

湿法消解——原子荧光光谱法测定水产品中的汞

刘红¹,戴忠仁²,李莹¹,郭维士¹,徐连伟¹

(1. 哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心,黑龙江 哈尔滨 150070;2. 哈尔滨市农业科学院,黑龙江 哈尔滨 150070)

摘要:为探索出更科学、简捷的水产品中汞的测定方法,以硝酸-过氧化氢-高氯酸为消解体系,采用湿法消解——原子荧光光谱法测定水产品中的汞。选择仪器最佳工作条件,回归方程为: $IF = 1\,256.444\,9C - 3.8605$,相关系数 $r = 0.999\,27$;检出限为: $0.001\,8\,\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;线性范围为: $0 \sim 0.2\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$;回收率为: $91.4\% \sim 102.2\%$;相对标准偏差为: $0.39\% \sim 4.84\%$ 。该方法检测的样品,消解完全,试剂用量少,操作方便,检出限低,检测结果准确可靠。

关键词:湿法消解;原子荧光光谱法;水产品;汞

中图分类号:TS207.7

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2011)10-0097-02

汞是一种极毒的蓄积性重金属污染物,它在自然界以金属汞、无机汞和有机汞的形式存在^[1]。汞对蛋白有凝固作用^[2],汞离子侵入人体后可与蛋白-SH、红细胞-SH 结合成稳定的硫醇盐,抑制细胞表面的酶系统^[3],长期吸收和蓄积会引起神经中毒^[4],甚至是引起诱发性肺癌和呼吸道肿瘤^[5]。进入人体的汞主要经由人们摄食污染后的鱼类、贝类、谷物和稻米。研究表明:水体受汞污染后经食物链能产生惊人的富集作用,如天然水中汞含量为 $0.01\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,经食物链,大鱼体内汞含量可高达 $1 \sim 10\,\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,生物浓缩因素为 10 万~100 万倍。因此水产品中汞含量的测定意义重大^[6]。现就湿法消解水产品样品,利用原子荧光光谱法测定汞的方法进行试验研究,旨在探索出更科学和简捷的水产品中汞的测定法。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用水为去离子水,酸及试剂均为优级纯。

1.1.1 $0.5\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼氢化钾 称取 $0.25\,\text{g}$ 硼氢化钾溶于 $500\,\text{mL}$ 浓度为 $5\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中,混匀,现用现配; $0.1\,\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 汞标准储备溶液:中国计量科学研究院;汞标准工作液:逐级稀释汞标准储备液至 $100\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

1.1.2 主要仪器有 原子荧光分光光度计(PF6-2)(北京普析通用仪器有限责任公司)、汞高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院)、微机数显电热板(EG35 Aplus)(北京莱伯泰克仪器有限公司)。

1.1.3 玻璃器皿 经 30% 硝酸溶液浸泡 $24\,\text{h}$ 以上,再经蒸馏水冲洗 3 遍,去离子水清洗 2 遍,烘干备用。

1.2 样品处理

准确称取 $2.00\,\text{g}$ 试样于 $50\,\text{mL}$ 烧杯中,加硝酸 $10\,\text{mL}$ 、 30% 过氧化氢 $2\,\text{mL}$ 、高氯酸 $1\,\text{mL}$,烧杯上加盖表面皿,摇匀放置过夜。次日将烧杯置于电热板上($T \leq 140^\circ\text{C}$)加热,加热至烧杯中消解液剩 $5\,\text{mL}$ 左右时取下。冷却后,转入 $50\,\text{mL}$ 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀待测,同时做平行空白试验。

1.3 标准溶液配制

吸取 $100\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准工作液 $100\,\mu\text{L}$ 于 $50\,\text{mL}$ 容量瓶中,用水定容至刻度,配制成浓度为 $0.20\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 上机标准工作母液,混匀待测。在仪器标准曲线项设定 5 点 0 、 0.05 、 0.10 、 0.15 、 $0.20\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,利用仪器自动稀释功能,自动配置设定的标准曲线点。

1.4 仪器最佳工作条件

光电倍增管负高压 $270\,\text{V}$;灯电流主电流 $24\,\text{mA}$,辅灯电流 $0\,\text{mA}$;原子化器高度 $8\,\text{mm}$;载气流速 $300\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;屏蔽气流速 $600\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;原子化器温度 100°C ;测量方式为标准曲线法;读数方式为峰面积;延迟时间 $1\,\text{s}$,读数时间 $15\,\text{s}$;炉丝亮暗度等中;空白判别值为 2。

1.5 测定步骤

按 1.5 测定条件设定仪器有关参数,设置好样品的杯位数,开机预热 $30\,\text{min}$ 后,分别测定标准空白、标准溶液系列、样品空白、样品荧光强度,仪器自动绘制标准曲线的回归方程并计算出试样中汞的含量。

2 结果与分析

2.1 酸介质的选择及用量

试验中分别选择了盐酸、硫酸和硝酸作为酸

收稿日期:2011-05-16

第一作者简介:刘红(1978-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,农艺师,从事食品安全检测与分析。E-mail: liuhong578328@126.com。

