农药的使用，导致水体环境中受到汞污染。而食用甲基汞含量超标的水产品或谷物引发的环境污染公害时间也频频发生，因而监控食品中的汞形态限量极其重要。如美国环保署（EPA）和食品和药物管理局（FDA）建议孕妇禁食或限食海中鱼类食品。GB2762-2012 食物污染物限量规定，水产动物及其制品（肉食性鱼类及其制品除外），甲基汞限量 0.5 mg/kg，肉食性鱼类及其制品 1.0 mg/kg。

1. 方法

1.1 仪器

iCAP Qc ICPMS (Thermo Scientific) , U3000 HPLC(Thermo Scientific)。

1.2 试剂及标准品

乙酸铵 (AR, 广东光华科技股份有限公司); 甲醇 (Opatima, Fisher Scientific) ; 2- 巯基乙醇 (CR, 上海埃彼化学试剂有限公司) ; 25% 四甲基氢氧化铵 (AR, 国药化学试剂有限公司) ; 甲基汞标液 (中国计量科学研究院)、乙基汞标液 (中国计量科学研究院)、无机汞 (国家钢铁材料测试中心) ; 鱼肉标样 GBW10029 (中国计量科学研究院) 。



1.3 工作曲线溶液

以流动相逐级稀释汞形态标液，配制成 0、0.1、0.2、0.4、1、2 $\mu\text{g/L}$ 三种汞形态混合标准溶液。

1.4 样品前处理方法

微波萃取，取 500 mg 鱼肉样品于干燥的微波萃取罐中，加入 4 mL 25% 四甲基氢氧化铵溶液，在萃取仪中 30 W (120 摄氏度) 萃取 3 分钟，用流动相定容成 10 mL 溶液，测试时根据样品含量用流动相稀释合适倍数后进样。同时对实际样品做加标试验。

1.5 仪器参数

本方法中采用 Thermo Fisher Scientific U3000 HPLC 与 iCAP Q ICP-MS 联用，同时通过 Qtegra (ICP-MS 软件) 中内嵌色谱软件变色龙 (Chromeleon) ，无需触发线即可实现同一样品序列内色谱数据采集和处理的功能。本方法中 LC 及 ICP-MS 仪器工作参数如表 1 所示。

表 1. ICP-MS、LC 工作参数

ICP-MS 参数	
RF 功率	1550 W
冷却气流速	14 L/min
辅助气流速	0.80 L/min
雾化气流速	1.05 L/min
采样深度	5.0 mm
待测质量数	Hg202
数据采集模式	Transient TRA
驻留时间	200 ms
定量方式	FullQuant
采集时间	660 s
分别率	Normal
Start/Stop 模式	Auto Trigger
HPLC 色谱条件	
色谱柱	Acclaim C18, 5 μ m, 4 \times 50 mm
流动相	60 mM 乙酸铵, 5% 甲醇, 0.01% 2- 巯基乙醇
洗脱方式	等度
流速	1.0 mL/min
进样方式和进样量	50 μ L 自动进样

2. 结果与讨论

2.1 校准曲线

甲基汞、无机汞和乙基汞的校准曲线 (分别以 MetHg、Hg₂₊、EtHg 化合物计) 如图 1 所示, 其线性相关系数均能 >0.9999。

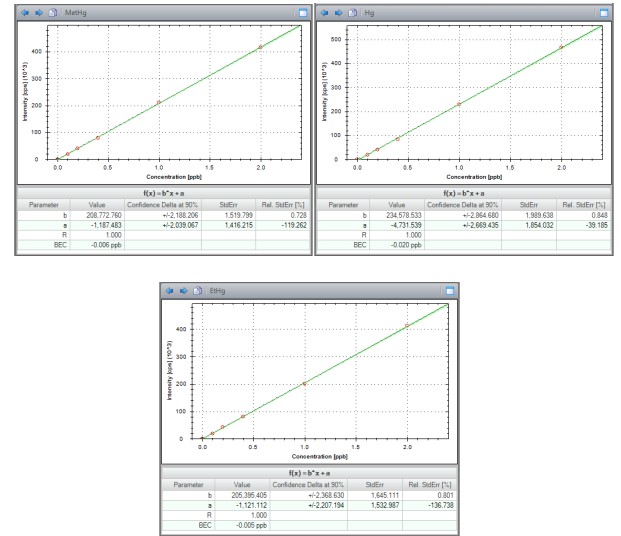


图 1. 甲基汞校准曲线 (左上)、无机汞校准曲线 (右上)、乙基汞校准曲线 (下)

