

高效液相色谱-原子荧光光谱法应用于不同营养级鱼肌中汞的形态分析

高玉花¹, 黄杰超², 张同生¹, 陈璐¹, 林梵宇²

(1. 山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013;

2. 自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 汞是环境中最具威胁的元素之一, 各形态汞的毒性不同, 并且会随食物链的传递积累。因此, 同时检测鱼肌中不同形态的汞含量, 并分析其不同生境及营养级的差异性具有相当重要的研究价值。通过高效液相色谱-原子荧光光谱联用法改变流动相中甲醇的浓度、光电倍增管负高压、空心阴极灯电流、还原剂及载流的浓度等条件, 优化了不同汞形态组分的分离程度和响应值。在优化的试验条件下, 将鱼肌样品经离心、过柱、洗脱等步骤处理后, 由液相色谱分离, 最终通过原子荧光法检测提取溶液中 3 种汞形态。结果表明, 二价汞、甲基汞、乙基汞在 0.2~10.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999 9, 方法检出限在 0.39~0.82 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平行样品相对标准偏差 (RSD) 均小于 4.0%。方法前处理简单, 准确度高, 适用于鱼肉中汞的形态分析。方法应用于不同生境、不同营养级的鱼肌样品检测, 可观察到不同营养级样品结果明显的差异性及同类样品间的相关性。

关键词: 鱼肌; 高效液相色谱; 原子荧光光谱; 汞形态

中图分类号: O657.7⁺2; O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2021)02-0105-08

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2021.02.005

Application of High Performance Liquid Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry to Speciation Analysis of Mercury in Fish Muscle of Trophic Levels

GAO Yu-hua¹, HUANG Jie-chao², ZHANG Tong-sheng¹, CHEN Lu¹, LIN Fan-yu²

(1. Shandong Province Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Jinan 250013, China;

2. Third Institute of Oceanography, MNR, Xiamen 361005, Fujian China)

Abstract: Mercury is one of the most threatening elements in the environment. The toxicity of different forms of mercury is different. Among them, methyl mercury is the most toxic one, which is harmful to human cardiovascular and cerebrovascular system, nervous system and so on. At the same time, methyl mercury will accumulate with the transmission of food chain. Fish is a common human food. Therefore, it is necessary to detect the mercury content of different forms in fish muscle simultaneously. It is of great research value to analyze the differences in different habitats and trophic levels. By changing the concentration of methanol in the mobile phase, negative high voltage of photomultiplier tube, current of hollow

收稿日期: 2021-03-23; 修订日期: 2021-04-24.

基金项目: 国家自然科学基金 (41976050), 台风对泉州湾入海污染物“从源到汇”过程的影响研究; 国家自然科学基金, 冲绳海槽海底冷泉—热液系统相互作用及资源效应 (91858208) [Impact of Typhoons on the "Source to Sink" Processes of Pollutants in the Quanzhou Bay (NSFC, No. 41976050); Interaction Between Seafloor Hydrothermal Activities and Adjacent Cold Seeps and Its Resource Effect in the Okinawa Trough (NSFC, No. 91858208)]

作者简介: 高玉花 (1978-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事地球化学及岩矿测试方向研究, E-mail: 358983907@qq.com

通信作者: 林梵宇 (1984-), 男, 博士, 工程师, 从事元素检测方向研究, E-mail: linfanyu@tio.org.cn.

cathode lamp, reducing agent and carrier current, the separation degree and response value of different mercury speciation components were optimized. After optimized the experimental conditions, the fish muscle samples were treated by centrifugation, passing through the column, elution and other steps. Then the extract was added and centrifuged twice. After adjusting the pH, the extract was purified in a C18 column, and then eluted twice by the mobile phase. The fish samples were separated by liquid chromatography, and the three mercury forms in the extraction solution were detected by atomic fluorescence spectrometry. The results showed that the linear range of divalent mercury, methyl mercury and ethyl mercury was 0.2~10.0 $\mu\text{g/L}$ respectively, the correlation coefficients were more than 0.999 9, the detection limit was 0.39~0.82 $\mu\text{g/kg}$, and the relative standard deviation (RSD) of parallel samples was less than 4.0%. The method is accurate, efficient, and is suitable for the speciation analysis of mercury in fish. If the method is applied to fish muscle samples from different habitats and different trophic levels, obvious differences of the results of different trophic levels and the correlation between the similar samples could be observed.

