

原子荧光光谱法测定农药中砷和汞的方法研究

杜英秋

(黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:农药中的砷、汞是使农产品产生毒性的重要原因,为探究农药中砷和汞同时检测的方法,通过原子荧光光谱对农药中砷和汞进行测定,讨论了不同前处理方法对测定结果的影响,最终确定了王水消解样品-原子荧光光谱法同时测定砷和汞的方法,该方法对砷和汞的回收率分别为 90.1%~104.0%和 89.5%~96.2%,检出限为 0.14 和 0.003 1 ng·mL⁻¹,RSD 为 4.9%和 5.2%,当砷的质量浓度处于 0~100.0 ng·mL⁻¹,汞的质量浓度处于 0~2.0 ng·mL⁻¹时,标准曲线均能呈良好的线性关系,相关系数分别为 1.000 和 0.999 8,结果满意。

关键词:原子荧光光谱法;农药;砷;汞

中图分类号:X132

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2014)09-0089-05

汞是毒性极强的重金属元素,一经人体吸收就会在体内富集和转化,不会代谢排出或分解,已被定义为一种全球性环境污染物^[1-4];砷是目前发现的毒性仅次于汞、镉的污染元素,中毒后不仅引起人体肝肾功能和免疫系统损伤,还能引发癌症^[5-6]。农药在农产品生产中大量使用^[7-8],导致农产品中砷、汞的富集。原子荧光光谱法是检测砷和汞的最为常用的检测技术,研究结合原子荧光光谱法,讨论不同的前处理方法对农药中砷与汞测定的影响,最终确定了完整有效的农药中砷和汞同时检测的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

测定的农药分为水剂、乳油和可湿性粉剂 3 个种类(如灭草松水剂、草甘膦水剂、水胺硫磷乳油、啶虫脒乳油、三环唑可湿性粉剂和多菌灵可湿性粉剂等),共计 49 份样品。实验室用水均为超纯水,所用玻璃仪器用 20% HNO₃ 浸泡过夜后用去离子水清洗干净。

试验所用仪器与试剂有 AFS-9230 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),砷、汞高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院),MARS X 微波消解系统(CEM 公司);砷标准储备液 GBW08611、汞标准储备液 GBW08617(国家钢铁材料测试中心),硫脲(分析纯,北京益利精细化学试剂公司),氢氧化钾(优级纯,北京益利精细化学

试剂公司),硼氢化钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硝酸、盐酸、高氯酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

砷标准工作液(500 ng·mL⁻¹):用 10% HCl 将砷标准储备液逐级稀释为 500 ng·mL⁻¹;汞标准工作液(50 ng·mL⁻¹):用 10% HCl 将汞标准储备液逐级稀释为 50 ng·mL⁻¹;王水:1 份硝酸与 3 份盐酸混合;硫脲(50 g·L⁻¹):称取 5 g 硫脲用纯水溶解并定容至 100 mL,临用前现配;还原剂:2.50 g 氢氧化钾溶于水,向该溶液中加入 5.00 g 硼氢化钾,纯水定容至 500 mL;载流(3% HCl):为与纯水的体积比。

1.2 方法

1.2.1 前处理方法 方法 1:称取试样 0.3 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,缓慢加入 1 mL 过氧化氢,待反应过后,加入 7 mL 硝酸,拧好微波消解盖,放入微波消解系统中,按照设置的微波消解条件进行消解,消解完毕用纯水转移至 50 mL 容量瓶中,用于汞的测定。同时做回收率试验,向样品中加入 50 ng·mL⁻¹ 汞标准溶液 0.5 mL,前处理过程同样品一致。方法 2:将方法 1 消解完毕的试样置于 200℃ 的石墨消解仪中赶酸,剩余 1 mL 左右,用纯水转移至 25 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 硫脲,加入 2.5 mL 盐酸,纯水定容,用于砷、汞的同时测定。同时做回收率试验,向样品中加入砷、汞混合标准溶液 0.50 mL(砷:500 ng·mL⁻¹;汞:25 ng·mL⁻¹),前处理过程同样品一致。方法 3:称取试样 1.0 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 王水,盖上表面皿,在 250℃ 的电热板上煮沸 30 min,移开表面皿继续加热至烧杯内近干,逐滴加入盐酸,

