

微波消解-氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中的汞

鲁 丹 李海涛

浙江省卫生防疫站中心实验室, 310009 杭州

摘 要 本文采用微波消解、氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中的汞, 研究了微波消解样品的最佳条件, 并和国家标准消解方法进行了比较, 结果令人满意。本方法简便、快速, 重现性好, 准确度高, 灵敏度为 $0.43 \mu\text{g/L}$, 检测限为 $0.35 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 2.8% , 回收率为 $93.5\% \sim 103.0\%$ 。

主题词 微波消解, 氢化物发生原子吸收, 食物, 汞

前 言

汞是环境中重要的有毒元素^[1], 在自然界中, 汞由于其性质活泼易于蒸发而造成对环境、生物及食品等的污染, 因此, 微量汞的测定直接关系到人们的健康。要准确测定样品中的汞, 关键之一是样品的消解。采用干法消化法或湿法消化法消解样品, 因其为间接、敞开式加热, 不仅费时费电, 还容易损失易挥发的汞元素, 带进干扰。采用微波消解, 由于微波辐射引起的内加热和吸收极化作用所达到的较高温度和压力, 使消解速度大大加快, 消解效率大大提高, 并减少了氧化剂的用量^[2]; 又由于是在密闭的溶样罐中消解, 避免了汞的挥发损失。

本文介绍了微波消解、氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中汞含量的方法, 研究了微波消解样品的最佳条件, 并和国家标准消解方法进行了比较。本方法试剂用量少、溶样速度快、样品分解完全、待测元素无挥发损失、无污染、空白值低、灵敏、准确、精密度好、检测限低, 特别适合于汞的测定。

1 实验部分

1.1 基本原理

汞蒸气对波长 253.7 nm 的共振线有强烈的吸收作用。样品经酸消解使汞转化为离子状态, 在酸性介质中与硼氢化钠发生强还原反应, 生成气态汞原子、由载气(高纯氬气)将汞原子导入石英管, 在常温下, 对汞空心阴极灯发射的特征谱线产生吸收, 在一定浓度范围内其吸收值与汞含量成正比, 与标准系列比较定量。

1.2 仪器

AA-6701型原子吸收光谱仪(日本岛津), 带HVG-1氢化物发生器, COMPAQ486微机工作站, Laser Jet 5L打印机, 汞

空心阴极灯: MK-1型压力自控微波溶样系统。

1.3 试剂

实验用水为去离子水, 试剂为优级纯。

1. 硝酸-重铬酸钾溶液($5+0.05+94.5$); 称取 0.05 g 重铬酸钾, 溶于水中, 加入 5 mL 硝酸, 用水稀释至 100 mL 。

2. 汞标准储备液: 准确称取 0.1354 g 经干燥过的二氧化汞, 溶于硝酸-重铬酸钾溶液中, 并移入 100 mL 容量瓶中, 以硝酸-重铬酸钾溶液稀释至刻度, 摇匀。此溶液每毫升含汞 1.0 mg 。

3. 汞标准中间液: 将2中液用硝酸-重铬酸钾溶液稀释, 使含汞为 $10.0 \mu\text{g/mL}$ 。

4. 硝酸。

5. 过氧化氢。

6. 0.4% 硼氢化钠溶液: 将 2.5 g 氢氧化钠和 2 g 硼氢化钠依次溶于水中, 再加水定容到 500 mL 。

7. 5 mol/L 盐酸: 取 208.3 mL 盐酸, 加水定容到 500 mL 。

1.4 仪器工作条件

波长 253.7 nm , 灯电流 4 mA , 光谱通带宽 0.5 nm , 燃烧器高度 16 mm , 原子化温度为室温, 高纯氬气流量 1.0 L/min , 转速 30 转/min , 积分时间 8 s , 峰高吸光度定量, 氬灯扣除背景。

1.5 实验方法

1. 样品处理: 准确称取 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}$ 样品于溶样杯内, 依次加入 5 mL 浓硝酸, 2 mL 过氧化氢, 将溶样杯放入可控密闭溶样罐, 再置入微波炉内。开启微波炉, 1 档 5 min , 2 档 3 min , 3 档 3 min , 4 档 3 min 。消解完毕, 微波炉自动关熄。稍等片刻, 打开炉门, 取出罐体, 待冷却至室温, 开盖, 将杯内样液转移到 10 mL 容量瓶中, 并用水定容至刻度, 摇匀。同时做试剂空白。

2. 标准曲线的绘制: 取 100 mL 容量瓶5只, 分别加入汞标

准中间液0.00、0.05、0.10、0.20、0.30 mL，用水定容至刻度，摇匀。此标准系列汞浓度为0.0、5.0、10.0、20.0、30.0 $\mu\text{g/L}$ 。按仪器工作条件，进行氢化物发生原子吸收测定，以吸光度对汞的浓度绘制标准曲线。

3. 样品测定：将试剂空白及消化后的样品溶液按仪器工作条件进行氢化物发生原子吸收测定。

4. 计算：按下式计算样品中汞浓度：

$$c = m/G$$

c — 样品中汞浓度， $\mu\text{g/g}$ ；

m — 由标准曲线上查得的汞的含量， μg ；

G — 测定所取样品重量， g 。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

Tab.1 Digestion effect of sample

序号	加入试剂量		消解时间/ min				消解效果
	HNO_3	H_2O_2	1档	2档	3档	4档	
1	5	0	5	3	3	3	稍浊液
2	5	1	5	3	3	3	稍浊液
3	5	2	5	3	3	3	无色透明清液
4	5	3	5	3	3	3	无色透明清液
5	3	0	5	3	3	3	稍浊液
6	3	1	5	3	3	3	稍浊液
7	3	2	5	3	3	3	淡黄绿色透明液
8	3	3	5	3	3	3	淡黄绿色透明液