Key words: fish muscle; high performance liquid chromatography; atomic fluorescence spectroscopy; mercury speciation

汞是一种常见的重金属,同时也是环境中毒性极强的重金属,被联合国环境规划署列为全球性污染物,是对人类和环境最具危害性的元素之一^[1]. 汞具有多种形态,其中无机汞、甲基汞、乙基汞最受关注,无机汞和甲基汞在环境中含量较高,而甲基汞对人体的毒性在几种形态中是最大的,对人体心血管系统、神经免疫系统等均有很大程度的危害,人体血液中甲基汞含量超过 0.2 $\mu\text{g/g}$ 就会出现中毒症状^[2]. 鱼类等水产品是人类接触汞中毒的重要传播途径,水体中的汞可通过食物链富集在鱼体上,导致鱼体蓄积的汞含量达水体中汞含量的 10 倍之多^[3]. 日本熊本县水俣湾地区的居民因长期食用受甲基汞污染的鱼贝类而引起慢性甲基汞中毒^[4]. 而环境中的无机汞在鱼类等水产品里富集的过程中也可转化为毒性较大的甲基汞. 因此,如何对鱼类中汞的不同形态进行准确定量分析,以及比较不同地区、生境、营养级的鱼类中各形态汞含量的差异性和相关性具有重要意义.

近年来,对不同汞形态分析方法的建立以及改良已是分析化学研究领域中的一大热点. 早期分析汞形态使用的是气相色谱法,其中我国早期有两个国标使用了这个方法,一个是《环境甲基汞的测定气相色谱法》(GB/T 17132—1997),另一个是《水质烷基汞的测定气相色谱法》(GB/T 17204—93). 由于缺乏选择性并且灵敏度低,此类方法在实际应用中逐渐被新方法所替代. 其他的方法还有毛细管电泳法^[5]和高效液相色谱法^[6]等,相比较联用技术,这些单一的检测方法在灵敏度和抗干扰能力等方面存在劣势. 目前,汞的形态分析大多是先用色谱等方法分离后再用具有元素选择性的检测手段进行测定^[7]. 其中联用技术最具代表性的是高效液相色谱-

电感耦合等离子质谱法^[8]和高效液相色谱法-原子荧光光谱法^[9],这两种联用技术具有选择性高、灵敏度好、前处理简单等优点^[10]. 由于高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法仪器较昂贵,故本研究选择高效液相色谱-原子荧光光谱联用法(HPLC-AFS)进行二价汞、甲基汞、乙基汞三种形态的检测,通过对试验条件的优化,即改变流动相中甲醇的浓度、光电倍增管负高压、空心阴极灯电流、还原剂、载流的浓度来优化各组分的分离程度和响应值,提高检测精度. 并以不同地区、不同营养级的鱼肌为样品,探究鱼肌上各形态汞富集情况,通过检测不同营养级鱼类的加标回收率,验证该方法应用于鱼肌中不同汞形态研究的可靠性,从而为开展环境污染检测以及探究形态汞在不同营养级生物体上的富集作用情况提供重要手段.

1 试验部分

1.1 仪器

BAF-2000 四通道原子荧光光度计(北京宝德仪器有限公司);汞空心阴极灯;BSA-100 高效液相色谱泵(配自动进样阀,北京宝德仪器有限公司);KQ5200DE 型数控超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Elga Flex II 超纯水仪(威立雅水处理技术上海有限公司).

1.2 试剂

氙气(99.999%)、盐酸、硼氢化钾、氢氧化钾、氢氧化钠、过硫酸钾、乙酸铵、甲醇、L-半胱氨酸(均为分析纯,采购于国药集团化学试剂有限公司);汞标准溶液:二价汞[$\text{Hg}(\text{II})$], 100.00 $\mu\text{g/mL}$,中国计量科学研究院,GBW(E) 080124], 甲基汞[MeHg], (65.2±2.5) $\mu\text{g/g}$,中国计量科学院,GBW08675], 乙

基汞[EtHg, (70.6±2.5) μg/g, 中国计量科学院, GBW(E)081524].

1. 3 试剂的配制

流动相:取 950 mL 超纯水于容量瓶中,加入 50 mL 甲醇,称取 1.0 g 半胱氨酸、4.48 g 乙酸铵加入溶液中使其溶解. 经 0.45 μm 有机滤膜抽滤后,于超声清洗器中超声脱气 30 min,需用现配.

载流:取 950 mL 超纯水于 1 L 容量瓶中并加入 50 mL 盐酸溶液制备成 5% 盐酸溶液.

还原剂:称取 5.0 g 硼氢化钾,使用氢氧化钠溶液(5 g/L)溶解并稀释至 1 000 mL.

