

微波消解—原子荧光光谱法快速测定食品中汞和砷的方法研究

王铁良, 司敬沛, 贾 斌, 张 玲

(河南省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究中心, 河南 郑州 450002)

摘要: 建立了一种采用微波消解—一次样品前处理、原子荧光法依次快速测定食品中汞和砷的方法。通过条件优化, 该方法汞和砷的检出限分别为 $0.023 \mu\text{g/L}$ 、 $0.119 \mu\text{g/L}$; 试样测定精密度(RSD), 汞和砷分别为 6.2% 、 3.3% ; 加标回收率, 汞和砷分别在 $96.0\% \sim 105.0\%$ 、 $95.9\% \sim 102.5\%$ 。标准物质测定结果符合要求。该法简便、快速、灵敏, 能够满足食品的检测要求。

关键词: 微波消解; 原子荧光光谱法; 食品; 汞; 砷

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-3268(2010)02-0128-04

Rapid Determination of Mercury and Arsenic in Food by Atomic Fluorescence Spectrometry with Microwave Digestion

WANG Tie-liang, SI Jing-pei, JIA Bin, ZHANG Ling

(Research Center of Agricultural Quality Standards and Testing Techniques,
Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In the paper, a microwave digestion-atomic fluorescence spectrometer method for rapidly determining the mercury and arsenic in food was established. By optimizing the conditions (i.e. microwave digestion pre-treatment), the detection limits of mercury and arsenic were $0.023 \mu\text{g/L}$ and $0.119 \mu\text{g/L}$, respectively. The relative standard deviations of sample determination (RSD) of mercury and arsenic were 6.2% and 3.3% , respectively. The recovery rate of samples for mercury and arsenic were $96.0\% \sim 105.0\%$ and $95.9\% \sim 102.5\%$, respectively. The testing results with standard material met the requirements. This method was simple, rapid and sensitive, and could meet the testing requirements of food.

Key words: Microwave digestion; Atomic fluorescence spectrometry; Food; Mercury; Arsenic

汞和砷是食品中污染及危害较严重的有害元素, 主要来源于农药和“三废”对农业生态环境的污染。汞是具有蓄积作用的有害元素, 在人体内的缓慢积累会引起慢性中毒, 对人的神经系统、肾、肝脏都有严重损害; 砷会造成肝功能异常, 同时也具有一定的致癌作用。食品中汞的测定一般采用国家标准中提供的原子荧光法和冷原子吸收法^[1], 砷的测定一般采用国家标准中提供的原子荧光法和银盐比色

法^[2]。其中, 冷原子吸收法测定汞、银盐比色法测定砷属于经典的仪器分析方法, 都有检出限低、灵敏度低和精密度差的缺点, 而原子荧光法能够提高样品传输效率, 可以基本消除样品的基体效应, 能够提高测量的精密度和灵敏度, 其检出限也远高于冷原子吸收法和分光光度法, 既弥补了上述方法的不足, 节约时间, 提高工作效率, 又降低成本, 提高分析灵敏度。汞在室温时原子蒸气压很高(20°C 时约为

收稿日期: 2009-09-11

作者简介: 王铁良(1978-), 男, 河南柘城人, 助理研究员, 本科, 主要从事食品、环境安全监测方面的分析研究工作。

E-mail: wangtieliang999@sohu.com

0.16 Pa)^[3], 挥发性较强; 砷在高温时也具有一定的挥发性。密闭体系的微波消解方式具有节省试剂、减轻环境污染、提高消解效率的优点, 也能有效防止外界污染, 避免高温消解时的元素挥发损失, 特别适合于砷、汞等易挥发元素样品的消解^[4]。

虽然汞和砷都可以采用原子荧光光谱法检测, 但共价化合物(AsH_3)和汞原子蒸气的生成条件不相同, 生成过程的液相干扰、原子化过程气相干扰, 以及光通道间的光谱干扰难以控制、消除, 致使汞和砷同时检测的方法可操作性较差, 难以在分析实践中推广应用。本研究采用微波消解一次样品前处理, 利用原子荧光光谱法依次测定食品中汞和砷, 以期为广大分析工作者提供一种简便快捷的分析方法。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

AF-640 原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司), 汞和砷空心阴极灯(北京有色金属研究总院), ETHOS E 微波消解萃取系统(意大利 MILESTONE 公司), EH-35B 型电热板(北京 LabTech 公司)。

