

高压消解-原子荧光光谱法测定食物中的汞

高 静, 张正江(重庆市永川区疾病预防控制中心 402160)

【摘要】 目的 建立一种快速、简便、准确、灵敏的高压消解-原子荧光光谱法用于检测食品中的汞。**方法** 采用硝酸/过氧化氢高压消解体系对样品进行预处理, 利用原子荧光光谱法测定食品中的汞。**结果** 在经过优化的条件下, 汞的检出限为 $0.015 \mu\text{g/L}$, 相关系数为 0.9999 。样品回收率在 $96.8\% \sim 103.2\%$, 相对标准偏差小于 3.5% 。**结论** 该方法简便、快速、准确、灵敏度高。

【关键词】 汞; 高压消解; 原子荧光光谱法; 食品

DOI: 10.3969/j.issn.1672-9455.2012.17.023 文献标志码: A 文章编号: 1672-9455(2012)17-2158-01

Trace determination of mercury in food using high-pressure digestion coupling with atomic fluorescence spectrometry

GAO Jing (Disease Control and Prevention Center of Yongchuan in Chongqing, Chongqing 402160, China)

【Abstract】 Objective To establish a rapid, precise and sensitive method for the trace determination of mercury in food by high-pressure digestion coupling with atomic fluorescence spectrometer approach. **Methods** After a pre-treatment with nitric acid/hydrogen peroxide high-pressure digestion system, atomic fluorescence spectrometer methodology was used to determine mercury in food. **Results** In the optimized conditions, the detection limit for mercury was $0.015 \mu\text{g/L}$ and the relative coefficient was 0.9999 . Recovery rates of spiked samples was 96.8% to 103.2% and the relative standard deviation was less than 3.5% . **Conclusion** The present method is precise, rapid and sensitive enough.

【Key words】 mercury; high-pressure digestion; AFS; food

汞及其化合物可通过呼吸道、皮肤或消化道等不同途径侵入人体, 并且汞的毒性是蓄积性的, 在人体达到一定浓度就会严重损害人的身体, 如口腔发炎、肌肉震颤、精神失常等。所以, 监测和控制食品中的汞含量是十分必要的^[1]。目前常用测汞的方法有冷原子吸收法、双硫脲分光光度法、氢化物原子荧光光谱法等方法^[2]。本实验采用高压消解-原子荧光光谱法测定食品中的汞, 该方法反应速度快, 试剂用量少, 操作简便, 所需仪器简单且灵敏度、准确度高^[3-6]。

1 材料与试剂

1.1 仪器与试剂

1.1.1 AFS-930 双道原子荧光光谱仪(北京吉天仪器公司), 汞编码空心阴极灯(北京有色金属研究总院)、聚四氟乙烯压力消解罐(100 mL)、普通干燥箱。

1.1.2 试剂 实验用水为超纯水, 所用酸为优级纯酸, 试剂为优级纯。所有玻璃器皿均用(1+9)硝酸浸泡 24 h, 自来水冲洗, 最后用超纯水多次冲洗待用。汞标准溶液: $1\ 000 \mu\text{g/L}$ (GSB04-1729-2004)用(1+9)硝酸逐级稀释至 $10 \mu\text{g/L}$ 汞标准使用液。 15 g/L 硼氢化钾和 5 g/L 氢氧化钾临时现配。 5% (v/v) 盐酸。

1.2 实验方法

1.2.1 样品来源 于重庆市永川区各超市、菜市场抽取肉类、蔬菜共 20 件样品。

1.2.2 样品前处理 分别称取 1.0 g 左右捣碎均匀样品于聚四氟乙烯塑料内罐中, 加 5 mL 硝酸混匀后放置过夜, 再加入 7 mL 过氧化氢, 在干燥箱中升温至 120°C 保持 3 h 。消解完全后, 溶液呈淡黄色或无色, 转移至烧杯, 于 110°C 电热板上去除消解产生的氮氧化物和过量的硝酸, 自然冷却至室温。用(1+9)硝酸溶液定量转移并定容至 25 mL , 摇匀待测, 同时做空白实验。

1.2.3 仪器工作条件 见表 1。

1.2.4 标准曲线的绘制 取 $10 \mu\text{g/L}$ 汞标准使用液, 仪器自动稀释为 $0.0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0 \mu\text{g/L}$ 标准系列。

2 结 果

2.1 曲线与线性范围 在选择最佳实验条件下测汞的标准系列, 得到标准曲线, 线性关系良好, 线性范围 $1.0, 2.0, 4.0,$

$8.0, 10.0 \mu\text{g/L}$, 荧光值分别为 $238.44, 537.82, 1\ 073.34, 2\ 176.49, 2\ 702.58$, 回归方程: $Y=272.28X-13.04, r=0.9999$ 。

