

高压消解-原子荧光光谱法测定大米中的汞

倪小英^{1,3} 王玉枝¹ 陈渠玲^{2,3} 刘荣³ 黄卫³

(1.湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082)

(2.湖南农业大学食品科学学院, 湖南长沙 410003)

(3.湖南国家粮食质量监测中心, 湖南长沙 410005)

摘要: 本文采用高压消解-原子荧光光谱法测定大米中的重金属汞的含量, 选定了大批样品的最佳处理方法, 并优化了测定条件。得到回归方程为: $A=1055.323 \cdot C+0.355$, 相关系数为: 0.9995; 检出限为: $0.415 \mu\text{g}/\text{kg}$, 线性范围为: $0\sim 2 \text{ ng}/\text{mL}$; 回收率为: 95%~102%; 相对标准偏差为 1.0%-6.5%; 结果满意。

关键词: 高压消解法; 原子荧光光谱法; 大米; 汞

High-pressure digestion-HG-AFS Determination of Hg in Rice

NIXiaoying^{1,3}, WANGYu-zhi¹, CHENQu-Ling^{2,3}, LIU Rong³,

HUANG Wei³

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Hunan University,Changsha,410082,China)

(2.HunanAgriculturalCollege Food Science Institute,Changsha 410003,China)

(3..Hunan Province country grain quality monitor center,Changsha 410005,China)

Abstract :Rice was digested and treated with high-pressure digestion for Hg determination by HG-AFS. The measurement conditions were optimized and the regression equation is: $A=1055.323 \cdot C+0.355$,with the linear range of $0\sim 2\text{ng}/\text{mL}$.The related coefficient, detection limit, recovery and RSD of the method were 0.9995, $0.415\mu\text{g}/\text{kg}$,95%-102%and 1.0%-6.5%,respectively.This method was simple, accurate and fast.

Key words: High-pressure digestion; HG-AFS; Rice; Hg

由于金属、类金属元素在粮油食品中与有机物结合成稳定而牢固的难溶、难离解的化合物, 从而失去其原有的特性, 一般不能直接进行测定。如需测定这些无机成分的含量, 需要在测定前破坏有机结合体, 释放出待测组分^[1]。汞由于容易在人体脑内积蓄而引起神经中毒, 而受到广泛的关注, 各种样品中的汞研究不时见著于文献中^[2-6]。大米样品的前处理方法有高压消解法、微波消解法^[7-10]。两种方法各有利弊: 前者单个样品消解所需时间较长, 但配套成本较低, 而且一次性可以大批样处理, 适合各种大小实验室的配置要求; 后者虽然单个样品消解

时间较短,但配套成本较大,对于基层实验室来说,拿出几十万元人民币购置一台微波消解系统,有点不现实。本文基于这一点,特对高压消解条件进行了优化,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

钢衬四氟消解罐(正红仪器 139 139 23002; 025-8555 7400; 130 1654 5846); AFS-2202E 双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司); 汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院); DKQ-3 型智能控温电加热器(上海屹尧分析仪器有限公司); MDS-2002AT 微波快速消解系统(上海屹尧分析仪器有限公司); 可调电热板、电炉(长沙市远东电炉厂); 101 型电热鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器厂); 纯化水机, AMF 1-20-P, 艾科浦; 所用玻璃仪器均用 25%硝酸浸泡过夜,用去离子水冲净沥干备用。

1.1.2 主要试剂

汞标准储备溶液, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家钢铁材料测试中心; 硼氢化钾($\geq 96\%$), 分析纯, 天津市化学试剂研究所; 氢氧化钠, 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 硝酸, 优级纯, 上海振兴化工二厂有限公司; 实验用水均为二次去离子水。

1.1.2.1 溶液配制

15g/L 硼氢化钾(KBH_4)溶液: 称取硼氢化钾 15.0g 溶于 5g/L 氢氧化钾溶液 1000mL 中, 混匀, 现用现配。100 ng/mL 的汞标准使用液: 将 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的汞标准储备溶液用 5%硝酸逐级稀释为 100 ng/mL。