氧化剂:称取 2.0 g 过硫酸钾,使用氢氧化钠溶液(5 g/L)溶解并稀释至 1 000 mL.

提取液:取 900 mL 超纯水于 1 L 容量瓶中,并加入 100 mL 盐酸溶液、10.0 g 硫脲和 1.5 g 氯化钾,摇匀备用.

混合标准使用溶液:准确移取 1 000 μL 二价汞标准储备液、2 082 μL 甲基汞标准溶液、2 048 μL 乙基汞标准储备液于 10 mL 容量瓶中,使用流动相定容至刻度,配制三种形态汞混合溶液,其质量浓度为 10 μg/mL. 取 100 μL 三种形态汞混合溶液至 10 mL 容量瓶,使用流动相定容至刻度,配制三种形态汞(质量浓度均为 100 μg/L)的混合标准储备溶液. 分别移取混合标准储备液 20、50、100、200、500、1 000 μL 至 10 mL 容量瓶,使用流动相稀释至刻度,此混合标准工作溶液中三种形态汞的质量浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/L.

1. 4 仪器测量参数

1. 4. 1 色谱参数

色谱柱: Venusil MP C18 分析柱(4. 6 mm ×

150 mm, 5 μm, 安捷伦科技有限公司); 保护柱: Agela SH-100 型(4.6 mm×2.1 mm); 流速 1 mL/min; 进样体积 100 μL; 柱温: 25 ℃.

1. 4. 2 原子荧光光谱参数.

还原剂: 0.5% KBH₄ + 0.5% NaOH; 氧化剂: 0.2% K₂S₂O₈ + 0.5% NaOH; 载流: 5% HCl; 原子化器温度: 200 ℃; 原子化器高度: 8 cm; 空心阴极灯电流: 30 mA; 光电倍增管负高压: 300 V; 载气流量: 400 mL/min; 屏蔽气流量: 800 mL/min.

1. 5 鱼类样品的前处理

称取鱼肌样品(本文鱼肌样品均采自东海中南部海域) 0.250 g(精确到 0.001 g) 到 10 mL 塑料离心管中,加入 2 mL 提取液,将样品置于超声波清洗器中超声提取 15 min. 超声完成后在 4 ℃ 条件下, 4 500 r/min 离心 30 min,取上层清液,再加 2 mL 提取液重复提取一次,合并两次提取液并用 0.22 μm 滤膜过滤. 加入 0.7 mL 氨水中和 pH 至 2~8,并经 C18 小柱净化处理,再用 4 mL 流动相分两次洗脱,最后定容至 10 mL 待上机测定^[11].

2 结果与讨论

2. 1 流动相的选择

通过对比液相色谱-原子荧光联用技术下测定不同形态汞的文献[1-8]发现,流动相中的有机溶剂选择多为甲醇和乙腈,为探究两种有机溶剂对形态汞峰型的影响,配制 5% 甲醇+1 g/L 半胱氨酸+4.48 g 乙酸铵和 5% 乙腈+1 g/L 半胱氨酸+4.48 g 乙酸铵两种不同流动相. 由图 1(a) 可知,当流动相中有机溶剂为 5% 甲醇时,各形态汞分离程度良好,峰型完整,三种形态汞在 8 min 内完成出峰. 由图 1(b) 可

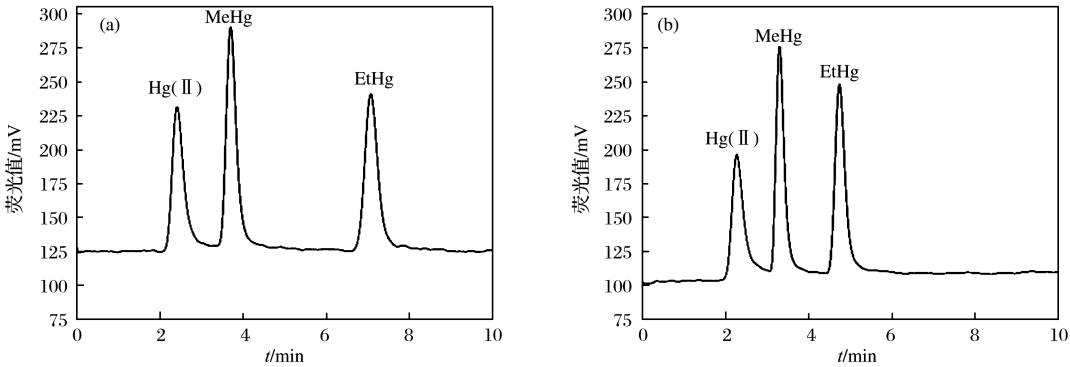


图 1 流动相中不同有机溶剂对汞三种形态峰型的影响
(a) 5% 甲醇的流动相, (b) 5% 乙腈的流动相

Fig. 1 Effect of different organic solvents in mobile phase on peak shapes of three mercury species
(a) 5% methanol, (b) 5% acetonitrile