收稿日期:2014-05-14

作者简介:杜英秋(1981-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,助理研究员,从事光谱分析研究。E-mail:497106393@qq.com。

赶净烧杯内剩余的硝酸,反复数次,直至滴加盐酸不再冒黄烟为止,纯水冲洗表面皿及烧杯内壁,转移至 50 mL 容量瓶内,加入 5.0 mL 硫脲,定容,静止,用于砷、汞的同时测定。回收率试验:向样品中加入砷、汞混合标准溶液 1.00 mL (砷:500 ng•mL⁻¹;汞:25 ng•mL⁻¹),前处理过程同样品一致。

水剂、乳油样品中都含有有机溶剂,加入硝酸或过氧化氢后都会剧烈反应,所以在进行样品前处理时,需要缓慢加入。各方法处理的样品均做双平行,并计算双平行样品的平均值。每个样品分别做两个添加回收的平行样,考察方法的回收率

情况。

1.2.2 标准曲线的配制 砷、汞混合标准曲线:准确移取砷标准工作液 5.00 mL、汞标准工作液 1.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 硫脲,用 3% HCl 定容,摇匀(对应砷的浓度为 100.0 ng•mL⁻¹、汞的浓度为 2.0 ng•mL⁻¹),通过仪器自动将此混合标准溶液依次稀释为砷 10.0、25.0、50.0、100.0 ng•mL⁻¹,汞 0.20、0.50、1.00、2.00 ng•mL⁻¹ 的标准曲线。

1.2.3 测定 将仪器预热 30 min 后进行曲线及样品的测定,仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of instrument

序号 No.	参数名称 Parameters	取值 Value	序号 No.	参数名称 Parameters	取值 Value
1	A 道元素	As	7	载气流量/mL•min ⁻¹	400
2	B 道元素	Hg	8	屏蔽气流量/mL•min ⁻¹	800
3	负高压/V	250	9	读数时间/s	9
4	原子化器高度/mm	8	10	延时时间/s	1
5	A 道灯电流/mA	50	11	测量方式	Std. Curve
6	B 道灯电流/mA	30	12	读数方式	Peak Area

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

方法 1 只可用于汞的测定,由于消解后的样品体系为硝酸体系,如果不赶酸,直接加入的硫脲会和硝酸发生反应生成白色沉淀,无法进行砷的测定;方法 2,经过低温赶酸后,尽量赶净硝酸,加入硫脲起到对砷的还原作用,可用于砷和汞的同时测定;方法 3,通过王水消解样品,再加入盐酸赶净硝酸,可用于砷和汞的同时测定。

由表 2、表 3 可知,方法 1 由于硝酸体系无法进行砷的测定,方法 2 样品测定结果平行不好,而且该方法在前处理过程中出现了干扰砷测定的因素,导致方法回收率出现超过 100% 的错误。对于砷的测定,只有方法 3 适合。对于汞的测定,3 个方法均具有较高的回收率,其中以方法 1 的回收率最好,其次为方法 3,方法 2 略差,但也满足回收率应处于 80%~120% 的合理范围内的要求。

表 2 不同方法对砷的测定结果及回收率的影响

Table 2 Effect of different methods on the results and recovery of arsenic

方法 Methods	农药种类 Variety of pesticide	原测定结果/ ng•mL ⁻¹ Original result	平均值/ ng•mL ⁻¹ Average	添加量/ ng•mL ⁻¹ Added	测得值/ ng•mL ⁻¹ Measured value	回收率/% Recovery
方法 1	水剂	/	/	/	/	/
Method 1		/	/	/	/	/
	乳油	/	/	/	/	/
		/	/	/	/	/

