

综述

食品中总汞检测方法的研究进展

杨 杰^{1,2} 王竹天² 杨大进²

(1. 清华大学北京协和医学院公共卫生学院,北京 100730;
2. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘 要:概述了近年来食品中总汞的测定方法,阐述了分光光度法、原子吸收法、原子荧光法等总汞的检测方法,并对这几种方法的优缺点进行了比较分析,对食品中总汞测定方法的发展方向进行了展望。

关键词:汞;食品;分光光度法;原子;光谱法;荧光

Progress in Method of Determination of Total Mercury in Foods

YANG Jie, WANG Zhu-tian, YANG Da-jin

(Peking Union Medical College, Tsinghua University, Beijing 100021, China)

Abstract: The methods for determining total mercury in foods were reviewed. The common analytical methods of spectrophotometry, atomic absorption spectrometry (AAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS) were used to determine total mercury. Meanwhile, the advantages and drawbacks of such methods were compared, and the prospects of determination of total mercury were forecasted.

Key word: Mercury; Food; Spectrophotometry; Atomic; Spectrometry, Fluorescence

防止食品供应遭到蓄意的污染由食品防护计划进行控制。

食品防护计划是 HACCP 的基础,支持 HACCP 计划,关注重要但不是关键的问题,防止低风险的危害变得显著,简化了 HACCP 计划的管理,提供了安全的环境和操作的条件。

食品防护计划和 HACCP 计划所针对食品的安全性是密切相关的,但所针对的引起食品安全问题的原因是各有侧重的。食品防护计划可能影响食品安全,范围更广,目的是防止蓄意污染和破坏。而 HACCP 计划仅限于确保食品消费的安全,强调的是针对一些偶然的、食品意外污染的危害。

食品防护计划和 HACCP 计划都是企业食品安全体系的一个组成部分。

食品防护计划和 HACCP 计划都是预防性的体系,都具有工厂的特殊性,不能照抄照搬。

食品防护计划在工厂中的许多生产线适用, HACCP 具有生产线和产品的特殊性。

食品防护计划和 HACCP 计划不是一成不变的,而是与实际密切相关、发展变化的,比如添加新的产品生产线、更换供应商、将生产过程外包、使用新工艺等都可能导致食品防护计划和 HACCP 计划的改变。

食品防护计划和 HACCP 计划均应由指定的人员或小组来完成、管理和更新。

食品防护计划的细节应保密,防止给不法分子提供可乘之机。HACCP 计划无保密性的要求。

参考文献

- [1] CFSAN, FDA. An introduction to food security awareness [EB/OL]. [2008 - 03 - 03]. <http://www.fda.gov>.
- [2] CFSAN, FDA. ALERT: the basics [EB/OL]. [2008 - 03 - 03]. <http://www.cfsan.fda.gov>.
- [3] UFDA, FSIS. Developing a food defense plan for meat and poultry slaughter and processing plants [EB/OL]. [2008 - 03 - 03]. <http://www.fsis.usda.gov>.

[收稿日期:2008 - 04 - 15]

中图分类号:R15;TS207.7 文献标识码:E 文章编号:1004 - 8456(2008)04 - 0343 - 04

作者简介:杨 杰 女 实习研究员

通讯作者:王竹天 男 研究员

汞是一种有毒元素。环境中的汞被动植物吸收后,通过生物的富集作用和食物链的传递,最后进入人体内部,当进入血液后,将与血浆蛋白或红细胞结合,以后主要分布到脑和肾脏,其次为肝、肠壁、心、肺等处。汞的危害突出表现在其神经毒性上,对呼吸道、消化道也有影响。当汞含量在人体体内积累到一定程度时,会导致中毒发病,严重者甚至死亡。

鉴于汞元素对身体极大的危害性,世界卫生组织将汞列为首要考虑的环境污染物。CAC规定了矿泉水中与食用盐中的汞的限量标准分别为0.001 mg/kg和0.1 mg/kg^[1];欧盟对某些鱼类及其产品制定汞的限量标准为1 mg/kg和0.5 mg/kg^[2];我国也制定了相应的食品卫生标准(GB 2762—2005 食品中汞允许限量指标^[3]):粮食(成品粮) 0.02 mg/kg;薯类(土豆、白薯)、蔬菜、水果 0.01 mg/kg;肉、蛋(去壳) 0.05 mg/kg;牛乳 0.01 mg/kg。汞限量标准的制定促使工作者致力于食品中汞的检测方法的研究,以便更准确地了解到食品中汞的污染程度,用于汞的危险性评估工作。目前测定食品总汞的方法主要为分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、ICP-AES、ICP-MS。本文就以上方法进行综述。