硝酸、氢氧化钾为优级纯, 其余化学试剂为分析纯。1.0%硼氢化钾溶液: 称取 10g 硼氢化钾, 以 2 g/L 的氢氧化钾溶解, 并定容至 1 000 mL。0.05%硼氢化钾稀释溶液: 量取 50 mL 1.0%硼氢化钾溶液, 以 2 g/L 的氢氧化钾溶液定容至 1 000 mL。硫脲、抗坏血酸混合还原剂: 分别称取 50g 硫脲和 50g 抗坏血酸, 于研钵中充分混匀、研细, 于阴凉、避光处密闭保存。汞、砷标准储备溶液: 均为 1 000 mg/L, 由国家标准物质研究中心提供。试验用水为超纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 试验条件 称取经粉碎处理的 0.3~0.5 g 干样或 2~5 g 鲜样于聚四氟乙烯消解罐中, 加入硝酸 6 mL, 过氧化氢 2 mL, 按要求装入微波消解控制系统, 开启梯度升温程序(表 1), 加热消解。完毕后, 放置冷却至室温, 开启消解罐, 放于电热板上, 180℃加热 1 h 左右, 消解液剩余约 0.5 mL 时取下, 此时溶液呈无色澄清或略带黄色, 如颜色棕黄甚至更深, 应考虑微波前多加硝酸 2~5 mL。冷却后, 转移至 25 mL 容量瓶中, 加入 1.25 mL 硝酸, 用水定容至刻度, 摇匀, 待测。同时做试剂空白试验。

1.2.2 混合标准溶液系列配制 将 1 000 mg/L 的

汞、砷标准储备溶液分别稀释为 50 μg/L、500 μg/L 的标准使用溶液。准备 50 mL 容量瓶 7 支, 依次准确加入汞标准使用溶液 0.0 10、0.0 20、0.0 50、1.00、1.50、2.00 mL, 再加入砷标准使用溶液 0.0 10、0.0 20、0.0 50、1.00、1.50、2.00 mL, 各相当于汞质量浓度为 0.0 10、0.0 20、0.0 50、1.00、1.50、2.00 μg/L, 各相当于砷质量浓度为 0.1 00、2.00、5.00、10.0、15.0、20.0 μg/L, 加入 2.5 mL 硝酸, 用水定容至刻度, 摇匀, 待测。

表 1 微波消解条件

步骤	时间/min	功率/W	温度/℃
1	2	250	150
2	6	250	180
3	5	400	200
4	5	600	210

1.2.3 汞的测定 设置仪器工作条件(表 2)。以 2.0%硝酸为载流, 硼氢化钾稀释溶液为还原剂, 测定汞标准溶液系列和样品消解溶液, 根据标准曲线计算汞含量。

1.2.4 砷的测定 将测定汞后的样品消解溶液倾倒入 1/3, 剩余约 15 mL, 用小钥匙小心加入硫脲、抗坏血酸混合还原剂 0.5 g, 充分摇匀, 直至溶液中还原剂完全溶解, 静置 30 min, 待测。

设置仪器工作条件(表 2)。以 2.0%硝酸为载流, 硼氢化钾溶液为还原剂, 测定砷标准溶液系列和样品消解溶液, 根据标准曲线计算总砷含量。

表 2 原子荧光仪器工作条件

仪器工作条件	汞参数	砷参数
光电倍增管负高压/V	250	270
灯电流/mA	35	60
分析信号	峰面积	峰面积
读数时间/s	17	14
延时时间/s	3	1
载气流量/(mL/min)	500	700
辅助气流量/(mL/min)	300	200
原子化器高度/mm	7	7
原子化器温度/℃	200	200
原子化方式	冷原子法	火焰法

2 结果与分析

2.1 原子荧光仪器工作条件的确定

光电倍增管负高压、灯电流与荧光强度有一定的正比关系, 同时也要兼顾光路背景干扰、灯的使用寿命以及测定灵敏度等因素。荧光强度也与载气流量有关, 若流量过小, 则目标组分的传输过程较不稳定; 若流量过大, 则对目标组分产生一定的稀释作用。增加辅助气一般是为了增强火焰的稳定性, 防止发生荧