续表 2
Continuing Table 2

方法 Methods	农药种类 Variety of pesticide	原测定结果/ ng•mL ⁻¹ Original result	平均值/ ng•mL ⁻¹ Average	添加量/ ng•mL ⁻¹ Added	测得值/ ng•mL ⁻¹ Measured value	回收率/% Recovery
方法 2 Method 2	可湿性粉剂	/	/	/	/	/
		/	/	/	/	/
	水剂	12.975	17.459	10	41.921	244.6
		21.942		10	36.460	190.0
	乳油	7.862	9.053	10	29.390	203.4
		10.244		10	46.602	375.5
方法 3 Method 3	可湿性粉剂	47.862	54.053	10	67.390	133.4
		60.244		10	76.602	225.5
	水剂	0	0	10	9.386	93.9
		0		10	9.574	95.7
	乳油	0	0	10	9.015	90.1
		0		10	9.264	92.6
	可湿性粉剂	33.745	33.013	10	43.413	104.0
		32.281		10	42.373	93.6

表 3 不同方法对汞的测定结果及回收率的影响
Table 3 Effect of different methods on the results and recovery of mercury

方法 Methods	农药种类 Variety of pesticide	原测定结果/ ng•mL ⁻¹ Original result	平均值/ ng•mL ⁻¹ Average	添加量/ ng•mL ⁻¹ Added	测得值/ ng•mL ⁻¹ Measured value	回收率/% Recovery
方法 1 Method 1	水剂	0	0	0.5	0.5017	100.3
		0		0.5	0.4976	99.5
	乳油	0	0	0.5	0.5106	102.1
		0		0.5	0.4991	99.8
	可湿性粉剂	0.3246	0.330	0.5	0.8179	97.5
		0.3359		0.5	0.8066	95.3
方法 2 Method 2	水剂	0	0	0.5	0.4482	89.6
		0		0.5	0.4027	80.5
	乳油	0.0255	0.027	0.5	0.467	87.9
		0.0294		0.5	0.4913	92.8
	可湿性粉剂	0.287	0.296	0.5	0.8015	101.0
		0.306		0.5	0.7421	89.1
方法 3 Method 3	水剂	0	0	0.5	0.4619	92.4
		0		0.5	0.4812	96.2
	乳油	0	0	0.5	0.4758	95.2
		0		0.5	0.4476	89.5
	可湿性粉剂	0.3002	0.305	0.5	0.7549	90.0
		0.3101		0.5	0.7624	91.5

综合考虑,最终确定采用方法 3 为前处理方法,该方法砷、汞可以同时进行处理和测定,并具有良好的回收率。经方法 3 处理的乳油样品,在烧杯内壁会略粘有凝结油状物,但对结果无影响。

通过该方法对 49 份农药进行测定(见表 4),同一名称不同编号样品来自不同厂家,砷的结果范围为 0.002~22.48 mg·kg⁻¹,汞的结果范围为 0~0.057 mg·kg⁻¹。