1 分光光度法(spectrophotometry)

分光光度法是测定总汞的一种早期的仪器方法,20世纪80年代后期,为改善其灵敏度和选择性,从简单地使用显色剂直接光度法发展到固相萃取光度法、催化动力学光度法等阶段,随着仪器技术的发展,也引进了流动注射等技术。

1.1 显色剂直接光度法

采用直接光度法测定汞的方法较多,国家理化检验标准(GB/T 5009.17—2003)中选用的是二硫腈比色法^[4]。但该方法需用大量的三氯甲烷萃取,不但操作繁琐,而且容易污染环境,灵敏度较低。显色剂直接光度法的发展方向是寻找新的高灵敏显色试剂和显色体系。近几十年来新合成的显色剂并且用于汞光度测定的有:6-甲氧基苯并噻唑重氮氨基偶氮苯、1-(4-硝基苯基)-3-(5-氯吡啶),1-偶氮苯3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯、N-间甲苯基-N-(对氨基苯磺酸钠)硫脲(MMPI)体系,氯磺酚偶氮硫代若丹宁(HSCT)、邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯等^[5~10],各种显色剂均借助离子表面活性剂或非离子表面活性剂和缓冲溶液体系进行水相条件下的汞的测定,多篇文献^[5~10]报导 Triton X-100 的表面活性剂具有更好的增敏效果,常被选用。这

些新的合成显色剂灵敏度都较高,表观摩尔吸光吸收系数 $= 10^4 \sim 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,但新的显色剂直接光度法绝大多数用于废水中汞的测定等领域,用于食品中汞的测定相对较少,新的显色剂用于食品中汞的测定应作为一个可深入研究的领域。

1.2 固相萃取光度法

为了避免传统比色法中液-液萃取所带来的易乳化、不完全分离、较低的回收率、大量的有机废液等问题,固相萃取光度法得到广泛的应用。董学畅^[11]等人将固相萃取光度法实践于食品中汞的测定,研究了氯磺酚偶氮硫代若丹宁(HSCT)与汞的配合物可被 C_{18} 固相萃取小柱萃取,用四氢喹啉作为洗脱液。此方法在 $0 \sim 1.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 汞浓度范围线性相关,回收率为 $91\% \sim 107\%$ 。Rajes H等^[12]基于汞离子与二硫腈生成的络合物可吸附于中性氧化铝的原理,建立了另一种固相萃取光度法,富集倍数可达到100,吸附物由聚乙二醇洗脱。该试剂相对其他洗脱试剂具有不易燃,毒性小等优点。该法检出限为 $4 \mu\text{g}/\text{L}$, $RSD = 2.5\%$ 。固相萃取光度法测定汞的选择性和灵敏度均较直接光度法有所提高,使分光光度法的表观摩尔系数一般能达到 $= 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

1.3 固相光度法

固相光度法是以固相为载体,集富集、显色、分离于一体的新分光光度分析法。谢跃勤^[13]等就利用溴化汞络阴离子与四乙基罗丹明B离子缔合物在聚氯乙烯膜(PVC膜)上吸附的原理,建立了聚氯乙烯膜固相光度(PVC膜光度法)测定微量汞()的方法,方法的线性范围为 $0 \sim 7 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$,检出限为 $4 \times 10^{-8} \text{ g}/10 \text{ ml}$ 。

1.4 催化动力学光度法

催化动力学光度法相对于直接光度法,灵敏度高,一般可达 10^{-9} 级;反应选择性好,一般无需经过分离手段可直接测定。该法测定汞的分析大致可以分为(1)氧化还原反应,常见的氧化剂为双氧水、卤酸盐、水或空气中的氧等无机物,还原剂是有机物,反应多为褪色反应;(2)非氧化还原法,其中配位体交换反应是测定汞指示反应;(3)阻抑反应;(4)酶反应等^[14]。将催化动力学体系和流动注射技术相结合进行汞的测定也成为一个广泛的热点。