2.1.3 消解压力和消解时间对消解效果的影响

消解压力过低，反应速度慢，消解时间长；但消解压力过高，反应过剧而致溶样罐压力过大，引起溶样罐泄漏，影响消解效果。本方法所用自控微波溶样系统，是通过控制压力来控制反应温度的。所以本方法采用梯度加压方式来消解样品。但具体采用怎样的梯度加压的压力档和时间对应关系，得根据具体样品来定。本方法以0.5 g 虫草哈干膜胶囊为例，采用一档5 min，二档3 min 三档3 min，四档3 min 的梯度加压方式，使样品消解完全，获得满意结果。

2.2 硼氢化钠浓度对汞测定的影响

硼氢化钠浓度对汞的测定有较大影响。若硼氢化钠浓度过高，由于发生大量氢气对汞原子产生稀释作用而使灵敏度降低；若硼氢化钠浓度过低，由于氢化反应不完全而使灵敏度降低。按法试验了0.4% ~ 1.0% 硼氢化钠与20.0 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液的反应，结果表明：硼氢化钠浓度为0.4% 时灵敏度最大，故本方法选用硼氢化钠浓度为0.4%。

2.3 盐酸浓度对汞测定的影响

氢化反应宜在酸性介质中进行，以盐酸介质为好。按法试验了20.0 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液在1.0~5.0 mol/L 的盐酸介质中的反应，结果表明：盐酸浓度为5.0 mol/L 时，灵敏度最大。故本方法选用盐酸浓度为5.0 mol/L。

2.4 标准曲线的线性关系

2.1.1 消解液的选择^[3]

本实验比较了硝酸及硝酸-过氧化氢两种消解液，结果表明，仅用硝酸，不仅所需试剂量多，且样品不易消解完全；而用适宜比例的硝酸-过氧化氢，不仅消解时间短，消解效果好，而且减少试剂用量及带入的干扰。因此，本方法选用了硝酸-过氧化氢作消解液。

2.1.2 硝酸及过氧化氢用量对消解效果的影响

样品不同，消解条件也不同。本方法以0.5 g 虫草哈士膜胶囊为例，分别一次性加入不同配比及总量的硝酸、过氧化氢，其消解效果有一定差异，结果见表1。从表1可见，加入5 mL 硝酸和2 mL 过氧化氢时消解效果最好。

标准曲线的回归方程为 $Y = 0.0084X + 0.0177$ ，相关系数 $r = 0.9999$ ，可见标准曲线在汞浓度0.0 ~ 30.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内，峰高和浓度之间呈良好线性关系。

2.5 方法的灵敏度和最低检测限

对10.0 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液按法10次测定，得出灵敏度(1% 吸收) 和最低检测限 ($DL = c \times \frac{3S}{A}$) 分别为0.43 $\mu\text{g/L}$ 和0.35 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 精密度和准确度试验

对含汞为10.0 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品，按法8次测定，吸光度均数为0.102，相对标准偏差为2.8%。为了确证分析结果的可靠性，应用本法对样品进行加标回收试验，结果见表2。由表2可知，本方法的回收率在93.5% ~ 103.0% 之间，平均回收率为98.2%。

2.7 本方法与国家标准消解方法^[4] 的比较

用本方法与GB5009.17-85标准消解方法对十二种不同食物中的汞进行测定，对测定结果进行统计学处理，经 t 检验， $P > 0.05$ ，两种方法无显著性差异。同时，由实验可知，采用国家标准方法消解样品，不仅需要冷凝回流装置，而且需要化十多个小时才能将样品消解完全。采用本方法，仅需十四分钟，样品即消解完全。可见，本方法比国家标准消解方法简便、快速得多。

Tab. 2 Recovery of standard addition

样品	本底值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加入汞量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率(%)
赐尔皇降	0	10	10.2	102.0
脂胶囊	0	20	18.7	93.5
蓝亿健螺	0	10	9.42	94.2
旋藻胶囊	0	20	20.6	103.0

参 考 文 献

1 Zipin HE et al(贺志平等). *Phy. Tes. &. Chem. Anal., Part B: Chem. Anal.* (理化检验)(化), 1995; **31**(1): 40
2 Wenguo XU et al(徐文国等). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 1992; **20**(11): 1291
3 Liqiang XU(徐立强). *Phy. Tes. &. Chem. Anal., Part B: Chem. Anal.* (理化检验)(化), 1988; **24**(5): 278
4 GB5009.17-85

Determination of Mercury in Food by Microwave Oven Digestion-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

Dan LU and Haitao LI
Central Laboratory of Zhejiang Province Hygienic and Anti-epidemic Station, 310009 Hangzhou

Abstract Mercury in food was determined by microwave oven digestion-hydride generation atomic absorption spectrometry. The best condition of digestion was also studied. Furthermore, the way of doing digestion was compared to standard method with satisfactory results. The method is rapid and simple, and of good precision and high accuracy. The sensitivity is 0.43 $\mu\text{g/L}$. The detection limit is 0.35 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation is 2.8% and the recovery is 93.5%—103.0%.

Keywords Microwave oven digestion, HGAAS, Food, Mercury

(Received Dec. 15, 1997; accepted May 9, 1998)