表 4 49 种农药中砷和汞的测定结果分析

Table 4 Analysis on determination results of arsenic and mercury in pesticides

序号 No.	样品名称 Samples	砷/mg·kg ⁻¹ Arsenic	汞/mg·kg ⁻¹ Mercury	序号 No.	样品名称 Samples	砷/mg·kg ⁻¹ Arsenic	汞/mg·kg ⁻¹ Mercury
1	草甘膦水剂	0.230	0.002	26	氟氟草酯乳油	0.002	0
2	草甘膦水剂	22.48	0.034	27	毒死蜱乳油	0.015	0
3	灭草松水剂	0.193	0.002	28	25%咪鲜胺乳油	0.038	0
4	灭草松水剂	0.193	0.002	29	莎稗磷乳油	1.610	0.021
5	灭草松水剂	0.202	0.002	30	莎稗磷乳油	0.526	0
6	灭草松水剂	0.103	0.002	31	噁草酮乳油	0.049	0
7	40%三环唑悬浮剂	0.019	0.013	32	毒死蜱乳油	0.143	0
8	氟氟草酯水乳剂	0.009	0.009	33	苯噻酰草胺 50%可湿性粉剂	6.430	0.057
9	高氯·马拉松乳油	0.004	0.014	34	丙炔噁草酮 80%可湿性粉剂	0.099	0.023
10	水胺硫磷乳油	0.019	0.015	35	75%三环唑可湿性粉剂	0.492	0.018
11	丁硫·毒死蜱乳油	0.015	0.015	36	二氯喹磷酸可湿性粉剂	0.138	0.048
12	啶虫脒乳油	0.028	0.013	37	二氯喹磷酸可湿性粉剂	0.082	0.013
13	啶虫脒乳油	0.337	0.018	38	苄嘧·西草净可湿性粉剂	2.490	0.020
14	阿维·矿物油	0.004	0	39	苯噻酰草胺可湿性粉剂	4.230	0.008
15	氧乐果乳油	0.041	0.023	40	吡啶磺隆可湿性粉剂	4.570	0.010
16	稻瘟灵乳油	0.042	0.025	41	吡啶磺隆可湿性粉剂	6.720	0.012
17	丁草胺乳油	0.023	0.011	42	吡啶磺隆可湿性粉剂	11.58	0.008
18	丁草胺乳油	0.039	0.010	43	苄嘧·苯噻酰可湿性粉剂	2.870	0.007
19	丙草胺乳油	0.010	0.009	44	苄嘧·苯噻酰可湿性粉剂	0.208	0.007
20	丙草胺乳油	0.019	0.010	45	苄嘧·苯噻酰可湿性粉剂	1.050	0.011
21	丙草胺乳油	0.011	0.008	46	苄嘧·苯噻酰可湿性粉剂	3.150	0.022
22	丙草胺乳油	0.044	0.010	47	多菌灵可湿性粉剂	2.910	0.012
23	咪鲜胺乳油	0.137	0.008	48	多菌灵可湿性粉剂	0.987	0.024
24	噁草·丁草胺乳油	0.005	0.009	49	多菌灵可湿性粉剂	0.221	0.018
25	噁霉·稻瘟灵乳油	0.004	0.010				

2.2 测定方法的精密度检验

对同一样品进行 5 次平行样处理,测定结果及相对标准偏差见表 5。可知,5 个平行样结果的

相对标准偏差均小于 10%,结果稳定,平行样间重复性好,具有良好的精密度。

表 5 砷和汞的精密度检验

Table 5 The precision test of arsenic and mercury

元素 Elements	测得值/mg·kg ⁻¹ Results				平均值/mg·kg ⁻¹ Average		RSD/ %
砷 Arsenic	0.0819	0.0913	0.0906	0.0835	0.0883	0.0871	4.9
汞 Mercury	0.0106	0.0115	0.0101	0.0112	0.0113	0.0109	5.2

2.3 载流浓度的选择

处理后样品体系为盐酸,所以上机测定时也以盐酸为载流,由于仪器具有不允许使用过大浓度载流的特点,为保证砷和汞同时具有较高响应值,应选择 3% HCl 为载流(见表 6)。

表 6 载流的选择

Table 6 The choice of carrier

元素 Elements	HCl		
	1%	3%	5%
砷 Arsenic	696.54	1036.54	1042.68
汞 Mercury	84.88	387.73	326.42

2.4 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾作为还原剂,浓度过低,导致仪器灵敏度低,浓度过高,反应时产生的大量氢气会对砷化氢或汞蒸汽起到稀释作用,同样也导致灵敏度降低,考虑到仪器也不允许用过大的硼氢化钾浓度的特点,对不同浓度的硼氢化钾溶液(0.25%、0.50%、1.00%、1.25%、1.50%)进行比较(见图1)可知,在硼氢化钾浓度为1%时,荧光强度最高,为了砷和汞同时具有高灵敏度,应选择1%的硼氢化钾浓度为还原剂浓度。

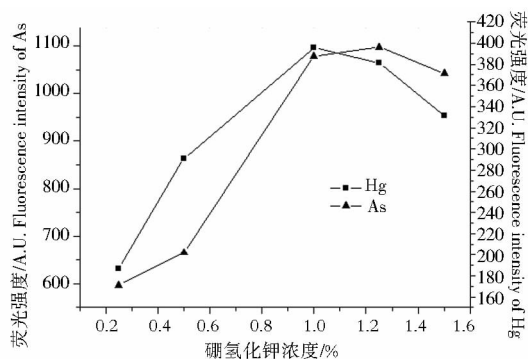


图1 硼氢化钾浓度对砷和汞荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of KBH₄ concentration on fluorescence intensity of As and Hg