介质,测量结果表明,用硝酸作为酸介质测量汞元素仪器灵敏度最高,所以选用硝酸作为反应的酸介质。试验又分别比较了2%、5%、10%浓度硝酸介质下,测量荧光强度变化情况,发现随着硝酸溶液浓度的增加,荧光强度先增加后减小,5%硝酸介质下荧光强度最高且仪器稳定性最好,故选5%硝酸作载流。

2.2 还原剂硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾在氢化物反应中是一种强还原剂,它既是氢化物反应中氢的来源,也是影响汞元素检测结果的重要因素。如果硼氢化钾浓度太大,会产生大量氢气稀释汞原子,导致重现性差,灵敏度降低且浪费试剂,试验结果表明汞元素荧光强度在低浓度(0.2~2.0 g·L⁻¹)硼氢化钾反应液中较高,仪器测量效果较好,故选浓度为0.5 g·L⁻¹的硼氢化钾作还原剂。

2.3 线性范围与检出限

在拟定条件下进行试验,按1.4配制标准溶液上机母液,按1.5和1.6方法测定,试验结果见表1,得出标准曲线方程为:IF=1 256.444 9C-3.860 5,相关系数r=0.999 27;根据仪器给定的检出限测定方法,以5%硝酸为载流,0.5 g·L⁻¹ KBH₄+5 g·L⁻¹ KOH为还原剂,对载流连续进行11次测定,算出方法线性范围为0~0.2 ng·mL⁻¹,检出限为0.001 8 μg·kg⁻¹。

表1 汞标准曲线结果

浓度 /ng·mL ⁻¹	0	0.05	0.10	0.15	0.20
汞 If 值	0	57.36	115.95	186.56	249.05

2.4 方法准确度

在鱼样品中加入不同量的汞标准工作液配成低、中、高3种浓度样品,每份样品连续测定6次,回收率为91.4%~102.2%(见表2)。

表2 回收率试验结果

样品	样品含量 /ng·mL ⁻¹	加标量 /ng·mL ⁻¹	加标测定值 /ng·mL ⁻¹	回收率 /%
鱼	0.25	0.10	0.32	91.4
		0.15	0.39	98.0
		0.20	0.46	102.2

2.5 方法应用

用该试验方法对虾、鳖、鱼、蟹4个水产品试样进行汞含量测定(见表3)。相对标准偏差为:0.4%~4.8%。说明在选定的仪器适宜工作条件下,此方法测定水产品中的汞快捷而准确。

表3 不同水产品试样中汞含量测定结果

种类	编号	测得 If 值		测得 If 值	RSD /%
		第一次	第二次		
虾	1	454.99	434.05	3.90	3.3
鳖	2	675.72	703.14	8.77	2.8
鱼	3	562.77	559.64	6.22	0.4
蟹	4	2857.01	3059.51	53.92	4.8

3 结论

试验结果表明,用湿法消解样品,以硝酸-过氧化氢-高氯酸为消解体系,用氢化物发生—原子荧光光谱法测定水产品中的汞,方法简捷方便,试剂用量少,样品消解完全,检测灵敏度高,结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 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的砷和汞[J].中国卫生检验,2005,15(9):45-47.
- [2] 张纪满,程良智.湿法消解——原子荧光法测定尿汞[J].中国卫生检验杂志,2006,16(7):877-878.
- [3] 朱霞萍,汪模辉,倪师军,等.固相微萃取——原子荧光测定鱼样品中痕量甲基汞[J].分析实验室,2006(9):49-52.
- [4] 吕国良.湿法消解——原子荧光光谱法同时测定食品中砷和汞[J].中国酿造,2008(9):118-120.
- [5] 许菲菲,刘亚丽,柴明青.氢化物原子荧光法测定化妆品中的汞[J].化学分析计量,2008,17(4):58-60.
- [6] 张永志.运用AFS-2202双道原子荧光光度计测定甲鱼中的汞[J].食品研究与开发,2003(3):104-106.

Determination of Hg in Aquatic Product by Atomic Fluorescence Spectrometry(AFS)Using Wet Digestion

LIU Hong¹, DAI Zhong-ren², LI Ying¹, GUO Wei-shi¹, XU Lian-wei¹

(1. Harbin Examination Center on Quality and Safety of Agricultural Products, Harbin, Heilongjiang 150070; 2. Harbin Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150070)

Abstract: In order to explore the more scientific, more simple method for the determination of Hg in aquatic products, the aquatic product was digested and treated with wet digestion for Hg determination by AFS, using H₂NO₃-H₂O₂-HClO₄ as digestion system. The measurement conditions were optimized and the regression equation was: IF = 1 256.444 9C - 3.860 5, the related coefficient was: r = 0.999 27; Detection limit was 0.001 8 μg·kg⁻¹; Linear range was 0~0.20 ng·mL⁻¹ Recovery was 91.4%~102.2%; Relative standard deviation was 0.4%~4.8%. The sample could be digested completely with few dosage of reagent, be easy operated, had low detect limit and the results were correct and reliable by using this method.

Key words: wet digestion; AFS; aquatic product; Hg