阻抑反应测定汞是近年来动力学光度法测定的新方向。何云亚^[15]利用了汞()对高碘酸钾(KIO_4)氧化鸡冠花红的褪色反应的抑制作用来测定食品中的汞,检出限 $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$,回收率为 92.1% 。谭洪涛^[16]根据在 $\text{pH} 6.2$ 缓冲溶液中, Hg^{2+} 基于过氧化氢对乙酰偶氮肼而使其褪色的反应的抑制作

用,建立了测定食品河虾中痕量汞()新的动力学光度法。线性范围为 $0.1 \sim 12.0 \mu\text{g/L}$, 检出限 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

酶反应的专属性是提高催化动力学测定汞选择性的有效途径。李因^[17]等人基于辣根过氧化物酶催化过氧化氢-4-氧基安替比林-2,4-二氯苯酚的反应中,汞离子对于酶催化的抑制作用,建立了用动力学分光光度法测定汞的新方法。测定范围为 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{g/ml}$, 检出限为 $5.78 \times 10^{-7} \text{g/ml}$ 。

因催化动力学光度法与流动注射分析相结合具有测定精度高、选择性好、自动化程度高、减少试剂量等优点,刘伟民^[18]等将汞对藏红 T-碘化钾反应的催化作用体系运用在自制设计的流动注射-分光光度自动分析仪上,简化了实验过程,建立了一个便捷、快速的自动分析方法。最大吸收峰为 520nm , 回收率为 95.6% , $RSD = 5.1\%$, 汞在 $0 \sim 6.0 \text{mg/kg}$ 浓度范围线性相关。

从上述所列的方法中可以看出分光光度法虽然具有操作复杂、试剂耗量高、灵敏度低、抗干扰能力弱等缺点,但并没有因为这些缺点而阻碍其发展。

2 原子吸收法(AAS)

原子吸收光谱法是 20 世纪 50 年代中期出现、80 年代后期逐渐发展成熟的方法,目前成为汞分析应用中最广泛的方法之一。此方法简便、快速、干扰小、灵敏度较高、准确性较好。当前,该法在测定汞元素时,选用冷原子吸收法和石墨炉原子吸收法。

2.1 冷原子吸收法(CVAAS)

冷原子吸收法仪器方面相对成熟,更多研究致力于消解方法的更新,富集方法的应用和还原剂的选择等方面。

2.1.1 试样前处理方法

(1)微波消解的应用 传统的湿法消解法在敞开式的消解试样时,造成了汞元素的损失,而且存在试剂消耗量大、消化时间长、严重污染环境等不利因素。微波消解技术的应用可以解决上述问题,并受到广泛的应用。石朝晖^[19]采用微波消解对试样进行预处理,然后用冷原子测汞仪定量。 RSD 为 $2.8\% \sim 4.7\%$, 回收率为 $95.4\% \sim 98.3\%$ 。Hight 等^[20]采用该法对 11 种水产品进行了测定,其检测的浓度为 $0.015 \sim 1.78 \text{mg/kg}$, 检出限为 0.0022mg/kg , 回收率为 $81\% \sim 115\%$ 。

(2)固相萃取(SPE)的应用 虽然 CVAAS 测定汞元素已经具备了较高的灵敏度,但对于复杂样品仍然需要分离富集步骤,固相萃取技术(SPE)在对痕量汞元素的富集方面,相对于其他提取方法具有

试剂消耗量少,目标物吸附性更稳定等优点成为首选。Shabani 等^[21]建立了用微晶萘固相萃取柱上的双硫脲预富集试样中的汞,用氯化亚锡还原,用冷原子吸收方法测定汞的方法,检出限为 $0.014 \mu\text{g/L}$, $RSD = 1.8\%$, $r = 0.9998$, 回收率为 $97.1\% \sim 101.8\%$ 。此方法可大体积地预富集试样,富集倍数达到 200。Krata^[22]为了减少 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 对于汞检测时的干扰,采用了阳离子固相萃取柱(Dowex 50wx4),用 0.5mol/L 氟化钾溶液(KF)洗脱铁离子(Fe^{3+})、铜离子(Cu^{2+}),用 0.1% 硫脲溶液与 8% 盐酸溶液洗脱汞离子,并且采用流动注射方式进样,大大节省了试剂,提高了测定的选择性和灵敏度。检出限为 27ng/L , 回收率为 $88.6\% \sim 108.8\%$ 。

