

水浴消解 - 原子荧光光度法测定农产品中的汞

田翠, 李仕钦, 陈光亮, 朱毓华, 赵耀, 郑海芳, 刘霜, 罗小娇, 张维娜, 金伟, 张强

(泸州市农业局, 四川泸州 646000)

摘要 [目的]为了采用原子荧光光度法测定农产品中的汞。[方法]采用水浴消解处理样品。[结果]在最佳的试验条件下,汞的检测限为0.031 $\mu\text{g/L}$,方法的精密度的0.9%,加标回收率在96.7%~110.0%之间。[结论]该方法操作简便快速,精密、准确度均能满足分析要求。

关键词 水浴消解;原子荧光光度法;农产品;汞

中图分类号 S41-33 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)31-031-02

Determination of Mercury in Agricultural Products by Atomic Fluorescence Spectrometer Using Water Bath Counteraction

TIAN Cui, LI Shi-qing, CHEN Guang-liang et al (Luzhou Municipal Bureau of Agriculture, Luzhou, Sichuan 646000)

Abstract [Objective] The research aimed to determine mercury in agricultural products by atomic fluorescence spectrometer. [Method] The samples were treated using water bath counteraction. [Result] Under the optimum condition, the detection limit of mercury was 0.031 $\mu\text{g/L}$, the accuracy was 0.9%, and the recovery was 96.7%~110.0%. [Conclusion] The method is simple and convenient, and its precision, accuracy and sensitivity can meet the analytical requirement.

Key words Water bath counteraction; Atomic fluorescence spectrometer; Agricultural products; Mercury

汞广泛存在于自然界中。它可以通过各种途径进入人体且有蓄积作用,引起神经系统的严重缺陷,表现为强烈的致癌、致畸和致突变活性^[1]。因此,食品中汞的测定非常重要。目前,食品中汞的标准测定方法 GB/T 5009.17-2003 的前处理方法操作复杂、繁琐,且不适合大批量样品的分解。笔者提出的水浴消解-氢化物原子荧光法对农产品中的汞测定^[2-5]具有样品处理简单、快速且准确度高等特点,且其准确度和精密度的均符合要求。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 AFS-930 型全自动顺序注射原子荧光光度计(北京吉田仪器有限公司);汞标准储备液 1 000 $\mu\text{g/ml}$,购于国家标准物质测试中心;标准物质 GBW10043, GBW10014, GBW10015 均购于国家标准物质测试中心;硝酸(优级纯),高氯酸(优级纯),盐酸(优级纯),硝酸-重铬酸钾溶液,汞标准使用液(20 $\mu\text{g/L}$),硼氢化钾(0.01 g/L)。

试验用水为去离子水。所有玻璃器皿均用浓度 20% 硝酸溶液浸泡过夜,再用去离子水洗净,备用。

1.2 仪器条件 负高压 270 V;灯电流 30 mA,原子化器高度 10 mm;原子化器温度 200 $^{\circ}\text{C}$;载气流量 400 ml/min;屏蔽气流量 800 ml/min;读数时间 9.0 s;延迟时间 2.5 s。测量方法为标准曲线法,读数方式为峰面积,载流为浓度 3% 的盐酸。

1.3 试验方法 称取粉碎、混匀过 40 目筛的干样 0.5 g 样品于 25 ml 比色管中,加入 10 ml 硝酸和 1 ml 高氯酸充分摇匀,加盖,放置过夜。次日在 100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中加热消解 2.5 h,每隔半个小时摇匀一次。在消解完后,自然冷却至室温,然后用去离子水定容至 25 ml,摇匀并静置一夜后待测。按同样步骤消解 2 份空白试验溶液,供试剂校正用。

1.4 标准溶液的配制 吸取 5 ml 20 $\mu\text{g/L}$ 标准使用液于

100 ml 容量瓶中,用硝酸-重铬酸钾溶液定容至 100 ml,混匀,配制成 1 $\mu\text{g/L}$ 汞的标准溶液。

1.5 分析测定 将标准系列溶液和待测样品倒入自动进样器中,设定好仪器条件,依次测定标准曲线和样品,测定完成后打印结果,并且计算结果。

2 结果与分析

2.1 工作条件的优化

2.1.1 前处理方法的选择。 高压消解罐操作繁琐且不安全;微波消解需要专门的样品分解装置(微波消解仪、消解罐、赶酸仪),不适合大批量样品的分解,而且消解完后需要转移赶酸,易污染;水浴法消解农产品中的汞,易于操作,适于多种类型样品,且操作危险性小。所以,采用水浴法消解农产品中的汞。

