

鱼中有机汞、无机汞的测定

——酸提取590型测汞仪法

杨惠芬 朱 琳 王淮洲

(中国医学科学院食品卫生检验所)

近年来,人们对测定食品中有机汞与无机汞的含量比例,特别是对测定鱼体内的甲基汞含量越来越感兴趣。基于实际的需要,我们参考了国内外有关文献资料,提出一个用590型测汞仪测定鱼体中的有机汞、无机汞的方法。

(本实验以甲基汞代表有机汞,以氯化汞代表无机汞。)

原 理

含有 Cu^{2+} 的1N盐酸溶液使鱼样中的汞(Cu^{2+} 与组织中结合的 Hg^{2+} 交换)完全萃取出来,经离心,取上清液分别在碱性和酸性介质中用冷原子吸收光谱法测定总汞和无机汞。两者测得值之差为样品中有机汞含量。巯基化合物对汞有很强的结合力,将棉花巯基化后,在一定的酸度,可以对各种形态的有机汞和无机汞定量吸附。在不同的条件下可以分别将有机汞、无机汞洗脱下来进行分别测定,或合并有机汞及无机汞的洗脱液,然后在酸性条件下测定无机汞,在 Cu^{2+} 存在、碱性条件下测定总汞,两者测得值之差为有机汞。

实 验 部 分

一、仪器

1. 590型测汞仪(附汞蒸汽发生器)
2. 巯基棉管:内径为6毫米、长度为

20厘米的玻璃滴管,内装0.1克巯基棉,均匀填塞。

二、试剂(以下试剂除注明外均为分析纯)

1. 氯化甲基汞标准溶液

贮备液:称取氯化甲基汞0.1252克,用少量乙醇溶解后用蒸馏水定容至100毫升,混匀,每毫升含汞1.0毫克(置冰箱贮存)。

使用液:将贮备液用蒸馏水逐级稀释成每毫升含汞0.1微克(冰箱保存,当天配制)。

2. 氯化汞标准溶液

贮备液:称取干燥氯化汞0.1354克,溶于重铬酸钾保存液中,并用保存液稀释至100毫升,每毫升含汞1.0毫克(置冰箱保存)。

(保存液:0.1克重铬酸钾用蒸馏水溶解,加5.0毫升硝酸,加蒸馏水稀释至1000毫升)

中间标准溶液:贮备液用保存液稀释至每毫升含汞10微克(置冰箱保存可稳定数月)。

使用液:由中间标准液用蒸馏水稀释至每毫升含汞0.1微克(临用现配)。

3. 巯基棉的制备

依次在250毫升带塞锥形瓶中加入35毫升乙酸酐、16毫升99%乙酸、50毫升硫代乙醇酸、0.15毫升浓硫酸、5毫升蒸馏水,混匀,冷却后加入14克脱脂棉不断翻压,使

棉花完全浸透。将塞盖好，置于恒温培养箱中，在 $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 保温四天（注意切勿超过 40°C ），取出后用蒸馏水洗至近中性，除去水份后摊于瓷盘中，再在 $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温箱中烘干，成品放入棕色磨口瓶中，置冰箱保存备用。

4. 2 N 盐酸（优级纯）

5. 6 N 饱和氯化钠的盐酸：量取 250 毫升重蒸的 6 N 盐酸，加 12.5 克氯化钠，摇匀。

6. 铜离子稀释液：称取 50 克氯化钠加蒸馏水溶解，加 5.0 毫升 4.25% 氯化铜溶液加 50 毫升重蒸 6 N 盐酸，加蒸馏水稀释至 500 毫升。

7. 30% 氯化亚锡溶液。

三、操作方法

1. 氯化汞标准曲线

取 12 支 10 毫升带塞离心管，加入 5 毫升铜离子稀释液，然后向每管分别加 0.1 微克/毫升氯化汞使用液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 毫升，补加铜离子稀释液至 10 毫升刻度。全部倒入汞蒸汽发生器中，加 20 N 硫酸 1.25 毫升，加 30% 氯化亚锡 1.5 毫升，通气后立刻记录测汞仪指针偏转的最大值（测汞仪灵敏度 200 档，流量 2.5 升/分）。以测汞仪读数为纵座标，氯化汞含量为横座标，制备标准曲线。