(3)浊点萃取(CPE)应用 浊点萃取(CPE)技术是近年来开发的新的萃取分离技术,与传统的有机溶剂萃取法相比,它具有不用易挥发的有机溶剂、平衡时间短、相分离界面清晰、无环境污染、操作简便等优点,其最大的特点是均相萃取-异相分离、操作快速。因此,这一技术目前较普遍地用在贵金属离子的分离富集方面。Dittert 等^[23]采用 0.5% (质量体积比)二乙基二硫代磷酸铵盐(DDTP)作为配位剂, Triton X-114 作为非离子表面活性剂对微波消解后的试样进行浊点萃取,加入 0.2mol/L 的硫酸钠溶液(Na_2SO_4)进行相分离,提取的水相溶液加入硼氢化钠(NaBH_4)和盐酸溶液,导入冷原子仪器进行汞的测定,检出限为 0.4mg/kg , $r = 0.9997$ 。

2.1.2 关键技术的改进

(1)还原剂的选择 传统的还原剂大多为氯化亚锡和四氢丁烯钾,近年来,为了避免高浓度的试剂使用,和减少汞的“记忆效应”,硼氢化钾/钠作为还原剂开始广泛使用,谭洪涛^[24]用硼氢化钾代替了氯化亚锡,建立了冷原子吸收测定食品中微量汞的新方法。采用的硼氢化钾浓度为 0.2% , 每次测定只需 0.5ml , 减少了试剂使用量,灵敏度比氯化亚锡还原法略有提高, $RSD = 2.1\% \sim 4.8\%$, 回收率为 $89\% \sim 101\%$ 。瞿新^[25]采用了次亚磷酸钠溶液代替了氯化亚锡,可以减少对人体的伤害,检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ 。Mariana A 等^[26]利用了光化学还原技术,试样在甲酸或羟基四甲基铵(TMAH)溶液中消解后经紫外辐照技术还原测定总汞,其还原能力可达到氯化亚锡(SnCl_2)还原能力的 95% , 检出限为 6mg/kg , 其优点是减少了大量化学试剂的使用,称之为“绿色还原”技术。

(2)流动注射技术的引进 为了克服传统氢化物发生法存在分析速度慢、样品耗量大等缺点,引进了流动注射技术,该技术大大提高了进样的速度和

确保了进样体积的准确性。刘鸿高^[27]使用了流动注射-冷原子吸收法测定大白口蘑中的痕量汞。测定汞的线性范围为0~80 μg/L,相对标准偏差小于3.0%,加标回收率为95%~106%。

2.2 石墨炉原子吸收法(GFAAS)

石墨炉原子吸收法一般比火焰吸收的绝对灵敏度高3个数量级,但在测定分析微量汞元素时极易挥发。在干燥和灰化过程中损失严重,不能准确测定。如果在试样中加入基体改进剂,使其在干燥和灰化阶段与试样发生化学变化,可能可以增加基体的挥发性和改变被测元素的挥发性,消除干扰。殷忠^[28]和李国强^[29]等人应用基体改进技术,在被测试样溶液中,选择加入100 μg/ml氯化钯及2%盐酸、2%硝酸的酸性介质,消除被测元素产生的基体干扰,在盐酸介质中使汞灰化温度提高到400℃,原子化温度提高到1400℃而不损失。Jiang^[30]采用螯合树脂(YPA4)作为固相萃取柱的配位剂对试样进行分离富集,添加1 mg/ml钯标准溶液作为基体改进剂,在盐酸介质中使汞灰化温度200℃,原子化温度为1300℃而不损失。该法检出限为0.2 ng/ml, $RSD = 2.8\%$,回收率为91%~105%。

3 原子荧光光谱法(AFS)

