

微波消解氢化物原子荧光法测定已知浓度海鱼粉中总汞的含量

木康春*, 和丽毅, 杨晓忠, 桑云龙

(丽江市疾病预防控制中心, 丽江 674100)

摘要: **目的** 采用微波消解氢化物发生原子荧光法测定已知浓度海鱼粉中的汞含量。**方法** 采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解体系, 利用微波消解样品, 用沸水浴赶酸, 以 0.05% 硼氢化钾、1.5% 氢氧化钾为还原剂, 5% 硝酸溶液为载流, 在 20~30 °C 环境条件下用氢化物发生原子荧光法测定海鱼粉中的总汞。**结果** 方法的相关系数 $R=0.9999$, 检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.06 $\mu\text{g/L}$ 。在适合的环境条件下, 以微波消解氢化物原子荧光法测定海鱼粉中的汞, 测定结果的相对标准偏差为 1.3%~2.8%。**结论** 本方法简便、快速、灵敏度高、干扰少, 能够用于已知浓度海鱼粉中总汞的含量。

关键词: 微波消解; 氢化物原子荧光法; 海鱼粉; 总汞

Determination of known concentration of total mercury content in sea fish meal by microwave digestion and hydride atomic fluorescence spectrometry

MU Kang-Chun, HE Li-Yi, YANG Xiao-Zhong, SANG Yun-Long

(Lijiang Center for Disease Control and Prevention, Lijiang 674100, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of mercury in sea fish meal by microwave digestion and hydride atomic fluorescence spectrometry. **Methods** Microwave digestion samples were used with $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion system. Boiling water bath was used to cast acid. Under the condition of 20~30 °C, hydride atomic fluorescence spectrometry was used to detect total mercury in sea fish meal with 0.05% potassium borohydride, and 1.5% potassium hydroxide as reductant, 5% nitric acid solution for load flow. **Results** The correlation coefficient of the method was 0.9999, and the limit of detection was 0.02 $\mu\text{g/L}$, the limit of quantification was 0.06 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation of was determined Using microwave digestion and hydride atomic fluorescence spectrometry for determination of mercury in sea fish meal under appropriate environmental conditions, the relative standard deviations of the measurement results were 1.3%~2.8%. **Conclusion** This method is simple, rapid, sensitive and less disturbing, which can be used for the determination of total mercury content in sea fish meal.

KEY WORDS: microwave digestion; hydride atomic fluorescence spectrometry; sea fish meal; total mercury

1 引言

汞属于重金属高毒性元素, 有机汞、无机汞及其元素

均能够直接在动物体内蓄积, 对人的消化、神经、呼吸、生殖等系统造成毒害, 汞还具有遗传毒性, 对胎儿造成危害^[1-4]。汞危害已成为世界有名的公害之一^[5], 我国属于全

*通讯作者: 木康春, 主管技师, 主要研究方向为卫生检验理化检验。E-mail: 124162453@qq.com

*Corresponding author: MU Kang-Chun, Technician, Lijiang Center for Disease Control and Prevention, Lijiang 674100, China. E-mail: 124162453@qq.com

世界汞污染最严重国家之一。GB2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》明确规定汞是污染物限量元素之一^[6]。汞具有易挥发性,前处理过程中保证样品的完整性尤为重要^[7]。氢化物原子荧光法用起来的一种新的痕量元素分析技术^[8,9]。食品样品取样量一般不大于 0.5 g^[10]。国家标准也对食品中汞的限量作出了严格规定^[11]。采用微波消解氢化物发生原子荧光光度法测定汞,结果准确可靠,具有简便、快速、灵敏度高、干扰少等优点^[12]。分析过程中对环境污染少,有利分析人员健康,是一种较好的测定汞的分析方法^[13]。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