2. 氯化甲基汞标准曲线

取 14 支 10 毫升带塞离心管，加入 5 毫升铜离子稀释液，然后分别向每管加 0.1 微克汞/毫升氯化甲基汞使用液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 毫升，补加铜离子稀释液至 10 毫升刻度，全部倒入汞蒸汽发生器中，加 40% 氢氧化钠 2.0 毫升，加 30% 氯化亚锡 1.5 毫升，通气后立刻记录测汞仪指针偏转的最大值（测汞仪灵敏度 200 档，流量 2.5 升/分）。以氯化甲基汞的含量为横座标，测汞仪读数为纵座标，制备氯化甲基汞

的标准曲线。

3. 样品测定步骤

称取去皮、去刺、剁碎混匀鱼肉 5 克，加入等量氯化钠，再加 0.5 毫升 4.25% 氯化铜溶液，在乳钵中粗研，用 30 毫升 1 N 盐酸，分次完全转入 100 毫升带塞锥形瓶中，浸提 1 小时，振摇提取 30 分钟，样液全部转入 50 毫升离心管中。用 5 毫升蒸馏水淋洗锥形瓶，洗液与样液合并，离心 10 分钟（2000 转/分），上清液全部转入 100 毫升分液漏斗中（如混浊，用少量玻璃棉或棉花过滤）。加入 28 毫升 1 N 氢氧化钠溶液，加 0.1% 甲基橙指示剂 1 滴，用 1 N 氢氧化钠、1 N 盐酸调至样液变黄色，再滴加 1 N 盐酸至样液从黄色变橙色再刚变红色，然后加 1 滴 1 N 盐酸，则样液的 pH 在 3—3.5 范围内（刚开始实验时可用酸度计校正 pH）。将塞有 0.1 克巯基棉的玻璃滴管接在分液漏斗下面，控制流速（约 30 分钟流完）。用少量 pH 为 3 的溶液冲洗漏斗和玻璃管，取下玻璃管，用玻棒压紧巯基棉，用洗耳球将水尽量吹尽，然后用两份 1.5 毫升 2 N 盐酸洗脱二次，再用洗耳球将洗脱液吹尽。洗脱液收集在 10 毫升带塞离心管中，加铜离子稀释液至刻度，待测有机汞。

于巯基棉玻璃管中再加入 6 N 饱和氯化钠盐酸溶液 3 毫升，分二次洗脱。洗脱液收集在 10 毫升离心管中，加铜离子稀释液至刻度，待测无机汞（或于巯基棉玻璃管中加 2 N 盐酸 2 毫升洗脱有机汞，用洗耳球将洗脱液吹尽，然后加 6 N 饱和氯化钠盐酸溶液 2 毫升洗脱无机汞，再用洗耳球吹尽，合并二次洗脱液，加铜离子稀释液至 10 毫升。在碱性条件下测总汞，在酸性条件下测无机汞）。

测定有机汞：吸取洗脱液 2 毫升（相当于 1 克样品）取量根据样品含汞量酌情增减，补加铜离子稀释液至 10 毫升，加 40% 氢

氧化钠2.0毫升，加30%氯化亚锡1.5毫升，通气后立刻记录测汞仪指针偏转的最大值。从甲基汞标准曲线查出有机汞的含量。

测定无机汞：吸取无机汞洗脱液4毫升（相当于2克样品）补加铜离子稀释液至10毫升，加20*N*硫酸1.25毫升，30%氯化亚锡1.5毫升，通气后立刻读取测汞仪指针偏转的最大值。从无机汞标准曲线查出样品无机汞的含量。

结果与讨论

一、试验条件的确定

1. 提取

选择1*N*盐酸，用量30毫升，加入一定量的氯化钠和氯化铜，对鱼类样品浸提可以获得较好的效果〔1—3〕。加入固体氯化钠便于研磨，并起盐析作用。氯化铜可用来消除 S^{2-} 和 $-SR^-$ 的干扰，可以使硫键上的甲基汞游离下来进入水相，使 S^{2-} 、 $-SR^-$ 等硫化物，生成CuS或Cu(SR)₂的沉淀而被分离掉。