知当流动相中有机溶剂为 5% 乙腈时, $\text{Hg}(\text{II})$ 和 MeHg 分离程度不够, 三种形态汞在 6 min 内完成出峰。比较两种流动相的有机溶剂, 当选择甲醇时峰型更完整, 并且乙腈的毒性比甲醇大, 故本试验的流动相中的有机溶剂采用甲醇试剂。

流动相中甲醇浓度的高低影响各形态汞的分离程度。为探究影响程度, 配制甲醇质量分数分别为 3%、4%、5%、6%、7% 的流动相进行测定, 试验结果

如图 2 所示。由图 2 可知, 随着甲醇浓度的升高, $\text{Hg}(\text{II})$ 和 MeHg 之间距离越近, 当甲醇的质量分数为 3%、4% 和 5% 时, 三种形态汞的分离程度良好。当甲醇的质量分数提高到 6% 和 7% 时, $\text{Hg}(\text{II})$ 和 MeHg 有一定程度的重叠, $\text{Hg}(\text{II})$ 出峰不完全。另外, 随着甲醇浓度的升高, 三种形态汞的完成出峰时间降低。综合考虑形态汞的分离程度及时间成本, 本试验流动相中的有机溶剂选择 5% 甲醇。

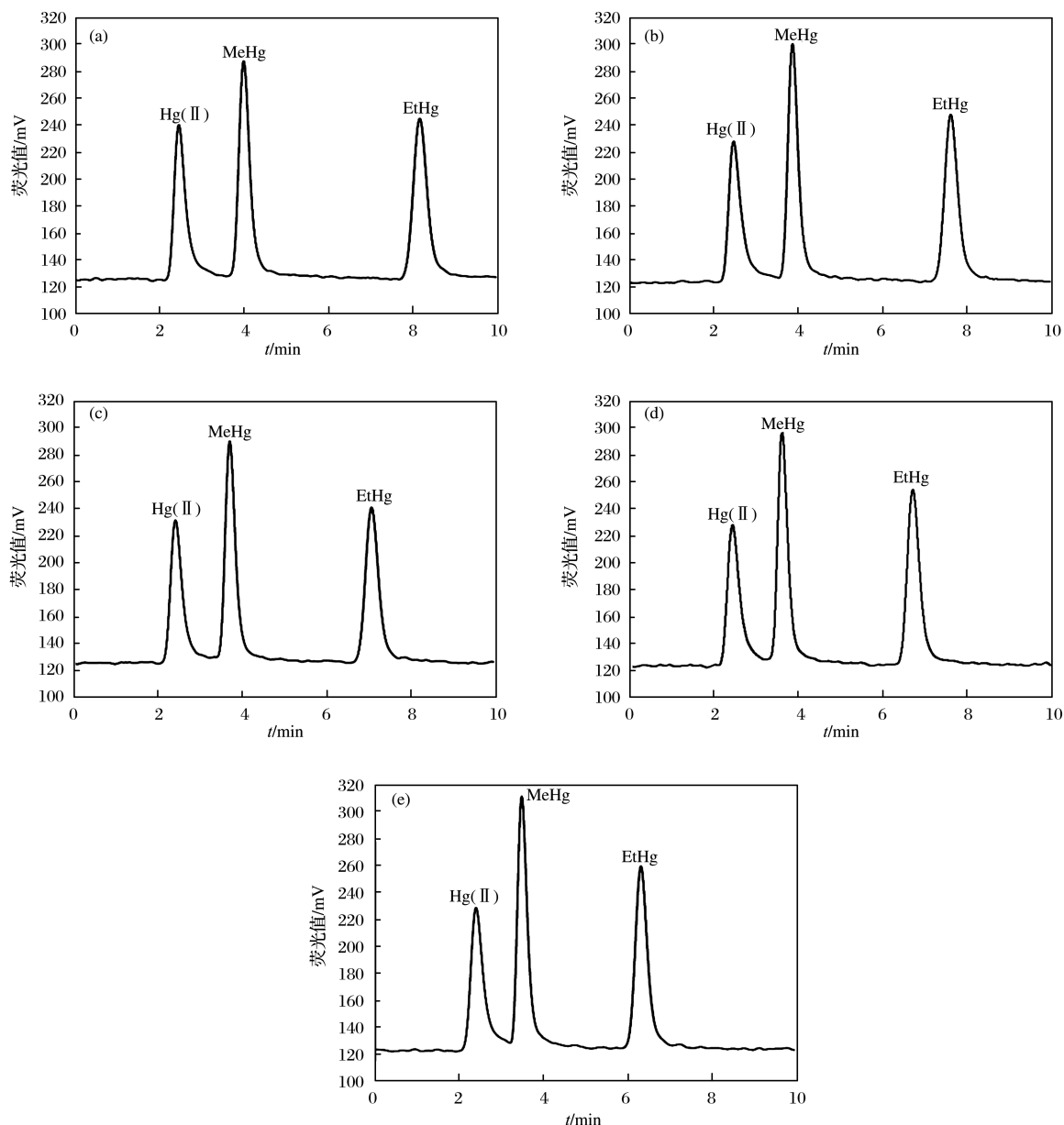


图 2 不同甲醇浓度的流动相对汞三种形态峰型的影响
(a) 3% 甲醇的流动相, (b) 4% 甲醇的流动相, (c) 5% 甲醇的流动相,
(d) 6% 甲醇的流动相, (e) 7% 甲醇的流动相

Fig. 2 Effect of different methanol concentrations in mobile phase on peak shapes of the three mercury species