AFS-9561 原子荧光光度计(北京海光仪器公司);原子荧光用汞特种空心阴极灯(北京有色金属研究总院);ETHOSA 微波消解装置(意大利 Milstone 公司);HS-20500D 超声波清洗器(白山市玖久仪器仪表有限公司);DKB-450A 电热恒温水槽(金坛市杰瑞电器有限公司);所用的玻璃器皿、聚四氟乙烯消解罐为 40%硝酸浸泡 24 h 以上,纯水洗去酸,超纯水清洗待用。

硝酸、盐酸(优级纯,美国 J.T.Baker 公司);过氧化氢、硼氢化钾、氢氧化钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用去离子水;1 mg/mL 汞标准溶液(国家标准物质研究中心);10 μg/L 汞标准应用溶液;0.05%硼氢化钾+1.5%氢氧化钾溶液;5%硝酸为载流液。

2.2 试验方法

2.2.1 试验原理

海鱼粉经微波消解处理后,试样中汞溶出,用硼氢化钾将二价汞还原成原子态汞,由载气(氬气)将其带入原子化器,在特制空心阴极灯的照射下,基态汞原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光。在一定的浓度范围内,荧光强度与汞的含量成正比,与标准系列比较定量。

2.2.2 仪器条件

灯电流:15 mA,负高压 230 V,载气 400.0 mL/min,屏蔽气体 1000.0 mL/min。原子化器高度 8 mm,读数时间 9 s,测定方式标准加入法,延迟时间 3 s,读数方式峰面积,仪器预热 30 min。

2.2.3 样品处理

取 0.25 g 海鱼粉样于聚四氟乙烯消解罐中加 7.00 mL 硝酸加盖,浸泡过夜,待检测前加 1 mL 过氧化氢溶液,同时做空白,按表 1 消解程序进行样品处理,取出自然放冷,于沸水浴加热 10 min 或超声 2 min 赶酸,去除消解液中黄色烟雾,然后定容至 50 mL 容量瓶。

表 1 样品消解程序
Table 1 Digestion procedure of samples

步骤	升温时间(min)	控制温度(℃)	恒温时间(min)
1	5	140	5
2	5	160	10
3	5	190	15

2.2.4 汞标准曲线绘制

取 8 个 10 mL 容量瓶分别加入汞标准应用液 0.00、0.10、0.20、0.40、0.80、1.60、2.00、3.00、4.00 mL,用 5%硝酸溶液定容 10 mL。汞标准应用液浓度为 0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.60、2.00、3.00、4.00 μg/L。

3 结果与分析

3.1 微波消解条件与赶酸方法确定

海鱼粉中脂肪及蛋白质含量较高,采用硝酸过夜浸泡,后经硝酸-过氧化氢梯度微波消解可将样品消解完全。单用硝酸消化食品汞回收率低,用硝酸-过氧化氢消化样品回收率较好(见表 2),但由于过氧化氢易分解,需先用硝酸将海鱼粉预分解,再加入过氧化氢。由于汞易挥发,赶酸过程应严格控制赶酸温度,可采用沸水浴赶酸,或用超声波超声赶酸也可降低汞的损失^[14]。

表 2 不同氧化剂消化回收率
Table 2 Digestible rate of different oxidants

消化用氧化剂	真实值	测得值	回收率(%)
硝酸	0.330	0.298	90.3
硝酸-过氧化氢	0.330	0.324	98.1

3.2 介质的选择

过多的氯离子会与汞离子生成[HgCl₄]⁻的络合离子,严重影响样品中汞含量的测定和本方法的回收率,因此本方法中使用硝酸溶液作为载流。试验中发现,在载流浓度为 1%~10%范围内,荧光信号强度稳定(见表 3),本方法选用 5%的硝酸溶液作为载流。