2.2 检出限和精密度实验 对样品空白溶液连续进行 11 次荧光强度测定, 用 3 倍空白标准偏差除以标准曲线的斜率, 求出汞的检出限为 $0.015 \mu\text{g/L}$ 。取 $5.0 \mu\text{g/L}$ 汞标准溶液连续测定 11 次, 其变异系数为 3.5% 。

表 1 仪器工作参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
光电倍增管负高压(V)	270	原子化器高度(mm)	8
灯电流(mA)	30	载气流量(mL/min)	400
屏蔽气流量(mL/min)	800	读数时间(s)	7
延时时间(s)	0.5	—	—

注: — 为无内容。

2.3 回收率 在 3 份汞含量分别为 $0.532, 0.645, 1.229 \mu\text{g/L}$ 的样品中, 分别加入 $5.0 \mu\text{g/L}$ 汞标准溶液, 平行测定 4 次, 其平均值结果为 $5.372, 5.520, 6.389 \mu\text{g/L}$, 回收率分别为 $96.8\%, 97.5\%, 103.2\%$ 。

2.4 标准物质测定 用本法测定国家汞标准质控样 GSB250016-90(批号 202029), 其标准值为 $(20.4 \pm 1.6) \mu\text{g/L}$ 。平行测定 4 次, 其结果为 $20.59, 20.73, 20.67, 20.53 \mu\text{g/L}$, 4 次平均值为 $20.63 \mu\text{g/L}$, $|20.63 - 20.4| = 0.23 < 1.6$, 分析结果在标准证书给定的不确定范围内。

3 讨 论

3.1 样品前处理 本实验采用的是高压消解作为前处理, 其优点是试剂用量少, 消化时间短、方便。因其在密闭系统中完成消解过程, 可大大降低待测元素的损失, 回收率高, 所需仪器简单, 仅需压力消解罐和普通烤箱, 适用于批量消解。本实验采用硝酸 5 mL + 过氧化氢 7 mL 混合酸系统, 单独使用硝酸, 难以在短时间内消化完全。如果加大硝酸用量, 消解过程产生氮氧化物含量将会增多, 又容易在高压下引起酸气泄漏, 导致待测元素损失。加入过氧化氢, 不但可以抑制消解过程中氮氧化物的生成, 而且减少消化时间, 达到完全消解的目的。

3.2 仪器工作条件的影响和选择 (下转第 2160 页)

本中全部为阴性;76 例血清 HBV DNA 阳性者,乳汁标本中 40 例阳性,总阳性率为 52.6%。见表 1。

表 1 血清及其乳汁中 HBV DNA 的相关性

血清 HBV DNA 含量	血清例数	乳汁阳性例数	百分比(%)
$1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ U/mL	22	2	9.0
$1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^7$ U/mL	30	18	60.0
$1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^9$ U/mL	24	20	83.3

3 讨论

有研究报道如果乳汁中存在 HBV,当婴儿消化道任何一处有炎症或破损时,母乳中的 HBV 就可能侵入血液循环,引起感染 HBV^[2]。由于母乳是婴儿成长最理想的营养品,其中富含水、优质蛋白、不饱和脂肪酸、乳糖、矿物质及维生素。而且乳汁中还含有具有免疫功能的分泌型 IgA,少量 IgM 和 IgG、B 和 T 淋巴细胞、巨噬细胞及中性粒细胞,有益于婴儿生长发育。在发展中国家,母乳喂养婴儿常见疾病发病率和严重程度明显低于人工喂养婴儿,在无禁忌的情况下,母乳喂养最好。

本研究结果表明,血清中 HBV DNA 含量低于 10^5 U/mL 时,乳汁中存在 HBV 的概率仅为 9.0%,而血清中 HBV DNA 含量在 $10^5 \sim 10^7$ U/mL 时,乳汁中存在 HBV 的概率上升为 60.0%;血清中 HBV DNA 含量在 $10^7 \sim 10^9$ U/mL 时,乳汁中存在 HBV 的概率高达 83.3%。本研究结果还表明,HBV 携带产妇乳汁中 HBV DNA 阳性率随血清中 HBV DNA 含量的升高而增大,血清 HBV DNA 与乳汁中 HBV DNA 含量呈正相关。因此定量检测产妇血清、乳汁中 HBV DNA 来确定母婴 HBV 传播的风险性更为可靠^[3]。血清和乳汁中 HBV DNA 都是阴性的产妇可以放心实行母乳喂养;乳汁中 HBV DNA 阳性的产妇,不宜母乳喂养^[4];对于血清 HBV DNA 阳性,而乳汁中 HBV DNA 阴性的产妇,是否可以母乳喂养呢?张永亮^[5]曾对 66 例 HBV 感染产妇的初乳及满月乳中 HBV DNA 含量进行过测定,发现有部分产妇初乳阴性者,在满月乳检测

