

## 实验技术与方法

## 微波消解-ICP-MS测定鱼肉中的铊

李敏,梁春穗,连晓文,王晶,姚敬

(广东省疾病预防控制中心,广东 广州 510300)

**摘要:**目的 建立用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)快速、准确测定鱼肉中铊的方法。方法 优化微波消解前处理手段,采用ICP-MS测定样品中铊的含量。结果 本方法在0.5~10 μg/L范围内线性良好,相关系数( $r$ )=0.9999,检出限为0.2 μg/kg,相对标准偏差( $RSD$ )<10%,加标回收率为80%~99%。结论 用微波消解-ICP-MS测定铊是一种灵敏准确、方便快速的检测方法。

**关键词:**ICP-MS;铊;鱼;微波消解;食品安全

中图分类号:TS207.3 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2012)04-0336-03

## Determination of thallium in fish by microwave-digestion-ICP-MS

Li Min, Liang Chunsui, Lian Xiaowen, Wang Jing, Yao Jing

(Center for Disease Prevention and Control of Guangdong Province, Guangzhou 510300, China)

**Abstract: Objective** To establish a rapid and accurate determination method for detecting thallium in fish. **Methods** Thallium was determined by optimal microwave-digestion-ICP-MS. **Results** The linear range of this method was 0.5–10 μg/L ( $r=0.9999$ ), detection limit was 0.2 μg/kg, relative standard deviation ( $RSD$ ) was under 10%, recovery rate was 80%–99%. **Conclusion** The method of microwave-digestion-ICP-MS was sensitive, accurate, convenient and rapid for determination of thallium.

**Key words:** ICP-MS; Tl; fish; microwave digestion; food safety

2010年,广东北江中上游河段发生铊污染事件,政府部门迅速采取应急措施,究其原因是上游冶炼厂排污所致。污染源虽然被切断,下游水质已逐步恢复稳定,但次生灾害影响不容忽视<sup>[1]</sup>。

铊在自然环境中含量很低,大多以伴生元素存在于铅、锌、铁、铜等金属的硫矿中,常作为这些金属冶炼的副产品来回收和提取<sup>[2]</sup>。若排污控制不当,使铊任意进入空气、水体、土壤中,则会对当地环境造成极大的污染。铊具有高毒性,其毒性远远超过铅、镉和砷,主要表现是一种神经毒物,损害神经系统和消化系统<sup>[3]</sup>。铊在人体中具有强蓄积性,对人体的毒害作用往往具有长潜伏期,容易被人忽视。在没有受到铊污染的自然环境中,人体通过食物链平均摄入的铊含量少于5 μg/d。正常人体中铊含量极低,平均尿铊浓度为0.3~0.4 μg/L,该结果可以作为通过呼吸道吸入和膳食摄入量总量的一个指标<sup>[4]</sup>。

慢性铊中毒大多是长期食用被铊污染过的日常食物,或是饮用被铊污染的水所导致。目前公众关注的多为铊急性中毒或职业慢性中毒,而对食物

中铊慢性中毒则鲜有报道。我国黔西南地区曾发生铊群体中毒事件,由于当地金汞矿(伴生有铊)矿渣污染土壤,进而污染当地生长蔬菜,导致该地区400多人因食用蔬菜出现铊中毒现象,采集尿液铊浓度高达5.2~8.3 μg/L<sup>[4]</sup>。此次北江水铊污染事件应引起重视,水产品尤其鱼类是人们餐桌中常见的食物,若受污染则会严重影响人们健康安全。

目前我国还没有相关食品中铊的安全标准限量,仅在GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中有生活饮用水中铊的标准限量,为0.0001 mg/L。此限值为痕量,对检测方法的灵敏度和准确度有很高的要求。

水产品基体复杂,干扰大,对样品消化要求高<sup>[5]</sup>,且分析目标物铊的含量也较低,一般在μg/kg数量级,建立一个灵敏准确、方便快速地测定水产品中铊含量的方法尤为重要。ICP-MS仪器检测金属元素近10年来发展迅速,具有高灵敏度、低检出限、线性范围广、方便快捷,对环境污染少等优点。本文以水产品中的鱼肉为样品,以单一硝酸为消解液,优化微波消解过程,结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定铊含量,并进行一系列方法学研究。与传统原子光谱方法比较,此方法不用加入基