3.3 硼氢化钾(KBH₄)溶液浓度的影响

Hg 离子的氧化还原电极电位较一般干扰元素高,在浓度较低的还原剂作用下即能被还原完全。而且由于汞并不生成氢化物,而只是被还原为气态汞,然后由载气带入原子化器进行原子化,过多的硼氢化钾产生的氢气反而会稀释汞的浓度。实验表明(表 4),测定汞时硼氢化钾溶液浓度在 0.01%~0.1%范围内,可以获得更高的灵敏度和稳定性。本文通过大量试验,采用 0.05%的硼氢化钾溶液可以得到满意的结果^[15]。

3.4 线性范围和检出限

在选定的仪器最佳工作条件下,测定并绘制标准曲

线, 在 0~4.0 μg/L 范围内线性关系良好(见表 5), 相关系数 $R=0.9999$, 线性方程 $Y=200.408X+0.483$ 。标准浓度过高汞有记忆效益, 会污染仪器管路。连续测定 11 次空白溶液标准偏差为 1.34, 以 3 倍 S/N 得到检出限为 0.02 μg/L, 以 10 倍 S/N 得到定量限为 0.06 μg/L。

3.5 测定环境温度影响

通过不同时间段、不同环境温度测定样品, 载液与还

原剂反应效果不一样, 通过实验可得环境温度在 20~30 ℃ 检测样品时得到荧光值较稳定(见表 6), 建议实验室加装恒温设施。

3.6 检测准确度及精密度

通过 2 批已知浓度海鱼粉(2016 年国家风评中心能力验证样品)总汞测定, 在上述条件下可以得到准确可靠的结果, 测定结果的相对标准偏差为 1.3%~2.8%, 见表 7。

表 3 不同浓度硝酸作载流空白荧光强度比较
Table 3 Fluorescence intensity comparison of current-carrying blank at different concentrations of nitric acid

硝酸 浓度	1%	2%	5%	10%
荧光信号 强度	148.23 144.362 141.286 140.298 169.12 176.296 159.024 155.265 192.855 194.137 190.179 192.37 257.13 269.123 259.183 271.13			
RSD(%)	2.49	5.81	0.86	2.65

表 4 硼氢化钾溶液浓度与荧光强度的灵敏度与稳定性比较
Table 4 Sensitivity and stability comparison of potassium borohydride solution concentration and fluorescence intensity

硝酸 浓度	0.01%	0.03%	0.05%	0.10%
荧光信号 强度	148.23 144.362 141.286 140.298 169.12 176.296 159.024 155.265 192.855 194.137 190.179 192.37 200.13 196.32 205.179 210.47			
RSD(%)	2.49	5.81	0.86	3.03

表 5 汞标准应用液荧光强度值
Table 5 Fluorescence intensity value of mercury standard application liquid

汞标准液浓度 (μg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.60	2.00	3.00	4.00
荧光强度值	192.285	211.600	231.813	272.347	352.978	513.902	601.120	788.889	994.427

表 6 不同环境温度荧光强度表
Table 6 Fluorescence intensity table at different ambient temperatures

温度(℃)	荧光强度				RSD(%)
10~20	300.159	311.135	278.15	318.17	5.79
20~30	398.929	395.244	402.613	398.929	0.75

表 7 方法的准确度及精密度($n=6$)
Table 7 Accuracy and precision of method ($n=6$)

序号	检测项目	真实值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	对标准偏差
样品 1	Hg	0.330±0.0371	0.325	0.324	2.8%
			0.318		
			0.310		
			0.328		
			0.330		
			0.335		
			0.610		
			0.617		
样品 2	Hg	0.620±0.00445	0.630	0.618	1.3%
			0.619		
			0.609		
			0.625		

4 结 论

本文采用微波消解氢化物发生原子荧光法测定已知浓度海鱼粉中的汞,以硝酸和过氧化氢为氧化剂经微波消解后赶酸,以5%硝酸溶液为载体,0.05%硼氢化钾、氢氧化钾为还原剂,在20~30℃环境条件下用氢化物原子荧光法测定汞,得到的结果准确可靠,具有简便、快速、灵敏度高、干扰少等优点。