时会转为阳性。由于本研究检测的产妇乳汁标本为初乳,没有对满月乳进行检测,所以作者建议血清 HBV DNA 阳性、乳汁 HBV DNA 阴性的产妇应定期做乳汁 HBV DNA 检查,一旦发现乳汁 HBV DNA 阳性立即停止母乳喂养;婴儿口腔溃疡等原因造成消化道破损时暂停母乳喂养;产妇乳头破损时暂停母乳喂养^[6]。当然,对于乳汁中 HBV DNA 含量在多少水平以下,为安全哺乳的标准,还需要更多的研究。HBV 携带产妇血清、乳汁中 HBV DNA 定量联合检测,有助于提示 HBV 传染高风险产妇在临床医生指导下及时采取措施,阻断母婴垂直传播,减少婴儿 HBV 感染率,有助于临床医师为产妇母乳喂养的风险性作出评估,从而正确地指导母乳喂养。

参考文献

- [1] 马力,赵桂珍,梁争论. 孕妇血清、乳汁 HBV DNA 载量与母乳喂养安全性的研究[J]. 中国现代医学杂志,2006,16(17):2851-2855.
- [2] 田秀俊,刘玉英. 乙型肝炎病毒携带产妇血清及乳汁 HBV DNA 含量的检测分析及临床应用[J]. 实用医技杂志,2008,15(33):4753.
- [3] 王金侠,韩映雪. 乙型肝炎病毒 DNA 定量检测在乙型肝炎母婴传播中的应用价值[J]. 临床荟萃,2008,23(4):272.
- [4] 乐杰. 妇产科学[M]. 北京:人民卫生出版社,2008:145-149.
- [5] 张永亮. HBV 感染产妇血液、初乳、满月乳中 HBV DNA 载量分析[J]. 临床检验杂志,2009,27(5):392.
- [6] 刘霞. HBV 阳性产妇血清 HBV-DNA 载量与乳汁传染性的关系探讨[J]. 现代预防医学,2008,35(11):2040-2041.

(收稿日期:2012-04-26)

(上接第 2158 页)

3.2.1 负高压 在一定范围内,汞的荧光强度随负高压增大而增大,但同时背景强度也增大,因此,在满足分析灵敏度条件下,不宜选择过大的负高压,以免影响重现性,通过实验,本仪器负高压在 270 V 最佳。

3.2.2 灯电流选择 在一定范围内,灯电流增加,荧光强度增大,但过大的空心阴极灯电流会增大仪器噪声,降低灯的使用寿命,因此,在满足分析灵敏度条件下,尽量选小的灯电流,通过选择,本仪器灯电流为 30 mA 最佳。

3.2.3 载气流量与屏蔽气流量 载气流量对试剂的荧光信号有较大影响,载气过大,会降低灵敏度,过低则使形成的氢化物无法迅速进入到原子仪器中,且有记忆效应。屏蔽气对保持氩气焰稳定,防止荧光猝灭具有关键作用。综合考虑,本实验采用载流流量 400 mL/min,屏蔽气流量 800 mL/min。

3.3 实验条件选择

3.3.1 硼氢化钾浓度的影响 在原子荧光光谱中,硼氢化钾的量是一个重要的影响荧光强度的因素。浓度过高会引起液相与气相干扰,特别是对汞的荧光信号的影响较明显,浓度过低,还原能力弱,灵敏度低,通过实验,选择硼氢化钾的适宜浓度为 15 g/L。

3.3.2 酸和酸浓度的选择 酸的种类和浓度对样品中汞的测定有很大影响。通过实验发现,汞元素在硝酸中的荧光强度比在盐酸中的荧光强度低一些,故选择盐酸作介质。实验显示,当盐酸溶液浓度为 5%(v/v)时,荧光强度较强,灵敏度与稳定

性均好。所以,本实验酸的浓度选择为 5%(v/v)。

综上所述,本法采用高压消解-原子荧光光谱法测定食品中汞含量,灵敏度高,相关系数、精密度与回收率好,空白值及检出限低,其前处理所需仪器设备简单,价格低廉,易于在基层实验室使用,尤其适合大批量检测,具有很好的实用性。

参考文献

- [1] 曹丽军. 保健食品中汞的微波消化法检测[J]. 浙江预防医学,2002,14(10):80.
- [2] GB/T5009.17-2003. 食品卫生理化国家标准检验方法[S]. 北京:中国国家标准出版社,2004.
- [3] 周同惠,汪尔康,陆婉珍,等. 分析化学手册(第二册)[M]. 北京:化学工业出版社,1999:569-572.
- [4] 郭秀文,韩青,陈伟光. 氢化物发生原子荧光法在环境样品分析中的应用[J]. 职业与健康,2006,22(23):2073-2075.
- [5] 钟远波,潘心红,卢丽明,等. 密闭微波消解 HG-AFS 测定酱油中砷[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(11):2268-2269.
- [6] 李红其,田海燕,李明燕. 氢化物原子荧光光度法测定化妆品中微量汞[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(4):804-805.

(收稿日期:2012-05-03)