(a) 3% methanol, (b) 4% methanol, (c) 5% methanol, (d) 6% methanol, (e) 7% methanol

2.2 空心阴极灯电流的影响

空心阴极灯电流的大小,决定了激发光源的强弱.空心阴极灯灯电流越大则激发光源越强,灵敏度越高,但灯电流过大会导致灯的使用寿命降低.因此本试验选择灯电流值分别为 10、20、30、40、50 mA 时对形态汞信噪比的影响,通过计算可得 5 种不同灯电流的信噪比,结果如图 3 所示.由图 3 可知,随着灯电流的升高,信噪比先增大后减小,在灯电流为 30 mA 时信噪比最大.此外过高灯电流会降低空心阴极灯的使用寿命,故选择灯电流为 30 mA.

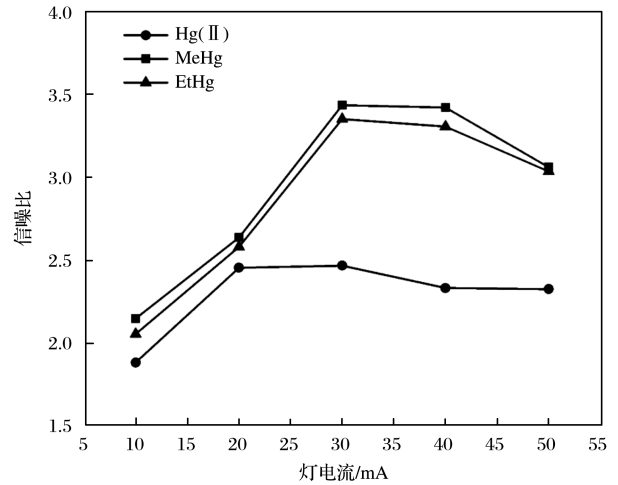


图 3 不同灯电流对信噪比的影响

Fig. 3 Effect of different lamp currents on signal-to-noise ratio

2.3 载流盐酸浓度的影响

载流盐酸的浓度对各汞形态产生的峰面积具有一定的影响.配制 5 组不同体积分数的盐酸溶液 (3%、4%、5%、6%、7%),对汞混合标准溶液进行测定,研究不同盐酸浓度对形态汞峰面积的影响,结果如图 4 所示.由图 4 可见,随着盐酸浓度的增加,形态汞的峰面积随之增加,在盐酸体积分数为 5% 时,三种形态汞的峰面积达到最高值,再增加盐酸浓度,峰面积出现下降趋势.因此,本文选用 5% 的盐酸溶液作为载流.