原子荧光光谱法是继原子吸收法诞生后10年发展而来的分析方法,其中氢化物发生-非色散原子荧光光谱技术是20世纪80年代以来我国发展较快的一种新的痕量分析技术。该方法比原子吸收光谱法测定总汞的灵敏度相对较高,谱线简单、干扰小。

因原子荧光光谱法是富于中国特色的方法,目前在国际上还没有真正推广应用,但国内对原子荧光光谱法测定汞的研究十分普及,近5年内发表的关于原子荧光光谱法测定食品中的汞的报道不胜枚举,涵盖的主要食品种类有:水产品^[31]、大米^[32]、奶制品^[33]、茶叶^[34]、猪肉^[35]、保健食品^[36]等。

3.1 消解方法的选择

目前采用的消解方法主要有两大类:湿法消解法和微波消解法。湿法消解法常采用高氯酸-硝酸、硝酸-硫酸、硝酸-盐酸和硝酸-过氧化氢消解体系,而加热的方式大多采用低温加热板敞开方式,或者是微机消解仪、浸提法方式,李萍^[37]在用原子荧光测定乳粉时就采用了浸提法,与回流消化法比较,结果差异无统计学意义。但湿法消解法存在汞严重损失的问题,虽然均采取了低温方式,同样也存在试剂耗量大、消化时间长等缺点,而目前微波消解由于可克服湿法消解的缺点,成为了试样前处理的

主导方法和方向,微波消解常用的消解体系为硝酸-过氧化氢消解体系,消解程序根据食品基质的不同和仪器的不同采用相应的压力、温度和时间程序。

3.2 还原剂和反应介质条件的选择

原子荧光法测定汞所选用的还原剂和反应介质都对结果的灵敏度有至关重要的作用。近年来绝大多数文献^[31-36]采用的还原剂均为2%(体积分数)的硼氢化钾/钠溶液;而反应介质大多采用5%的硝酸或者盐酸体系,而采用5%的硝酸体系的方法大多是用原子荧光法同时测定砷和汞,因为砷在5%硝酸反应介质中结果较为稳定。

3.3 结果参数

以上原子荧光测定汞的方法^[31-36]都具有较高的灵敏度和准确度,检出限范围为0.01~0.05 μg/ml, RSD 均小于10%,线性良好, $r > 0.9990$;回收率均大于86%。

国内的报道近年来数量较多,改进的方式主要是前处理技术,对不同的样品基质采用的方法却大体雷同。但从应用范围和数量看,原子荧光法已经成为目前我国测定食品中汞的最为普及的方法。今后应更加关注对不同基质食品的研究,摸索出相应的前处理条件、仪器条件等。

国外虽然大范围地使用冷原子吸收法测定食品中的汞,但近年来也逐步关注原子荧光法。Labatzke^[38]使用原子荧光法检测水中的痕量汞,检出限小于0.5 ng/L,回收率为101%~104%。Sirvent等^[39]为了节省实验时间、试样和试剂的体积,对原子荧光仪器做了一些改动,用3个隔膜泵代替了原有的蠕动泵,多泵装置引入试样,节省了90%的试剂体积和95%的试样溶液体积,进样频率提高了3倍,而灵敏度并没有降低,与使用蠕动泵所得结果差异无统计学意义, $RSD = 2\%$ 。

4 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)是20世纪70年代进入实际应用阶段的,近30年来不断发展。此方法具有广谱性和多元素分析能力,可以在很宽的浓度方法内做定性和定量分析。

童玉贵^[40]采用微波消化仪、硝酸-过氧化氢体系消解鳗鱼样品后,氢化物发生器还原发生汞蒸气导入ICP-AES进行测定。检出限为0.006 mg/kg,回收率为105%~88%, $RSD = 3.4\% \sim 4.8\%$ 。ICP-AES对于复杂的样品基质会存在一定光谱干扰,较高浓度的汞试样也容易造成仪器“记忆效应”。Zhu^[41]为了消除“记忆效应”,添加汞络合剂硫脲和氯化金,使之与汞(Hg^{2+})形成稳定的螯合物,避免

挥发。实验证明两者均有效地消除了汞吸附和汞蒸汽的聚集,后者因消除速度较快,更为有效。

5 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP-MS是一种20世纪80年代崛起的新型的无机元素和同位素分析技术,具有灵敏度高、检出限低、选择性好、可测元素覆盖面广、线性范围宽、能进行多元素检测和同位素比测定等优点,被称为当代分析技术最激动人心的发展。