1.1.2.2 标准系列配制

取 50 mL 容量瓶 6 只, 依次准确加入 100 ng/mL 的汞标准使用液 0.025 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20mL、0.40 mL、1.00 mL(相当于含汞浓度 0.05 ng/mL、0.10 ng/mL、0.20 ng/mL、0.40 ng/mL、0.80 ng/mL、2.00 ng/mL); 用 5%硝酸定容, 摇匀待测。

1.2 样品处理

称取 0.50 g 大米于聚四氟乙烯内罐中, 加 7 mL HNO_3 浸泡过夜, 再加 3 mL H_2O_2 , 盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱内 120 $^\circ\text{C}$ 保持 2.5 h, 在箱内自然冷却至室温, 转移至 25 mL 比色管中, 用 5%硝酸定容待测, 同时做试剂空白实验。

1.3 仪器工作参数

用 AFS-2202E 双道原子荧光光度计测定，仪器最优操作条件如下：负高压：270 V；灯电流：35 mA；原子化高度：9 mm；加热温度：200℃；载气流量：500 mL/min；屏蔽气流量：1000 mL/min；读数时间：10 s；延迟时间：1 s；测量方法：标准曲线法；读数方式：峰面积。

1.4 测定方法

开机后设定好仪器工作参数并预热 30 min，输入必要的参数。如：标准系列的点数及各点的理论浓度值等。连续用 5%的硝酸进样直至读数稳定，转入标准系列测定，记录荧光强度，以汞浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线。标准系列测量后，转入样品测量，用 5%的硝酸进样，使读数回零后，开始测量样品空白和样品的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 反应介质选择

实验比较了 HNO_3 、 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HNO_3+HCL 做消解剂的效果，结果发现 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 效果最好；比较了不同硝酸、过氧化氢用量对测定结果的影响，结果表明当硝酸为 7 mL、 H_2O_2 为 3 mL 时消化最彻底。

2.2 高压消解样品用量的选择

在实验过程当中，通过反复实验，发现选择样品用量为 0.5 g 时既能使样品消解完全又能满足元素测定灵敏度的要求。

2.3 还原剂硼氢化钾浓度的选择

由图 1 可看出硼氢化钾作为还原剂对汞氢化物生成速度影响较大，直接影响荧光强度。随着硼氢化钾浓度的增加荧光强度增大，硼氢化钾在 1.5%~2.5% 范围内荧光强度趋于稳定，其浓度大于 2.5% 时荧光强度反而下降。硼氢化钾的浓度太低，由于还原能力弱，灵敏度太低，对于含汞量特低的样品则无法检出；如果还原剂浓度太高，由于产生了大量的氢气而产生稀释作用而导致测量重现性差，而且浪费试剂。本实验选定硼氢化钾浓度为 2.0%。