2.4 硼氢化钾浓度的影响

不同形态的汞在硼氢化钾-盐酸体系下会反应生成氢化物,硼氢化钾的浓度很大程度上会影响氢化物的产生.配制不同浓度的硼氢化钾溶液 (3、4、5、6、7 g/L),对汞混合标准溶液进行测定,研究不同硼氢化钾浓度对形态汞峰面积的影响,结果如图 5 所示.由图 5 可见,较低浓度的硼氢化钾溶液在盐

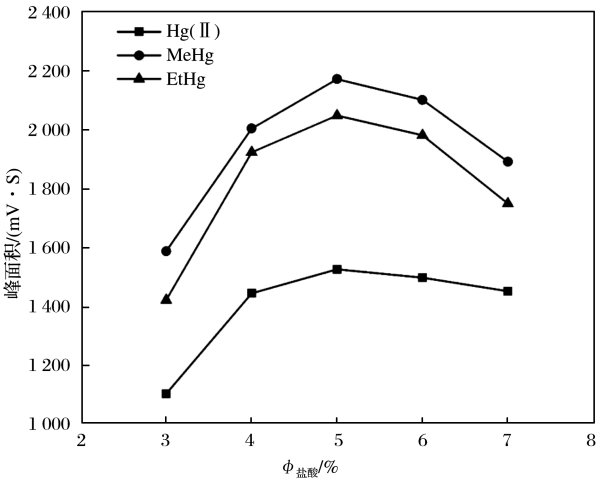


图 4 不同盐酸体积分数对各形态汞峰面积的影响

Fig. 4 Effect of different hydrochloric acid volume fractions on peak area of different mercury species

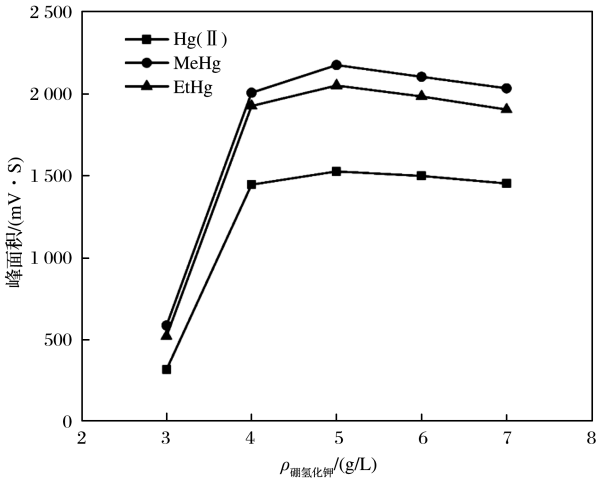


图 5 不同硼氢化钾浓度对各形态汞峰面积的影响

Fig. 5 Effect of different potassium borohydride concentration on peak area of different mercury species

酸体系中氢化物的生成率低,导致各组分的峰面积偏低.随着硼氢化钾浓度的升高,汞氢化物的生成率升高,各组分的峰面积升高.当硼氢化钾的质量浓度达到 5 g/L 时,各组分的峰面积最大.但过高的硼氢化钾浓度会导致产生过量的氢气,在一定程度上稀释由各组分形成的原子蒸气,从而使各组分的峰面积降低.因此,本文采用硼氢化钾浓度为 5 g/L.

2.5 三种形态汞标准样品的谱图

在光谱及氢化物发生条件优化的情况下,标准物质样品通过色谱柱进行分离后,先与载流汇合再与还原剂混合,发生氢化反应,原子荧光对三种形态

汞产生的原子蒸气进行检测. 采用 C18 柱对汞的形态进行分离, 选用 5% 甲醇+1 g/L 半胱氨酸+4.48 g 乙酸铵作为流动相, 流速 1 mL/min, 对质量浓度为 10 μg/L 的溶液进行测定, 色谱峰如图 6 所示. 在 8 min 之内, Hg(II)、MeHg 和 EtHg 依次出峰, 实现完全分离, 峰型较好, 保留时间分别为 2.624、3.822、7.138 min.