2. 净化

利用巯基化合物对汞有很强的结合力，将棉花巯基化后，在一定的酸度下，各种形态的有机汞和无机汞可以定量的吸附，在不同的条件下，又可以将结合的有机汞、无机汞分别洗脱下来，以达到与杂质分离、富集的目的。

(1) 提取液的pH值

配制pH = 3—5的一系列含有一定量甲基汞标准的溶液，经巯基棉吸附、洗脱后分别测定。实验结果表明，溶液调至pH = 3时，吸附效率最好，偏酸吸附率显著下降。pH大于3.5时，产生Cu(OH)₂蓝色沉淀影响巯基棉吸附。本实验选择pH = 3—3.5，在此范围内用甲基橙作指示剂，经熟练操作后，观察指示剂颜色的变化均能达到所需pH值，经6次试验加入1滴甲基橙对本法回收率没有影响，使操作更简便快速，可以省

略用pH计调试。

(2) 流速

70毫升左右的提取液以不同流速通过巯基棉管。试验证明20分钟至1小时流完，测定结果没有显著的差异，本法选择30分钟的流速。

(3) 洗脱剂的选择

巯基棉吸附一定量的汞后，用不同酸度的洗脱剂洗脱，观察不同洗脱剂对汞回收率的影响。

洗脱剂对汞回收率 表1

酸 度 (所用盐酸当量数)	甲基汞的回收率 (%)	氯化汞的回收率 (%)
0.5	8.13	6.76
1	83.13	6.76
2	92.50	7.43
3	85.00	6.76
4	75.75	12.84
5	70.00	81.76
6	73.75	96.62
4 (以NaCl饱和)	70.00	67.57
5 (以NaCl饱和)	30.63	97.97
6 (以NaCl饱和)	40.00	99.32

表1结果表明，选用2*N*盐酸洗脱甲基汞的回收率最高，而氯化汞只有约7%被洗脱。选用饱和氯化钠的6*N*盐酸洗脱氯化汞的回收率最理想。因此本实验选用2*N*盐酸洗脱甲基汞，选用饱和氯化钠6*N*盐酸洗脱氯化汞。利用2*N*盐酸对甲基汞、氯化汞洗脱情况的不同，可以先用2*N*盐酸将甲基汞洗脱下来，然后再用饱和氯化钠6*N*盐酸洗脱无机汞，进行分别测定。

3. 还原条件的选择

(1) 酸碱度对甲基汞、氯化汞还原的影响

在10毫升铜离子稀释液中，0.1微克甲基汞（以Hg计），0.1微克HgCl₂（以Hg计）在不同酸碱度测得的读数不同。

从图1可看出，在酸性条件下还原无机

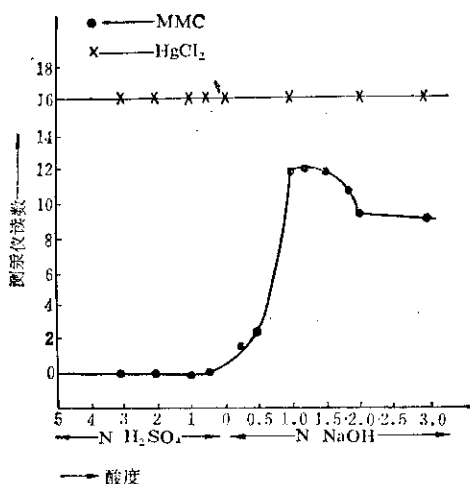


图1 不同酸碱度时氯化亚锡对甲基汞和氯化汞还原的影响

汞读数比较稳定,而有机汞完全不还原,因此,在酸性条件下,可用来测定无机汞的含量。在碱性条件下,无机汞、有机汞都被还原,在碱性1.0N—1.5N的条件下,还原甲基汞程度最高,因此选择此条件可以用来测定总汞。

(2) 氯化亚锡用量试验

在测定条件下,加入不同量的氯化亚锡还原甲基汞,经试验加入30%氯化亚锡1.5毫升以后读数稳定,选用1.5毫升为好。

二、酸提取直接测定法与其他方法的比较

我们参考了有关报导〔8、4〕,结合国产590型测汞仪的特点,将鱼样经酸浸提后直接在不同条件下,测定总汞、无机汞,用减差法求的有机汞。并与用其他方法测得的结果进行比较。结果见表2。