收稿日期:2012-04-05

作者简介:李敏 女 主管技师 主要从事卫生理化检验工作

体改进剂,灵敏准确、方便快捷<sup>[6-8]</sup>。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(7700x,美国 Agilent 公司);微波消解仪(BERGHOF);含铊 Tl 多元素混合标准溶液 10 mg/L (Agilent 公司);锂<sup>6</sup>Li、钪 Sc、锗 Ge、钇 Y、铟 In、铽 Tb、铋 Bi 混合内标液 10 mg/L (Agilent 公司),使用前用 1% 硝酸稀释成 0.5 mg/L 待用;硝酸(优级纯,merck),用超纯水配成 1% 硝酸;超纯水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。实验用器皿均用 30% 硝酸浸泡 24 h 用超纯水冲洗晾干备用。

### 1.2 样品前处理

准确称取鱼肉 0.500 g 置于消解罐中,小心加入 5 ml 浓硝酸,盖好安全阀,将消解罐放入微波炉中,设置微波消解程序,见表 1。消解完全后置于 120 °C 电热板上赶酸至剩下 0.5 ml,放冷,用超纯水将消解液转移至 10 ml 容量瓶中,洗涤消解罐 2~3 次,合并洗涤液于容量瓶中,定容至刻度,摇匀备用。同时做空白试验。

表 1 微波消解参数

Table 1 Parameters of microwave digestion

步骤	功率 1200 W (%)	升温时间 (min)	控制温度 (°C)	恒温时间 (min)
1	0~80	5	120	5
2	0~80	5	160	10
3	0~80	5	190	10

### 1.3 标准液配备

用 1% 硝酸将 Tl 混合标准溶液 10 mg/L 稀释至 1.0 mg/L 的标准储备液,0~4 °C 避光保存。使用前吸取适量的标准储备液,用 1% 硝酸稀释成 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00  $\mu\text{g/L}$  的标准工作曲线。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 仪器工作条件

射频功率 1500 W;采样深度 8.0 mm;载气流速 0.7 L/min;辅助气流速 0.5 L/min;蠕动泵速 0.1 r/s;喷雾腔温度 2 °C;提取透镜 1 功率 0 V;提取透镜 2 功率-160 V;Omega Bias-70 V;Omega Lens 7.6 V;He 气流速 4.5 L/min。

#### 1.4.2 测定

调节 ICP-MS 仪器参数,选用 0.5 mg/L 混合内标液,Tl 选 Bi 为内标,在线内标校正,将标准,空白,样品依次进样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 优点

相对于传统的干法消解和湿法消解,微波消解

在密闭状态下快速消解,可以保证样品不受污染,空白低,耗时短,损失少,试剂用量少。针对不同样品,为保证样品消解完全,传统消解试剂会用不同配比的硝酸和过氧化氢,本试验尝试不用过氧化氢单用硝酸,消解鱼肉样品效果也满意。转移消解液时要注意防止损失,先用少量超纯水润洗后再转移,避免高浓度样液在转移过程中丝毫损失而使测定结果偏低。

### 2.2 比较

目前金属元素测定方法常见的有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、ICP-AES、ICP-MS 等。原子吸收、原子荧光光谱法只能单元素测定,效率较低,大部分元素检出限不能满足痕量分析的要求,石墨炉原子吸收法检出限可达到 ppb 数量级,但需要加入基体改进剂。ICP-AES 虽能多元素同时测定,但仍容易受光谱干扰,对痕量元素分析需对样品进行富集。ICP-MS 灵敏度高、检出限低、线性范围广、方便快捷,对痕量元素分析有很强的实用性。

### 2.3 测定干扰校正

7700x 为带碰撞池的 ICP-MS,可开启氦气 He 碰撞气,消除大部分多原子离子的质谱干扰。铊的同位素有<sup>203</sup>Tl 和<sup>205</sup>Tl,丰度分别是 29.52% 和 70.48%。选用丰度较高的<sup>205</sup>Tl 为定量同位素,该位置的同量异位素和多原子离子干扰极少。多次试验表明,开启 He 碰撞气与否,对测定结果影响不大。本实验选用开启 He 碰撞气。基体效应采用在线 Bi 内标校正,可达到消除干扰效果。

### 2.4 标准曲线

测定 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/L}$  标准曲线,相关系数  $r=0.9999$ ,该方法线性良好,满足测定要求。

### 2.5 方法检出限

空白平行测定标准偏差的 3 倍为方法检出限,对 1% 硝酸连续进样 10 次,计算出仪器检出限为 0.01  $\mu\text{g/L}$ 。在取样量 0.5 g,定容体积 10 ml 时,该方法检出限为 0.2  $\mu\text{g/kg}$ 。