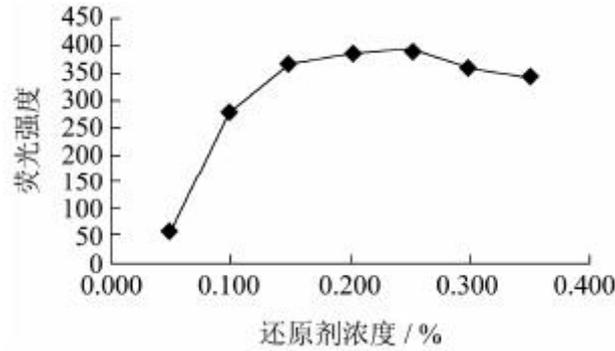


图 1 硼氢化钾浓度对荧光强度的影响

Fig.1 Effect of KBH4 on the fluorescence signal responses

2. 4 标准曲线线性范围、检出限及标液测量精密度

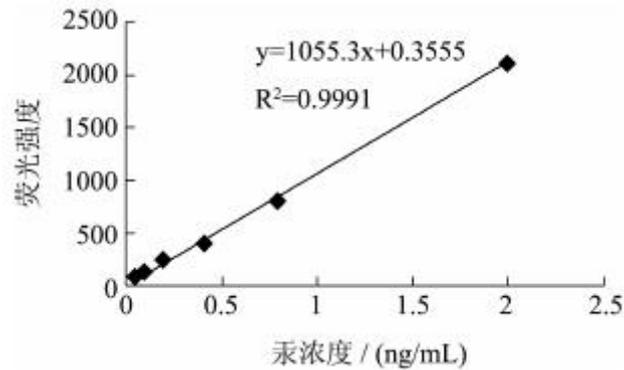


图 2 汞标准曲线

Fig.2 Calibration curve of Hg

在最佳工作条件下测定汞标准系列（结果见表 1，图 2），得到在 0~2 ng/mL 线性范围内的荧光强度和汞浓度线性关系良好,线性方程： $A=1055.323 \cdot C+0.355$ ；相关系数为:0.9995；根据本仪器设计的检出限测定功能，连续测定汞标准空白溶液的荧光信号 11 次，得本方法最低检出限为 $0.0083 \mu\text{g/L}$ ；由公式 $MDL=DL \times F$ (其中： $DL=0.0083 \mu\text{g/L}$ ， $F=25\text{mL}/0.50\text{g}$)得出实验方法定量检出限为 $0.415 \mu\text{g/kg}$ ；根据本仪器设计的精密度测定功能，连续测定 0.4 ng/mL 的汞标准溶液的荧光信号 11 次，得到本方法的测量精密度为 1%。

2. 5 样品测试结果

按绘制标准曲线相同的方法测定高压消解处理过的样品，在大米样品中加入一定量的标准溶液，按上述方法测定，回收率结果见表 1。并用最佳高压消解条件处理三种不同大米各 9 份，测定其中的汞含量，其平均值结果及相对标准偏差见表 2

表 1 回收率试验结果

Table 1 Recovery of the method for Hg detection in rice

样品	样品含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标测定值 (mg/kg)	回收率/%
Hg	0.0050	0.010	0.0148	98.0
		0.010	0.0151	101.0
		0.010	0.0145	95.0
		0.020	0.0248	99.0
		0.020	0.0249	99.5
		0.020	0.0254	102.0
		0.050	0.0550	100.0
		0.050	0.0549	99.8
		0.050	0.0552	100.4

表 2 样品测试结果

Table 2 RSD of the method for Hg detection in rice

样品名称	测定值/(mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差	相对标准偏差/%
早籼米	0.0371、0.0375、0.0362、	0.0374	0.0011	2.9
	0.0382、0.0379、0.0395、			
	0.0368、0.0359、0.0376			
晚籼米	0.0201、0.0202、0.0222、	0.0215	0.00082	3.8
	0.0222、0.0217、0.0221、			
	0.0212、0.0220、0.0215			
粳米	0.0104、0.0111、0.0103、	0.0108	0.00070	6.5
	0.0110、0.0109、0.0120、			
	0.0115、0.0100、0.0099			

3 小结

上述研究表明,本法具有分解完全、重现性好、成本低廉的优点;而且检出限低,灵敏度高;操作过程简单,试剂用量少,大大减轻了劳动强度,保护了检验分析人员的身心健康,适合大批样品的检测,更适合基层实验室的普及。

参考文献

- [1]国家粮食局人事司.粮油质量检验员.北京:中国农业出版社,2006
 [2]杜月凤,沈月华,张坤..湿法消解-原子荧光光谱法同时测定油脂样品中砷和汞[J]中国卫生

检验,2005,15,(9)

[3]刘晓松,刘桂明,梁志坚.氢化物发生-原子荧光光度法测定饮用水中微量汞[J]中国卫生检验,2005,15,(7)

[4]刘雪梅.悬浮液进样原子荧光光谱法测定茶叶中的痕量汞食品研究与开发 2006,27,(7)

[5]李勋,朱业晋等断续流动-氢化物发生-原子荧光光谱法测定试剂硝酸钾中的痕量汞,分析试验室,2005,24,(12)

[6]张纪满,程良智.湿法消解-原子荧光法测定尿汞[J],中国卫生检验,2006,16,(7)

[7]GB/T 5009.1-2003.食品卫生检验方法理化部分总则[S]

[8]GB/T5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定

[9]GB 2715-2005 粮食卫生标准

[10]杨惠芬.食品卫生理化检验标准手册[M].北京:中国标准出版社,1997,144