

食品中汞的检验方法研究 ——原子荧光法

吴广臣, 刘峥颖, 夏立娅

(河北大学质量技术监督学院, 河北保定 071000)

摘要 采用原子荧光光谱法测定食品中的汞, 从氢氧化钠浓度、反应介质及酸度、硼氢化物的使用、干扰与消除等方面进行了探讨。并对四种食品进行了测定, 用标准物质进行了比对。检出限 $0.02\mu\text{g}/\text{kg}$, 样品回收率 $91.4\%\sim 104.8\%$, $\text{RSD} 2.5\%\sim 4.4\%$, 结果准确可靠, 可以推广使用。

关键词 硼氢化物, 酸度, 原子荧光光谱法, 汞

Abstract: Atomic fluorescence spectrometry (AFS) were used to determinate the amount of Hg in food. The effects of the concentration of NaOH, reaction medium and acidity, borohydride, some interferences and their avoidance were discussed. Four kinds of food were measured and the result was compared with those obtained with standard method. The detection limit is $0.02\mu\text{g}/\text{kg}$; the recovery is $91.4\%\sim 104.8\%$; the RSD is $2.5\%\sim 4.4\%$. So this method is accurate and could be applied.

Key words: borohydride; acidity; atomic fluorescence spectrometry (AFS); Hg

中图分类号: TS207.5 文献标识码: A
文章编号: 1002-0306(2006)08-0176-03

目前, 汞的测定分析方法^[1-7]主要有吸光光度法、原子光谱法、色谱法、质谱法及中子活化分析法等。本文采用原子荧光光谱法: 检出限 $0.02\mu\text{g}/\text{kg}$, 标准曲线最佳线性范围 $0\sim 60\mu\text{g}/\text{kg}$, 灵敏度高, 使用国产仪器, 便于推广使用。压力罐消解, 可以防止汞的挥发, 准确度较高。

1 实验原理

样品采用聚四氟乙烯压力消化罐, 在 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 作用下消解。在酸性条件下, 加入抗干扰剂, 汞与新生态的氢反应生成氢化物气体, 以惰性气体氙为载气, 将氢化物导入电热石英炉中, 汞的热原子吸收特定波长的激发光或热能后被激活。通过能量跃

迁在返回基态时放出荧光。其荧光强度与汞的含量成正比, 与标准系列比较, 采用双道原子荧光光谱仪测定样品中汞的含量。

2 材料与方法

2.1 材料与设备

去离子水或同等纯度的水 将一次蒸馏水经离子交换净水器净水, 储存于聚乙烯瓶中, 实验所用到的水均是此水; 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g}/\text{mL}$) 高氯酸(70%~72%) 盐酸($\rho_{20}=1.18\text{g}/\text{mL}$) 氨水($\rho_{20}=0.88\text{g}/\text{mL}$) 优级纯; 混合酸 将硝酸和高氯酸按 4:1 混合; 硫脲-抗坏血酸混合液 称取 10g 硫脲, 加水约 80mL 溶解后, 再加入 10g 抗坏血酸并稀释到 100mL; 碱性硼氢化钠溶液 称取 0.5g 氢氧化钠(分析纯), 用少许水溶解后加入 2.5g 硼氢化钠, 溶解后稀释至 100mL; 盐酸(3%) 量取 36mL 盐酸($\rho_{20}=1.18\text{g}/\text{mL}$) 加水至 500 mL; 重铬酸钾硝酸溶液 称取 0.5g 重铬酸钾(分析纯), 加入 10mL 水溶解后, 再加入 50mL 硝酸, 用水稀释至 1000mL; 汞标准溶液 取 10.0mL 汞储备液($0.1\text{mg}/\text{mL}$, 由国家标准物质研究中心提供)于 100mL 容量瓶中, 用重铬酸钾硝酸溶液稀释至刻度, 此溶液每毫升含汞 $10.0\mu\text{g}$; 移取 10.0mL 汞标准液置于 100mL 容量瓶中, 用重铬酸钾硝酸溶液稀释至刻度, 此溶液每毫升含汞 $1.00\mu\text{g}$ 。