### 2.6 精密度

选取 2 个样品分别作 5 个平行试验,计算相对标准偏差,RSD 均小于 10%。见表 2。

表 2 方法精密度

Table 2 Precision of the method ( $n=5$ )

	测定值 ( $\mu\text{g/kg}$ )		平均值 ( $\mu\text{g/kg}$ )		RSD (%)		
样品 1	4.6	4.8	5.2	4.6	5.0	4.8	5.4
样品 2	3.8	3.8	3.6	4.0	4.6	4.0	9.5

### 2.7 加标回收率

按检测样品平均含量的 0.5、1、2 倍,往样品 1

中分别加入低、中、高浓度铊标准溶液,采用微波消解方法处理后,测定样品的加标回收率,回收率在80%~99%之间。见表3。

表3 方法回收率

Table 3 Recovery of the method

样品	本底值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 (%)
样品 1	4.8	2.0	6.4	80
		2.0	6.6	90
		4.0	8.2	85
		4.0	8.4	90
		8.0	12.7	99
		8.0	12.2	92

### 3 总结

用微波消解鱼肉样品,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定样液中铊的含量,对该方法线性范围、检出限、精密度、加标回收等指标进行方法学研究。结果表明,该方法线性好、检出限低、精密度好、准确性高、干扰少、损失少、试剂消耗少、快速灵敏,适用于日常检测的痕量分析和公共突发事件的应急检测。

此次监测抽取了60份北江流域鱼样品,食用部位鱼肉铊检出浓度范围为0.002~0.024 mg/kg,数

据显示部分鱼类受到铊不同程度的污染。人体通过食物链平均摄入的铊含量应少于0.005 mg/d,长期食用高浓度铊污染的鱼类食品会对人体健康造成危害。

### 参考文献

- [1] 邓红梅,陈永亨.水中铊的污染及其生态效应[J].环境化学,2008,27(3):363-367.
- [2] 朱延河,牛小麟.铊的生态健康效应及其对人体危害[J].国外医学医学地理分册,2008,29(1):14-16.
- [3] 高金燕,陈红兵,余迎利.铊-人体的毒害元素[J].微量元素与健康研究,2005,22(4):59-61.
- [4] 王春霖,陈永亨.环境中的铊及其健康效应[J].广州大学学报,2007,6(5):50-53.
- [5] 周晓平,陈伟珍,邓林儒.微波消解 ICP-AES 法测定海洋鱼类中痕量金属元素的含量[J].微量元素与健康研究,2010,27(2):34-36.
- [6] 刘杨,吉钟山,朱醇,等.电感耦合等离子体质谱法测定铊中毒事件中的铊含量[J].中国卫生检验杂志,2008,18(1):49-50.
- [7] 姚琳,王志伟.ICP-MS 测定饮用水源中的铅、钴、铍、镉、镍、钡、钷和铊等9种特定项目[J].光谱实验室,2011,28(4):1852-1855.
- [8] 李先强,储溱,张红旗,等.ICP-MS 定量检测人体组织铊含量1例[J].中国法医学杂志,2011,26(1):81.

## 实验技术与方法

# 离子色谱法测定食品中二氧化硫的应用研究

蔡刚,邢海龙,林永通

(海南省三亚市疾病预防控制中心,海南 三亚 572000)

**摘要:**目的 建立一种简便快速测定食品中二氧化硫残留量的离子色谱检测方法。方法 选用瑞士万通 861 双抑制型离子色谱仪, Metrosep A Supp 4-250 分析柱, 3.1 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  淋洗液, 电导检测器检测, 样品粉碎经蒸馏后, 二氧化硫经 3% 双氧水氧化成硫酸根后测定。结果 二氧化硫含量在 0~266.76 mg/kg 线性范围良好, 线性回归方程  $y = 10.126x + 0.232$ , 相关系数  $r = 0.9997$ , 回收率为 91.61%~98.41%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%, 最低检出限为 0.067 mg/kg。结论 方法简便, 精密度、重现性良好, 准确度较高。

**关键词:** 食品安全; 二氧化硫; 离子色谱法

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2012)04-0338-04

## Ion chromatography in the detection of sulfur dioxide in foods

Cai Gang, Xing Hailong, Lin Yongtong

(Sanya Centers for Disease Control and Prevention, Hainan Sanya 572000, China)

**Abstract: Objective** To establish a simple and rapid method for the detection of sulfur dioxide residues in foods by ion