2.1.2 硝酸的加入量。 在消解过程中硝酸的加入量对试验有一定的影响,以标准物质 GBW10043、GBW10014、GBW10015 为例。

从表 1 可以看出,加入 8 ml 硝酸和 1 ml 高氯酸的测定结果偏低,加入 10 ml 硝酸和 1 ml 高氯酸的测定效果好。因此,最优的硝酸的加入量是 10 ml。

表 1 硝酸含量对汞测定结果的影响

样品	$\mu\text{g/kg}$		
	本底值	A 测定值	B 测定值
GBW10043	4.8	3.5	4.2
GBW10014	10.9	8.5	10.8
GBW10015	20.0	16.0	19.6

注:A 为 8 ml 硝酸和 1 ml 高氯酸;B 为 10 ml 硝酸和 1 ml 高氯酸。

2.1.3 高氯酸的加入量。 考虑到高氯酸是氧化性很强的酸,由于加入高浓度的高氯酸易爆炸,且加入过多会对试验环境和操作人员不利,而加入 1 ml 高氯酸就能满足试验需要,所以最优的高氯酸加入量为 1 ml。

2.1.4 消解时间的选择。 为确定消解时间对汞测定的影响,对国家质控 GBW10014(汞的本底值为 10.9 $\mu\text{g/kg}$),分

作者简介 田翠(1984-),女,山东泗水人,农艺师,硕士,从事农产品和土壤中重金属检测方面的研究。

收稿日期 2015-09-21

别在不同时间下消解。研究表明,消解 2.0 h,由于消解时间过短,农产品中的汞未消解完全,致使测定结果偏低,仅 9.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;消解 3.0 h,由于汞的熔沸点较低,消煮时间过长,汞溶液挥发,致使测定结果偏低,仅 9.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$;消解 2.5 h 质控样在范围内达 10.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,因此选择最优的消解时间是 2.5 h。

2.1.5 硼氢化钾的加入量。当硼氢化钾浓度溶液的越高时,反应产生的氢气对汞蒸气有稀释作用,且火焰不稳定,灵敏度降低;硼氢化钾浓度溶液的浓度越低,汞的灵敏度越高,还可以大大降低各种干扰。试验结果表明,硼氢化钾的最优浓度为 0.01%。

2.1.6 负高压、空心阴极灯灯电流的选择。负高压及灯电流的大小与检出信号有一定的关系。负高压、灯电流过低,灵敏度低;负高压、灯电流过高,灵敏度高,但噪音同时增大,且降低灯的使用寿命。当负高压为 270 V,灯电流为 30 mA 时,信噪比最高。

2.2 标准曲线 汞的标准系列为 0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60 $\mu\text{g}/\text{L}$,线性方程为 $I = 206.1241 * C + 0.0328$,相关系数为 0.9997。

2.3 检出限 根据仪器设定的检出限程序,连续测定空白溶液 15 次。取连续的 11 次,用三倍空白样品荧光值的标准偏差除以标准曲线斜率即为该方法的最低检出限。该方法汞的检出限为 0.031 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.4 精密度 根据仪器设定的设计功能,按照优化的工作条件设置仪器参数,对 0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 汞的标准溶液测定 11 次,其相对标准偏差为 0.9%。

2.5 加标回收率 称取国家标准物质 GBW10014 各 3 份,分别加入汞的标准溶液,按照该方法进行加标回收率试验。从表 2 可以看出,回收率为 96.7% ~ 110.0%。

2.6 准确度 采用该方法对国家标准物质 GBW10043、GBW10014、GBW10015 进行准确度的测定。从表 3 可以看出,结果均符合要求。

表 2 汞的回收率

样品	本底值	加标值	测定值	回收率
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	%
GBW10014	10.9	1.0	12.0	110.0
GBW10014	10.9	3.0	13.8	96.7
GBW10014	10.9	5.0	15.8	98.0