陈树榆^[42]等人采用自行研制的二级气液分离器代替易消耗的膜分离器,在优化的实验条件下,采用HG-ICP-MS实现了砷、硒、汞的同时测定,检出限为0.009 ng/ml。Zhang^[43]采用了氢气发生装置和离子交换技术来分离复杂样品基质中的汞分析物,对影响试液酸度、洗脱条件、富集时间进行了优化,有效地避免了氯化物、其他金属离子的干扰,建立了IE-VG-ICP-MS测定汞的方法,该方法检出限为0.0007 ng/ml,回收率为95.6%~100.3%。Paul^[44]为了改善ICP-MS在测定汞元素时存在的一些缺陷,采用高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)测定鲨鱼组织中的汞含量,并且使用4%的甲醇水溶液清洗仪器,消除喷雾室和转化管中的汞的“记忆效应”,检出限为26 ng/ml,平均回收率为88%。Harrington^[45]为减少仪器的“记忆效应”,采用巯基乙醇溶液作为自动流动注射(FI)的载液,将试样载入ICP-MS仪器进行测定,减少了进样体积,检出限为5.1 μg/L,回收率为91%~96%。Lee^[46]为防止汞元素因在消解过程中的挥发造成的损失,结合微波消解法消解试样,后采用了同位素稀释电感耦合等离子质谱法(ID-ICP-MS)对金枪鱼组织中汞含量进行了测定,并采用同位素加标方法验证了该实验的有效性。

6 其他方法

除了上述的方法测定总汞外,还有其他的分析方法如:ELISA法^[47]、中子活化法^[48]、高效液相法^[49]等方法,但这些方法存在一些局限性,不经常使用,在此不一一列举。

7 展望

综上所述,无论何种方法测汞,其仪器方面,从理论构造上到实践应用上都已经相对成熟,更多研究人员致力于对试样的前处理技术,尤其针对汞的易挥发性,采用了微波消解方法,避免汞的损失;结合固相萃取技术和流动注射技术对痕量汞进行更好的富集和分离,提高方法的灵敏度和准确度。

分光光度法由于仪器的发展,逐渐被更为灵敏的仪器所替代,但由于仪器价格便宜和新的萃取方式的诞生和发展,仍具有研究的意义。冷原子吸收光谱法和原子荧光光谱法两者均因为其具有高的灵敏度与准确度而在测定总汞的方法中成为当前两大热点方法。原子荧光光谱法由于为我国专利所有,并未被国际通用,但该方法比原子吸收光谱法测定总汞的灵敏度相对较高,抗干扰能力强,且可以进行多元素同时测定,原子荧光光谱法将是国际上更为关注和发展的热点。ICP-MS是被公认为最强的、最有利的元素分析技术,此方法除了大量应用于元素的分析外,在同位素的比值分析、形态分析等方面的研究和应用也十分活跃,该方法测定灵敏度高,同时检测的元素数量多,但测定汞元素时较少采用该技术,因为该方法测定汞元素需很高的电离能量,会造成较差的电离效果,存在严重的“记忆效应”,并且实验仪器价格昂贵。目前我国对ICP-MS检测汞的研究还不是很广泛。但从元素分析的功能上讲,21世纪ICP-MS作为汞及其他金属元素的检测方法是一个研究热点与方向。