光淬灭。在既保证氩氢焰的稳定性, 避免发生荧光猝灭, 又节省氩气的条件下, 确定仪器工作条件(表 2)。

2.2 微波消解条件和样品处理条件的确定

微波消解是一种密闭、高压、高效的消解方式, 保证了方法的准确性。同时, 密闭体系也有效避免了汞和砷的高温挥发损失, 微波消解条件见表 1。

2.3 溶液、载流酸介质及其酸度的确定

为了避免更多的试剂带来干扰和目标组分产生过程的稳定, 原子荧光法测定样品溶液时酸化和载流中的酸一般都选取同一种酸。在测定汞和砷使用同

一样品消解溶液的情况下, 绝大多数相关研究选择的都是盐酸介质^[8], 在测定汞时选择的多是硝酸介质^[1]。结果显示(表 3), 10%盐酸体系下的线性回归方程为: $IF=470.6c+138.7$, 相关系数: $r=0.9995$; 5%硝酸体系下的线性回归方程为: $IF=484.1c+95.5$, 相关系数: $r=0.9991$ 。5%~10%硝酸体系也可以得到较好的线性关系, 同时也与 10%盐酸体系拥有相似的灵敏度。考虑到硝酸具有一定的氧化性, 应选择尽量低的浓度。本试验选择的硝酸浓度为 5%, 载流硝酸浓度为 2%。

表 3 不同酸体系下的砷标准曲线

项目	砷质量浓度/($\mu\text{g/L}$)						
	0	1.00	2.00	5.00	10.0	15.0	20.0
10% 盐酸体系 <i>IF</i>	0.0	627.7	1159.3	2659.5	4680.8	7223.5	9564.2
5% 硝酸体系 <i>IF</i>	0.0	589.6	1023.8	2756.7	4729.0	7538.4	9689.2

2.4 硼氢化钾浓度的选择

试验结果表明, 氢化物(汞蒸气)发生过程的稳定性和分析灵敏度与硼氢化钾的浓度密切相关。浓度过高, 水解产生的氢气量过大, 减少了目标组分在原子化器中的停留时间, 降低了灵敏度, 而且重现性差; 浓度过低, 反应不完全, 且较缓慢, 氩氢焰也不稳定。一系列试验表明, 硼氢化钾浓度在测定汞时控制在 0.001%~0.08%, 测定砷时控制在 0.8%~1.5%可以得到比较稳定的荧光强度和信噪比。在测定砷时选取硼氢化钾溶液浓度为 1.0%, 测定汞时选取的是将 1.0%的硼氢化钾溶液用 2g/L 的氢氧化钾稀释 20 倍后得到的硼氢化钾稀释溶液, 即 0.02%。

2.5 共存离子干扰及预还原掩蔽剂 硫脲、抗坏血酸浓度的选择

原子荧光光谱法的主要特点就是生成的氢化物(汞蒸气)与基体分离, 有效减轻甚至消除基体的影响。实践证明, 为了确保溶液在线混合反应结果的稳定性和精密度, 砷测定前的预还原反应是十分必要的。目标组分产生过程的液相干扰可以通过加入掩蔽剂的方法消除。硫脲本身既有还原作用, 又对潜在的干扰离子如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等具有掩蔽效果^[9]。一定浓度的抗坏血酸, 能明显加快开始阶段的反应速度^[7], 并增强

混合还原剂的还原能力和稳定性。为了解决测定完汞后加入预还原掩蔽剂溶液会使溶液总体积无法量化的难题, 采取了直接加入固态的硫脲、抗坏血酸混合还原剂的措施。经过对质量浓度为 40.0μg/L 的砷标准溶液进行试验, 同时考虑一定的过量要求, 选取加入硫脲、抗坏血酸混合还原剂量为 0.5g。

2.6 工作曲线、方法检出限和精密度

对于汞标准系列在 0~2μg/L、砷标准系列在 0~20μg/L 的范围内, 经过多次测定, 其相关系数均不低于 0.998, 线性良好。对试剂空白溶液进行 21 次测定, 将 3 倍试剂空白值的标准偏差相对应的浓度视为本方法的最低检出限^[8], 计算得出汞和砷的检出限分别为 0.023μg/L 和 0.119μg/L。选取质量浓度约为检出限 50 倍的某样品溶液, 即汞溶液质量浓度为 1.1μg/L、砷溶液质量浓度为 6.0μg/L 进行连续 11 次测定, 计算得其相对标准偏差: 汞为 6.2%, 砷为 3.3%。