2.2 色谱分离图

0.1、0.2、0.4、1.0、2.0 μ g/L 汞形态混合标准溶液的分离图谱如图 2 所示, 其中 MetHg、Hg²⁺、EtHg 的相对保留时间分别为: 198s、275s、575s, 从分离图谱的叠加图可见, 其出峰时间稳定, 且分离效果好。

2.3 样品测试结果

分别以 2 种鱼肉样品为试样, 进行微波萃取, 其测试结果如表 2 所示。其中甲基汞测试结果均低于 GB2762-2012 食物污染物限量 (0.5 mg/mg)。

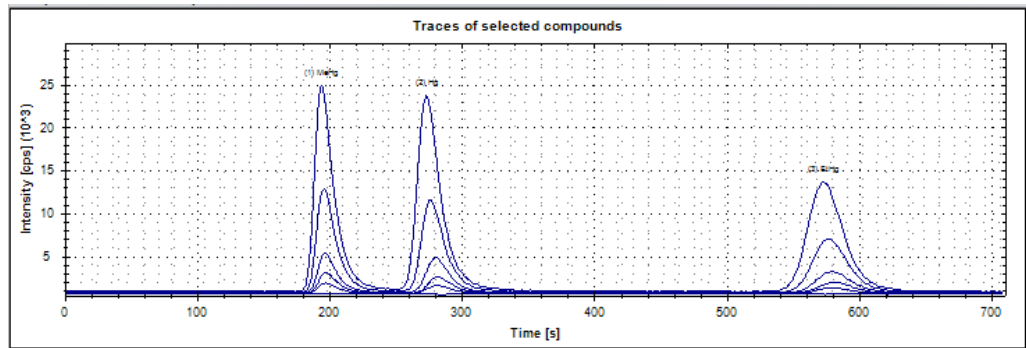


图 2. 汞形态混合标准溶液分离图谱

表 2

样品名称	测试结果 (mg/kg)		
	甲基汞	无机汞	乙基汞
1# 鱼肉样品	0.063	0.114	0.018
2# 鱼肉样品	0.061	0.141	0.020

备注: 结果分别以甲基汞、无机汞和乙基汞化合物计

2.4 方法准确性

为考察方法准确性，以 GBW10029 鱼肉标准样品为试样进行分析，同时对 1、2 号鱼肉样品进行加标回收率测试。其结果如表 3 所示，其回收率结果在 93%-102% 范围内，鱼肉标样中甲基汞测试结果与标称值吻合较好。如图 3、4 分别为 1# 鱼肉样品及其加标液、GBW10029 标样分离图谱。

2.5 检出限

如图 5 所示为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 汞形态混合标准溶液分离图谱，以各形态峰附近基线处三倍信噪比峰高 ($N \times 3 = 150\text{cps}$) 对应浓度作为检出限，溶液中 MetHg、 Hg^{2+} 、EtHg 的检出限分别为：0.013 $\mu\text{g/L}$ 、0.016 $\mu\text{g/L}$ 、0.025 $\mu\text{g/L}$ ，相应方法检出限为 0.26 $\mu\text{g/kg}$ 、0.32 $\mu\text{g/kg}$ 、0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 3. 样品回收率结果

样品		测试结果 (mg/kg)		
		甲基汞	无机汞	乙基汞
1#	1# 鱼肉样	0.063	0.114	0.018
	1# 加标试样	1.161	0.738	1.198
	回收率 (%)	102	94	98
2#	2#	0.061	0.141	0.020
	2# 加标	1.100	0.761	1.190
	回收率 (%)	96	93	97
GBW10029	测试值	0.80	/	/
	标称值	0.84	/	/
	回收率 (%)	95%	/	/