参考文献

- [1] CAC标准 CODEX STAN 193-1995, Rev.2-2006[S].
- [2] 欧盟标准 COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 [S/OL]. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. http://eur-ex.europa.eu/LexUriServ/siteen/oj/2006/l_364/l_36420061220en00050024.pdf.
- [3] GB 2762—2005. 食品中汞限量的卫生标准[S].
- [4] GB/T 5009.1~100—2003[S]. 食品卫生检验方法理化部分.
- [5] 夏心泉,赵书林.新显色剂甲氧基-苯并噻唑重氮氨基偶氮苯与汞的显色反应及应用研究[J].化学世界,1999,40(1):28-30.
- [6] 严国兵,张春牛,郑云法.新显色剂的合成及其在环境监测中的应用研究[J].中国环境监测,2006,22(2):24-26.
- [7] 王文革,赵书林,李舒婷.1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯的合成及用于汞的光度测定[J].理化检验-化学分册,2006,42(2):100-102.
- [8] 黄运瑞,黄豪,马东兰,等.N-间甲基-N'-(对氨基苯磺酸钠)硫脲光度法测定微量汞() [J].南阳师范学院学报,2003,6(2):44-47.
- [9] 阮琼.分光光度法测定环境水样中的汞[J].光谱实验室,2003,20(3):396-398.
- [10] 李秀华,尔墩扎玛.分光光度法检测饲料中汞含量[J].饲料工业,2007,28(16):48-50.
- [11] 董学畅,戴云,胡秋芬,等.食品中微量汞的固相萃取光度法测定研究[J].云南化工,2004,31(2):33-35.
- [12] RAJESH N, GURULAKSHMANAN G. Solid phase extraction and spectrometric determination of mercury by adsorption of its diphenylthiocarbazon complex on alumina column [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 69(2): 391-395.
- [13] 谢跃勤,盛良全,杨俊,等.高灵敏度固相光度法测定微量汞()的研究[J].理化检验-化学分册,2004,40(11):664-666.
- [14] 谭洪涛,黄湘源.催化动力学分析测定汞的进展[J].冶金分