2.7 回收率和标准物质测定试验

本试验选取了 4 个食品样品, 进行了样品添加回收试验, 结果见表 4。汞的回收率在 96.0%~105.0%, 砷的回收率在 95.9%~102.5%, 表明本方法依次测定汞和砷的结果具有较高的准确度。

表 4 添加回收试验结果

样品	本底值/(μg/kg)		加标值/(μg/kg)		实测值/(μg/kg)		回收率/%	
	汞	砷	汞	砷	汞	砷	汞	砷
韭菜	16.2	54.5	20.0	60.0	35.8	116.0	98.0	102.5
鳊鱼	35.2	15.1	20.0	60.0	56.2	76.2	105.0	101.8
大米	55.2	153.0	40.0	150.0	93.6	296.9	96.0	95.9
信阳毛尖	5.60	68.4	40.0	150.0	46.1	218.6	101.2	100.1

为了进一步证明方法的可靠性,选取了 3 种标准物质进行测定,结果见表 5,测定值都在国标限值之内。

表 5 标准物质测定结果

标准物质编号及名称	标准示值/(mg/kg)		实际测定值/(mg/kg)	
	汞	砷	汞	砷
GBW 07605 茶叶	0.013*	0.28±0.04	0.016	0.25
GBW 08501 桃叶	0.046±0.012	0.34±0.06	0.056	0.33
GBW 08513 茶树叶	0.017*	0.180±0.049	0.015	0.205

注:带*数据表示该标准示值为参考值

3 结论

将原子荧光光谱法测定汞和砷 2 种元素的方法优化、融合成一种分析方法,建立了微波消解法一次样品前处理,依次测定食品中汞和砷的方法。与国标方法^[1,2]比较,样品的前处理次数减少一半,其依次测定汞和砷的流程设计,使该方法简便、快捷,而且可操作性较强,大大提高了检测效率,特别适合大批次样品分析,具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.17—2003 食品中总汞及有机汞的测定[S].北京:中国标准出版社,2004.

[2] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.

GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].北京:中国标准出版社,2004.

[3] 李安模,魏继中.原子吸收及原子荧光光谱分析[M].北京:科学出版社,2002:220-232.

[4] 周天泽,邹洪.原子光谱样品处理技术[M].北京:化学工业出版社,2006:106-108.

[5] 王纪阳,罗红辉,苏青云,等.双道原子荧光光谱法同时测定农产品中的砷和汞[J].光谱实验室,2005,22(5):1108-1110.

[6] 朱宇芳,张宗祥.电热板加热消解—氢化物原子荧光法测定鱼虾中总砷含量[J].现代农业科技,2008(2):181-182.

[7] 刘庆声,张萍,范志影,等.氢化物发生—原子荧光法测定饲料中的砷[J].现代科学仪器,2007(1):69-71.

[8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.1-2003,食品卫生检验方法 理化部分 总则[S].北京:中国标准出版社,2004.

本刊常用单位符号及换算

依据国家标准,本刊在刊发稿件中一律使用法定计量单位,为便于读者阅读,现将本刊常用单位符号及其换算方法介绍如下:

- 1 长度单位: km= 公里、千米 m= 米, cm= 厘米, mm= 毫米; 换算: 1 km=1 000m, 1 m= 100cm= 3 尺, 1 cm= 10 mm
- 2 质量单位: t= 吨或 1 000 kg, kg= 公斤、千克, g= 克, mg= 毫克; 换算: 1 t= 1 000kg, 1 kg= 1000 g, 1 g= 1 000mg, 500g= 1 市斤, 50g= 1 两
- 3 面积单位: m²= 平方米, hm²= 公顷, cm²= 平方厘米; 换算: 1 hm²= 10 000 m²= 15 亩, 1 亩= 667 m²
- 4 浓度单位: 1 mg/kg, mg/L 或 mg·kg⁻¹, mg·L⁻¹, μL·L⁻¹= 1×10⁻⁶= 1 ppm, 即百万分之一, 不用 ppm 和 1×10⁻⁶ 表示
- 5 时间单位: “年、天、小时、分钟、秒” 分别用“a, d, h, min, s” 表示

(本刊编辑部)