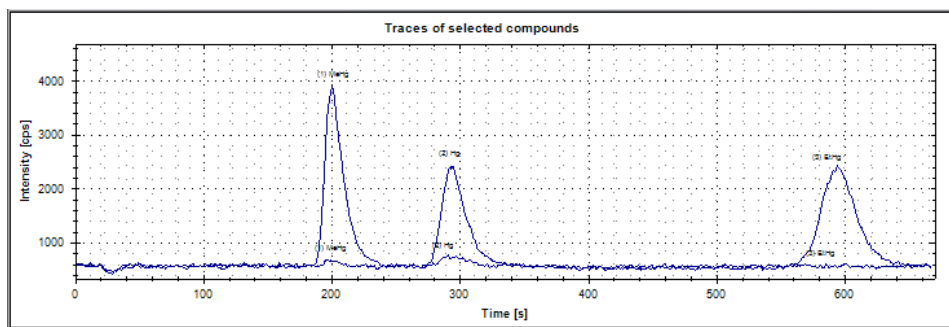


图 3. 1# 鱼肉样品及其加标样分离图谱

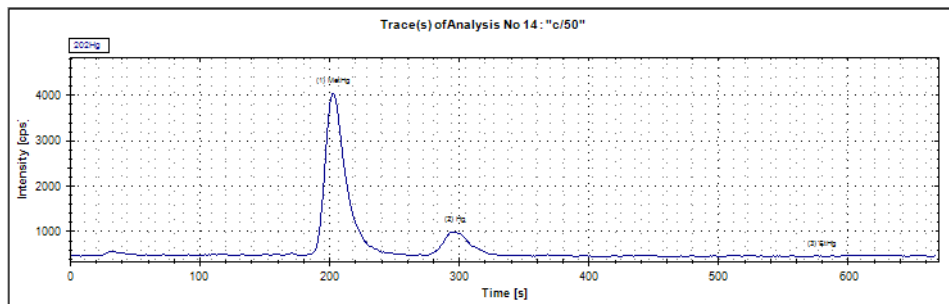


图 4. GBW10029 鱼肉标样分离图谱

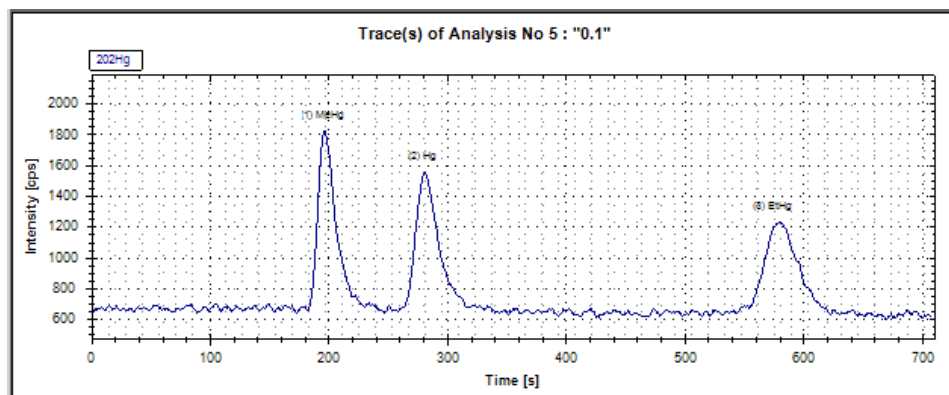


图 5. 0.1 $\mu\text{g/L}$ 汞形态混合标液分离图谱

结论

本文建立了 LC-ICP-MS 分析鱼肉中汞形态的分析方法，结果表明方法检出限低，稳定性好。实验中采用 iCAP Q ICP-MS 软件 Qtegra 内嵌式变色龙软件，避免了形态分析中复杂的数据采集和处理步骤，适合大批量样品分析测定。

参考文献

1. ThermoFisher Scientific, Application Note: 40721. Determination of Methylmercury in Fish by GC Coupled with Thermo Scientific XSeries2 ICP-MS.
2. ThermoFisher Scientific, Application Note: 40782. The Speciation of Mercury in Biomedical and Environmental Samples using HPLC coupled to the Xseries2 ICP-MS.

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C