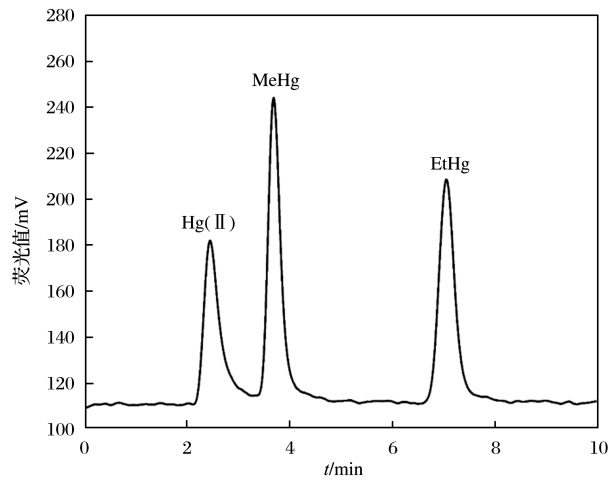


图 6 优化条件下的标准谱图

Fig. 6 Standard spectrum under optimized conditions

2. 6 三种形态汞的标准曲线、检出限及精密度

在优化条件下对汞形态标准混合溶液进行分析, 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线. 以全流程空白样品作为基线, 3 倍信噪比 (S/N≥3) 为方法检出限, 经样品添加试验确定鱼肌样品中三种形态汞的方法检出限. 取 5 μg/L 的三种形态汞混合标准溶液, 连续分别进样 7 次, 计算相对标准偏差 RSD, 结果如表 1 所列. 由表 1 可见, 当三种形态汞混合标准溶液的质量浓度在 0.2~10.0 μg/L 之间时, 该方法标准曲线线性关系良好, 相关系数均大于 0.999 9, 检出限在 0.39~0.82 μg/kg 之间, RSD 在 0.87%~3.32% 之间.

2. 7 鱼肌样品准确度加标回收分析

选取三份鱼肌样品 (分别为鳄齿鱼、麦氏犀鳕、大黄鱼), 对其汞形态含量进行测定. 在三份水产品样品中分别加入 0.05 mg/kg 的汞混合标准溶液, 结果如表 2 所列. 由表 2 可见, Hg(II)、MeHg、EtHg 的加标回收率分别为 96.0%~108.0%、86.0%~116.0%、84.0%~90.0%, 表明该方法具有良好的准确度. 试验结果说明使用此方法检测鱼肌样品中三种汞形态结果可靠.

表 1 优化试验条件下汞形态标准混合溶液的标准曲线、检出限及精密度

Table 1 Standard curve, detection limit and precision of mercury form standard mixed solution under optimized experimental conditions

组分	标准曲线回归方程	相关系数	检出限/(μg/kg)	精密度 RSD/%
Hg(II)	$y=154.105\ 3\times C-16.289\ 3$	0.999 9	0.82	1.17
MeHg	$y=216.473\ 2\times C-8.120\ 0$	0.999 9	0.39	0.87
EtHg	$y=207.654\ 5\times C-24.442\ 2$	0.999 9	0.60	3.32

表 2 鱼肌样品的加标回收率

Table 2 Recoveries of fish muscle samples

组分	本底质量分数/(mg/kg)	加标质量分数/(mg/kg)	测定质量分数/(mg/kg)	回收率/%
Hg(II)	0.031	0.05	0.079	96.0
	0.045	0.05	0.096	102.0
	0.056	0.05	0.110	108.0
MeHg	0.041	0.05	0.084	86.0
	0.054	0.05	0.112	116.0
	0.068	0.05	0.115	94.0
EtHg	N/A	0.05	0.042	84.0
	N/A	0.05	0.045	90.0
	N/A	0.05	0.043	86.0

注: N/A 表示各组分含量低于方法检出限

2.8 不同营养级鱼肌样品检测及加标回收试验

使用优化后的方法检测不同营养级的 7 组鱼肌样品. 每种样品取三份(分别为鳄齿鱼、细条天竺鲷、麦氏犀鲂、大黄鱼、灰星鲨、皮氏叫姑鱼、宽尾斜齿鲨)的汞形态(结果如表 3 所列),除细条天竺鲷的无机汞低于检出限,其余样品均检测到无机汞和甲基汞,所有样品中乙基汞含量均低于检出限,表明鱼肌样品中汞的形态主要以无机汞和甲基汞形式存在. 根据《食品安全国家标准食品中污染物限量》

(GB2762—2017)中规定,水产品动物及其制品中甲基汞的质量分数应不高于 0.5 mg/kg,肉食性鱼类及其制品中甲基汞的质量分数应不高于 1.0 mg/kg,所测 7 种样品中甲基汞含量均低于国家标准. 结果中鳄齿鱼、麦氏犀鲂、大黄鱼、灰星鲨 4 种鱼肌样品随着营养级的升高,无机汞的含量升高,鳄齿鱼、麦氏犀鲂、大黄鱼、灰星鲨、宽尾斜齿鲨 5 种鱼肌样品随着营养级的升高,甲基汞的含量升高,表明不同形态汞随着鱼类营养级的升高存在富集作用.