表 3 标准物质的测定结果

样品	本底值	测定值
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
GBW10043	4.8 \pm 0.8	4.1
GBW10014	10.9 \pm 1.6	10.2
GBW10015	20.0 \pm 3.0	20.1

3 结论

采用水浴法消解样品,采用氢化物-原子荧光法测定农产品中的汞,具有操作简便、检出限低、精密度高、准确度高等优点,回收率也令人满意。这是一种可行的值得推广的测定农产品中总汞的方法。

参考文献

- [1] WHEATLY B, WHEATLEY M A. Methylmercury and the health of indigenous peoples: A risk management challenge for physical and social sciences and for public health policy [J]. The science of the total environment, 2000, 259: 23-29.
- [2] 姜晓波,保春燕. 水浴消解原子荧光光度法测定土壤中的汞[J]. 工业安全与环保,2006,32(7):40
- [3] 任曼曼,王丽,杨梅梅,等. 农产品中总汞的水浴消解-冷原子荧光测定法[J]. 环境与健康杂志,2010,27(6):546-547.
- [4] 沈志群,刘林娟. 原子荧光法测定土壤中的汞[J]. 污染防治技术,2004,17(4):52-54.
- [5] 谢宇蓉,申志国. 冷原子荧光法测定食品中的汞[J]. 光谱实验室,2003,20(2):293-294.

(上接第 30 页)

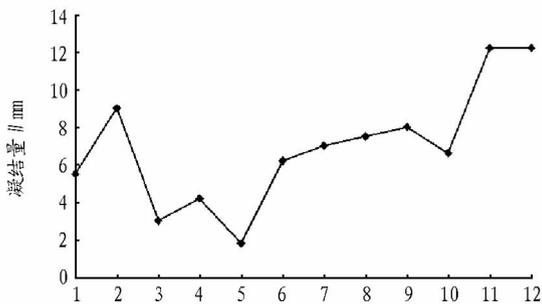


图 1 年内凝结水量过程线

到来,空气水分逐渐增多,凝结量开始加大;秋季昼夜温差大,且空气中含有适量的水汽,因而凝结量大幅上升;至冬季,虽然空气中水汽绝对含量减少,但由于气温低,空气中的水汽很易达到饱和,从而以雾、露、霜的形式形成凝结水。

3 结论

凝结水是土壤水分的一部分^[8]。它不仅作用于植物,在水分平衡中也占有一定的比例。它虽不能作为开采资源加

以利用,但应作为调节资源加以考虑。目前凝结水的研究尚处于初步研究阶段。从观测仪器至观测方法,与观测结果上尚存在不少问题,还需进一步的加强研究,摸清凝结水的形成、变化机理,查明其规律,为今后在干旱地区开发利用这一宝贵资源提供科学依据。

参考文献

- [1] 韩奎学,吴景峰. 土壤凝结水变化规律的初步探讨[J]. 河北工程技术高等专科学校学报,2008(2):10-13.
- [2] 郭占荣,韩双平. 西北干旱地区凝结水试验研究[J]. 水科学进展,2002(5):623-628.
- [3] 韩双平,荆继红,荆磊,等. 温度场与凝结水的观测研究[J]. 地球学报,2007(5):23-25.
- [4] 孙自永,余绍文,周爱国,等. 新疆罗布泊地区凝结水试验[J]. 地质科技情报,2008(2):91-96.
- [5] 高建勇,陈艳霞. 一维非饱和土壤水分运动的数值模拟[J]. 安徽农业科学,2008(10):4189,4269.
- [6] 闫昕,刘钰,张宝忠,等. 基于双作物系数模型的田间灌溉水利用效率估算[J]. 安徽农业科学,2015(12):371-373,378.
- [7] 方静,丁永建. 荒漠绿洲边缘不同粒径砂砾凝结水量[J]. 生态学杂志,2009(6):1102-1106.
- [8] 任鸿瑞,罗毅. 鲁西北平原冬小麦和夏玉米耗水量的实验研究[J]. 灌溉排水学报,2004(4):37-39.