- 析,2002,22(1):19-23.
- [15] 何云亚. 催化动力学光度法测定食品、污水中痕量汞[J]. 中国卫生检验杂志,2002,12(3):309-309.
- [16] 谭洪涛,黄湘源. 动力学光度法测定食品中痕量汞[J]. 中国卫生检验杂志,2001,11(5):538-539.
- [17] 李囡,姜子涛,李荣. 辣根过氧化物酶催化动力学光度法测定汞[J]. 光谱实验室,2006,23(6):1311-1313.
- [18] 刘伟民,陈晓青,徐金华. 催化动力学-流动注射-流分光光度法测定微量汞的研究[J]. 分析实验室,2001,20(3):73-75.
- [19] 石朝晖. 微波消解-冷原子吸收法测定食品中的汞含量[J]. 华夏医学,2001,14(4):528-529.
- [20] SUSAN C HIGHT, JOHN CHENG. Determination of total mercury in seafood by cold vapor-atomic absorption spectroscopy (CVAAS) after microwave decomposition [J]. Food chemistry, 2005, 91(3):557-570.
- [21] ALI MOHAMMAD HAJI SHABANI, SHA YESSTEH DADFARNIA, NAVID NSSIRZADEH. Speciation analysis of mercury in water samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with dithizone immobilized on microcrystalline naphthalene [J]. Anal Bioanal Chem,2004,378(5):1388-1391.
- [22] AGNIESZKA KRATA, KRYSZYNSKA PYRZYNSKA, EWA BULSKA. Use of solid-phase extraction to eliminate interferences in the determination of mercury by flow-injection CVAAS [J]. Anal Bioanal Chem,2003,377(4):735-739.
- [23] INGRID M DITTERT, TATIANE A MARANHÃO, DANIEL LG BORGES, et al. Determination of mercury in biological samples by cold vapor atomic absorption spectrometry following cloud point extraction with salt-induced phase separation [J]. Talanta 2007, 72(5):1786-1790.
- [24] 谭洪涛. 硼氢化钾还原-冷原子吸收法测定食品中的痕量汞[J]. 中国卫生检验杂志 2003,13(3):312-313.
- [25] 瞿新. 冷原子吸收法测汞的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2005,15(11):1384-1384.
- [26] MARIANA A VIEIRA, ANDERSON S RIBEIRO, ADILSON J CURTIUS, et al. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation [J]. Anal Bioanal Chem 2007, 388(4):837-847.
- [27] 刘鸿高. 流动注射-冷原子吸收法测定大白口蘑中的痕量汞[J]. 微量元素与健康研究,2007,24(4):46-47.
- [28] 殷忠,沈力明. 用基体改进技术的石墨炉法分析测定食品中的铅、砷、汞、镉元素[J]. 贵州医药,2004,28(3):276-277.
- [29] 李国强. 基体改进技术对分析中药材中铅汞砷镉元素的方法探讨[J]. 微量元素与健康研究,2001,19(1):52-53.
- [30] HONGMEI JIANG, BIN HU, ZUCHENG JIANG, et al. Microcolumn packed with YPA4 chelating resin on-line separation/preconcentration combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry using Pd as a permanent modifier for the determination of trace mercury in water samples [J]. Talanta,2006,70(1):7-13.
- [31] 李公海,沈崇钰,吴斌,等. 原子荧光法同时测定水产品中砷和汞[J]. 现代科学仪器,2007,(2):100-102.
- [32] 刘明. 氢化物发生原子荧光法测定大米中砷和汞含量[J]. 安徽工程科技学院学报,2004,19(2):64-66.
- [33] 邢进. 氢化物发生-原子荧光法同时测定食用鲜奶中的砷与汞[J]. 现代食品技术,2006,22(1):129-131.
- [34] 刘钊. 氢化物发生-原子荧光法同时测定茶水中砷和汞[J]. 现代预防医学,2004,31(4):608-609.
- [35] 王安俊,郎春燕. 微波消解冷原子荧光法测定市售猪肉中的痕量汞[J]. 广东微量元素学,2005,12(12):44-46.
- [36] 李世琴,余建中,魏康林. 双道原子荧光法同时测定保健食品中的砷和汞[J]. 现代预防学,2005,32(9):11983-1184.
- [37] 李萍,常金良,吴文广. 冷原子荧光法测定乳粉中汞的探讨[J] 中国自然医学杂志,2004,6(4):257-257.
- [38] THOMAS LABATZKE, GERHARD SCHLEMMER. Ultratrace determination of mercury in water following EN and EPA standards using atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal bioanal Chem, 2004,378(4):1075-1082.
- [39] CARMEN PEREZ-SIRVENT, MARIA J MARTINEZ-SANCHEZ, MARILUZ GARCIA-LGONZALO, et al. Instrumental modification intended to save time, and volumes of sample and reagent solutions, in the atomic fluorescence spectrometric determination of mercury [J] Anal bioanal Chem,2007,388(2):495-498.
- [40] 董玉贵,郑志明. 微波消解-氢化物发生与 ICP-AES 法测定鳗鱼中的汞[J]. 检验检疫科学,2003,13(5):46-47.
- [41] XIAOPING ZHU, SPIRO D, ALEANDRATOS. Determination of trace levels of mercury in aqueous solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Elimination of the memory effect [J] Microchemical Journal,2007,86(1):37-41.
- [42] 陈树榆,张志锋,余华明. HG-ICP-MS 同时测定生物样品中痕量 As, Se, Hg [J]. 分析实验室,2004,23(5):9-13.
- [43] ZHIFENG ZHANG, SHUYU CHEN, HUAMING YU, et al. Simultaneous determination of arsenic, selenium, and mercury by ion exchange-vapor generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta,2004,513(2):417-423.
- [44] MITCHELL C PAUL, ROBERT F TOIA, ELLAK I VON NAGY-FELSOBUKI. A novel method for the determination of mercury and selenium in shark tissue using high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2003,58(9):1687-1697.
- [45] CHRIS F HARRINGTON, SHEILA A MERSON, TULAY M D SILVA. Method to reduce the memory effect of mercury in the analysis of fish tissue using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2004,505(2):247-254.
- [46] SANG HAKLEE, JUNG KI SUH. Determination of mercury in tuna fish tissue using isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Microchemical,2005,80:233-236
- [47] WYLIE DE, CARLSON LD, CARLSON R, et al. Detection of mercuric ions in water by ELISA with a mercury-specific antibody [J]. Anal Biochem,1991,194(2):381-387.
- [48] ALAMIN M B, BEY A M, KUCERA J, et al. Determination of mercury and selenium in consumed food item in Libya using instrumental and radiochemical NAA [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2006,270(1):143-146
- [49] 王亮,何蓉,胡秋芬,等. 微波消化-在线固相萃取富集高效液相色谱法测定饲料用灌木中痕量铅汞 [J]. 理化检验-化学分册,2004,40(5):257-260.

[收稿日期:2008-02-05]

中图分类号:R15;O614.243;O657.31 文献标识码:E 文章编号:10048456(2008)04-0346-06