表 3 鱼肌样品中 3 种形态砷的测定结果
Table 3 Determination results of three forms of arsenic in fish muscle samples

样品	营养级	Hg(II)/ (mg/kg)	回收率 RSD/%	MeHg/ (mg/kg)	回收率 RSD/%	EtHg/ (mg/kg)
鳄齿鱼	2.2	0.031	3.66	0.041	3.39	N/A
细条天竺鲷	2.5	N/A	N/A	0.027	1.92	N/A
麦氏犀鲂	2.8	0.045	2.29	0.054	1.87	N/A
大黄鱼	3.1	0.056	4.03	0.068	3.28	N/A
灰星鲨	3.2	0.074	1.18	0.075	1.73	N/A
皮氏叫姑鱼	3.4	0.054	2.55	0.071	2.47	N/A
宽尾斜齿鲨	3.7	0.067	0.83	0.079	1.62	N/A

注:N/A 表示各组分含量低于方法检出限

3 结论

通过改变液相色谱-原子荧光联用仪测试条件中的不同参数,各汞形态的分离程度最佳且检出限最优. 利用优化后的条件测试三种形态汞标准样品及鱼肌样品,结果显示三种形态汞不同浓度下的标准溶液的标准曲线线性良好,精密度、检出限及加标回收率均满足分析方法的质量要求,且在鱼肌样品中发现其中汞元素以无机汞和甲基汞为主,且随着营养级的升高,不同汞形态存在富集作用. 因此,在本文中的优化试验条件下,有利于液相色谱-原子荧光光谱联用技术在鱼肌样品中不同形态汞的测试.

参考文献:

[1] 林凯,姜杰,黎雪慧,林宇燕,李瑞园,张慧敏. 水产品中不同形态汞的高效液相色谱-原子荧光光谱分析研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(1): 58-62. [LIN Kai, JIANG Jie, LI Xue-hui, LIN Yu-yan, LI Rui-yuan, ZHANG Hui-min. Approach for

mercury species analysis in aquatic products by HPLC-AFS[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(1):58-62.]

[2] 许秀艳,朱红霞,于建钊,梁宵,刀谓,吕怡兵. 环境中汞化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(6):1086-1094. [XU Xiu-yan, ZHU Hong-xia, YU Jian-zhao, LIANG Xiao, DAO Xu, LV Yi-bing. Research progress on chemical speciation analysis of mercury in the environment [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6):1086-1094.]

[3] 蒋梦. 液相色谱-原子荧光检测水中汞形态方法研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2011. [JIANG Meng. Study on the detection method of mercury speciation in water by liquid chromatography-atomic fluorescence[D]. Beijing:Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.]

[4] 张瑶瑶,张大为. 液相色谱-原子荧光法测定水中形态汞的方法证实[J]. 广东化工, 2018, 45(3):171-172. [ZHANG Yao-yao, ZHANG Da-wei. Method confirmed of different mercury deformations in aquatic

- products by HPLC-AFS [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(3):171-172.]
- [5] Medina I, Rubí E, Mejuto M C, Cela R. Speciation of organomercurials in marine samples using capillary electrophoresis [J]. Talanta, 1993, 40 (11): 1631-1636.
- [6] 梁立娜, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2002, 18 (4):338-343. [LIANG Li-na, JIANG Gui-bin. High performance liquid chromatography and related hyphenated techniques for the speciation analysis of mercury[J]. Journal of Analytical Science, 2002, 18 (4):338-343.]
- [7] 马晓国, 高忠本. 环境样品中汞形态分析技术的进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20 (Z2): 1367-1372. [MA Xiao-guo, GAO Zhong-ben. Recently developed technologies for speciation analysis of mercury in environmental samples[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20 (Z2): 1367-1372.]
- [8] 冯睿, 佟岩, 金婉芳, 马明, 杨小爽, 陈树兵, 陈先锋, 陈建国, 彭锦峰. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定水产品中的 4 种形态汞[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12 (1): 137-143. [FENG Rui, TONG Yan, JIN Wan-fang, MA Ming, YANG Xiao-shuang, CHEN Shu-bing, CHEN Xian-feng, CHEN Jian-guo, PENG Jin-feng. Determination of 4 forms of mercury in aquatic products by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12 (1): 137-143.]
- [9] 魏洪敏, 林建奇, 逯玉凤, 柴刚, 姚梦楠. 液相色谱-原子荧光光谱法检测水产品中汞形态[J]. 化学分析计量, 2016, 25 (5): 99-103. [WEI Hong-min, LIN Jian-qi, LU Yu-feng, CHAI Gang, YAO Meng-nan. Determination of different mercury deformations in aquatic products by HPLC-AFS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25 (5): 99-103.]
- [10] 祁晓婷. 高效液相色谱原子荧光法测定水和沉积物中汞形态方法研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2013. [QI Xiao-ting. Research on methods for the determination of mercury species in water and sediment by high performance liquid chromatography combined with atomic fluorescence spectrometry [D]. Wuhan: Hubei University, 2013.]
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准: 出口水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光光谱联用: SN/T 3034—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.