参考文献

- [1] 游勇,鞠荣. 重金属对食品污染及其危害[J]. 环境污染及其防治, 2007(3): 34-36.
You Y, Ju R. Heavy metal pollution to food and its harm [J]. Environ Poll Prev Treat, 2007(3): 34-36.
- [2] 郑薇,金银龙. 汞的毒性效应及作用机制研究进展[J]. 卫生研究, 2006(5): 663-666.
Zheng W, Jin YL. Research progress on toxicity and mechanism of mercury [J]. Health Res, 2006(5): 663-666.
- [3] 万双秀,王俊东. 汞对人体的神经毒性及其危害[J]. 微量元素与健康研究, 2005(2): 45-48.
Wan SX, Wang JD. The neurotoxicity of mercury to human body and its harm [J]. Trace Elem Heal Res, 2005(2): 45-48.
- [4] 李露. 食品中汞污染的危害与检测[J]. 科学时代, 2015(7): 118-118.
Li L. Hazard and detection of mercury pollution in food [J]. Sci Age, 2015(7): 118-118.
- [5] 高鹤娟. 食品卫生检验方法(理化部分)注解[M]. 北京: 卫生部食品卫生监督检验所, 1987.
Gao HJ. Food hygiene examination method (physical and chemical part) comment [M]. Beijing: Food Hygiene Supervision and Inspection Institute of Ministry of Public Health, 1987.
- [6] GB 5009.17-2014 食品中总汞及有机汞的测定[S].
GB 5009.17-2014 Determination of total mercury and organic mercury in food[S].
- [7] 汤毅珊. 微波消解-原子荧光法测定中药中的汞砷[J]. 中药新药与临床药理, 1999, 11(3): 177-179.
Tang YS. Determination of mercury and arsenic in Chinese traditional medicine by microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry [J]. New Chin Med Clin Pharm, 1999, 11(3): 177-179.
- [8] Kingston HM. 分析化学中微波消解制样技术-原理与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
Kingston HM. In the chemical analysis of microwave digestion technology principle and application of [M]. Beijing: Higher Education Press, 1992.
- [9] 张建辉,石国荣,杨代明,等. 超声波提取-原子荧光法测定食品中无机砷及不确定度的评估[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 117-120.
Zhang JH, Shi GR, Yang DM, et al. Determination of inorganic arsenic in food by atomic fluorescence spectrometry and the uncertainty evaluation of ultrasonic extraction [J]. Food Mach, 2009, 25 (5): 117-120.
- [10] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
Wuhan University. Analytical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [11] GB2762-2017 食品中污染物限量[S].
GB2762-2017 Limit of contaminants in food [S].
- [12] 徐燕. 微波消解-氢化物原子荧光光度法测定食品中的汞和砷[J]. 预防医学论坛, 2008, 14(1): 47-48.
Xu Y. Determination of mercury and arsenic in foods by microwave digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Prev Med Forum, 2008, 14(1): 47-48.
- [13] 周少贤,庄志瑶,李红. 氢化物发生原子荧光法测定海产品中的砷和汞[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1): 32-35.
Zhou SX, Zhuang ZY, Li H. Atomic fluorescence of hydride occurs in the determination of arsenic and mercury in Marine products[J]. Sci Microel Guangdong, 2010, 17(1): 32-35.
- [14] 杨大进,李宁. 2014年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册[M]. 北京: 中国质检出版社, 中国标准出版社, 2014.
Yang DJ, Li N. National food contamination and harmful factors risk monitoring handbook. 2014 [M]. Beijing: China Standard Publishing House, China Quality Inspection Press, 2014.
- [15] GB 5009.17-2014 食品中总汞及有机汞的测定[S].
GB 5009.17-2014 Determination of total mercury and organic mercury in food [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介

木康春, 主管技师, 主要研究方向为卫生检验理化检验。
E-mail: 124162453@qq.com