2.5 砷、汞的线性范围和检出限

在0~100.0 ng·mL⁻¹范围内,砷标准曲线的回归方程为: $I=45.1546 \times C-13.8434$,相关系数为1.0000;在0~2.0 ng·mL⁻¹范围内,汞标准曲线的回归方程为: $I=797.4893 \times C-9.6825$,相关系数为0.9998,由此可知,砷、汞均具较大的线性范围和良好的线性。

根据IUPAC对检出限的规定,检出限 $D.L=KS/a$,式中,S为多次测定样品空白的标准偏差;a为方法灵敏度;K=3。对样品空白溶液进行11次荧光强度测定,最终确定砷、汞的检出限D.L分别为0.14和0.0031 ng·mL⁻¹。

Study on Determination of Arsenic and Mercury in Pesticides

DU Ying-qiu

(Primary Products Quality and Safety Institution of Heilongjiang Academy of Agriculture Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: Arsenic and mercury in pesticides are the important reasons for toxic of agricultural productions, in order to explore the determination methods for arsenic and mercury. Therefore, through the determination of arsenic and mercury in pesticides by atomic fluorescence spectrometry (AFS), the effect of different pretreatment methods on the results was discussed, a method was established ultimately based on aquafortis digestion samples and determined by AFS, recoveries of arsenic and mercury were 90.1%~104.0% and 89.5%~96.2%, detection limits were 0.14 and 0.0031 ng·mL⁻¹, relative standard deviations were 4.9% and 5.2%, standard curves showed good linear relationship with the correlation coefficient of 1.000 and 0.9998 when concentrations of arsenic was 0~100.0 ng·mL⁻¹ and mercury was 0~2.0 ng·mL⁻¹, results were satisfactory.

Key words: Atomic Fluorescence Spectrometry; pesticide; arsenic; mercury

3 结论与讨论

该研究建立了王水消解-原子荧光光谱测定农药中砷和汞的方法,详细讨论了不同前处理方法对水剂、乳油和可湿性粉剂类型农药中砷、汞测定结果的影响。过氧化氢-硝酸体系的微波消解法消解样品彻底,但具有局限性,只可以用于农药中汞的原子荧光光谱法测定;过氧化氢-硝酸体系微波消解样品,赶酸同时测定砷和汞的方法对砷、汞都无法准确测定;王水体系消解法可以用于农药中砷和汞的同时前处理并结合原子荧光光谱法进行同时测定,通过精密度试验验证了该方法具有良好的重复性,通过回收率试验验证了方法的准确性和可靠性,试验中优化了载流、硼氢化钾浓度等条件。该方法的建立,为农业生产中对农药进行砷、汞监测提供了技术上的支持,具有检出限低、操作简单、实用性强、准确快速的特点。

参考文献:

- [1] Lindqvist O. Mercury in the Swedish environment: Recent research on causes, consequences and corrective methods[M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1991: 1-261.
- [2] 张燕萍, 颜崇淮, 沈晓明. 环境中汞污染源、人体暴露途径及其检测方法[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 11-15.
- [3] 李成剑. 汞污染危害分析与防范措施探讨[J]. 长江大学学报: 自然科学版, 2010, 7(2): 151-152.
- [4] 冯新斌, 仇广乐, 王少锋, 等. 我国汞矿区人群的无机汞及甲基汞暴露途径与风险评估[J]. 地球化学, 2013, 42(3): 205-211.
- [5] 朱剑, 时南平, 王红娟, 等. 稻米中砷铅镉重金属元素含量及分析[J]. 粮油仓储科技通讯, 2009(1): 50-51.
- [6] 李萍. 污染源废水中砷的测定[J]. 环境科学导刊, 2012(6): 42-45.
- [7] 王琪. 农药使用存在问题及安全使用对策[J]. 吉林农业, 2012(5): 22-23.
- [8] 陈志强, 徐志, 冯信平, 等. 加工过程对农药残留的影响研究进展[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(8): 32-36.