表2指出,除墨斗鱼外,其他样品用本法所测结果与酸热消化法结果基本接近。据文献报导及用气相色谱法测定结果表明鱼体中有机汞主要是甲基汞。本实验中用减差法求得有机汞的值与气相色谱法测得甲基汞的值基本接近。

酸提取直接测定法与其他方法比较 表2

编号	样品名称	酸提取直接测定法			酸热消化法 总汞 (ppm)	气相色谱法 甲基汞 (ppm)
		总汞 (ppm)	无机汞 (ppm)	有机汞 (ppm)		
1	小鲫鱼	0.039	0.003	0.036	0.039	0.034
2	热带鱼	0.016	0.003	0.013	0.019	0.011
3	鲢鱼	0.314	0.102	0.212	0.340	0.256
4	鲮鱼	0.022	0.002	0.020	0.033	0.041
5	鲤鱼	0.021	0.004	0.017	0.025	0.015
6	白鲢	0.027	0.002	0.025	0.032	—
7	草鱼	0.033	0.007	0.026	0.041	0.052
8	墨斗鱼	0.119	0.009	0.111	0.022	0.037

* HNO₃—H₂SO₄回流法

但因鱼样经酸提取后直接测定,由于杂质的影响在实验中发现个别样品在还原时产生泡沫,挡住汞蒸气进入测汞仪,而使结果偏低,实验时必须反复核对结果。个别鱼样如墨斗鱼,由于杂质的影响产生假阳性,使结果偏高,因此酸提取液必须进一步纯化。

三、酸提取巯基棉富集法测定结果

酸提取直接测定法,因杂质的干扰,个别样品测出数值不够理想,我们又参考了有关文献〔2、5〕利用巯基棉对汞吸附富集的特

酸提取巯基棉富集法与其他方法比较 表3

样品名称	酸提取巯基棉富集法			酸消化法 总汞 (ppm)	气相色谱法 甲基汞 (ppm)
	有机汞 (ppm)	无机汞 (ppm)	总汞 (ppm)		
黄鱼	0.052	0.008	0.062	0.062	0.053
墨斗鱼	0.014	0.004	0.018	0.022	0.016
花鲢	0.048	0.004	0.052	*0.07	*0.052
草鱼	0.020	0.010	0.030	*0.02	*0.016
白鲢	0.126	0.014	0.140	*0.120	*0.095
鳊鱼	0.028	0.013	0.041	*0.040	*0.023
鲫鱼	0.053	0.010	0.063	*0.080	*0.043
鲮鱼	0.040	0.008	0.048	0.070	0.041
小鲫鱼	0.034	0.012	0.046	0.043	0.034
鲤鱼	0.034	0.010	0.044	0.044	0.025
草鱼	0.042	0.009	0.051	0.041	0.052
草鱼	0.018	0.006	0.024	0.021	*0.018
甲鱼	0.082	0.008	0.090	*0.10	*0.066
鳊鱼	0.044	0.006	0.050	*0.05	*0.040

*环境卫生研究室测定

(下转第5页)

(上接第61页)

点,将提取液经巯基棉净化后,再用590型测汞仪测定,并与用其他方法测得的结果比较,结果见表3。

表3结果表明,用此法测得的有机汞与气相色谱法测得的甲基汞结果基本接近,用此法测得的总汞值与酸热消化法也基本接近。

四、回收率

取5克鱼样,分别加入甲基汞0.2、0.3、1.0、1.5微克(以Hg计),经过18次回收试验,用590型测汞仪法测得平均回收率73.3—85%。

五、方法精密度

以黄花鱼为例,用590型测汞仪法进行了8次测定,标准差为0.0034,变异系数为6.36%。

参考文献

- [1] Matsunaga, Ketal., *Anal Chem.*, 48(9), 1421 (1976) .
- [2] 修瑞琴等, 环境科学, 1, 77 (1980) .
- [3] 鎌田 俊彦, 林 康久等, 分析化学(日本), 22, 1481 (1973) .
- [4] 梅崎 芳美, 岩本和子, 分析化学(日本), 20, 173 (1971) .
- [5] Nishi, S. Horimoto, Y. Kobayashi, R., *International Symposium on Identification and Measurement of Environmental Pollutants*, Campbell Printing, Ottawa, Canada, 202, (1971) .