双道原子荧光光度计, 聚四氟乙烯压力罐, 烘箱, 50mL 及 100mL 容量瓶, 漏斗。

2.2 实验步骤

2.2.1 样品预处理 准确称取约 0.5g 样品, 若含有乙醇等有机溶剂则先挥发除去, 不得干涸。加入 5mL 混合酸, 套上不锈钢外套, 加盖拧紧, 置于烘箱中升温至 $(95\pm 2)^\circ\text{C}$, 恒温 2h, 然后再升温到 $(135\pm 2)^\circ\text{C}$, 保持 3h, 冷却打开, 取出内筒, 若有沉淀则过滤除去, 加入 5mL 氨水、2mL 盐酸、10mL 硫脲抗坏血酸混合液,

收稿日期: 2005-11-14

作者简介: 吴广臣(1963-)男, 副教授, 硕士, 从事食品分析与检验工作。

放置 1h 后,加水定容至 50mL 测定,用同样方法制备试剂空白。

2.2.2 测定 选择测定仪器条件为元素:Hg,灯电流 20mA,负高压 240V,原子化温度 800℃,原子化器高度:13.5mm,载气(Ar)400mL/min,屏蔽气:1000mL/min,加还原剂时间:7s,读出时间:15s,延迟时间:1.0s,进样体积:0.5mL,读出方式:峰面积,测定方式:标准曲线法。移取 0.00、0.50、1.00、2.00mL 汞标准液于 100mL 容量瓶中,加入 5mL 混合酸、5mL 氨水、2mL 盐酸、10mL 硫脲抗坏血酸混合液制得混合汞标准溶液,按仪器规定的程序,分别设定混合标准、空白和样品溶液,绘制浓度-荧光强度曲线,计算样品含量。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化钠浓度的影响

配制碱性硼氢化钠溶液时加入氢氧化钠以提高其稳定性,但氢氧化钠加得太多会降低反应时的酸度,本文选择氢氧化钠的浓度为 5g/L。

3.2 氢化物反应介质及酸度的影响

不同的酸介质对汞的氢化物生成有较大影响。李有胜等推荐使用盐酸,我们研究发现,用硝酸和高氯酸(4:1)为介质,荧光强度有一酸度平台,其酸度范围在 5%左右,可改善测定的精密度(见图 1)。

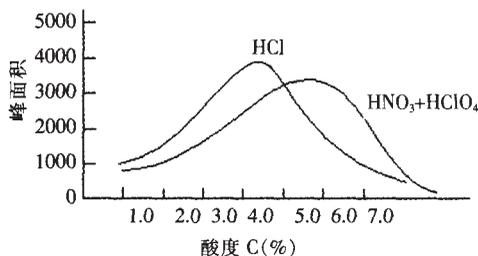


图 1 不同酸度下的峰面积变化

3.3 硼氢化物用量的影响

硼氢化物可用硼氢化钠或硼氢化钾,由于高氯酸钾盐难溶于水,易结晶堵塞反应室,故采用硼氢化钠。实验证明,硼氢化钠的用量对测定灵敏度有一定程度的影响,当用量少时,由于还原能力差,灵敏度低;当用量过多时,由于大量氢气产生稀释作用及液相干扰,灵敏度也低,硼氢化钠的适宜浓度为 25g/L。

3.4 干扰及其排除

Se、Te 的存在将会严重地干扰 Hg 检测,Au、Ag、Pt、Pd 也可导致一些干扰,可通过加入硫脲作为掩蔽剂而消除。其他元素在含量不高于 10 μ g/mL 时不会对 Hg 的测定造成影响。

4 检出限、回收率、精密度

4.1 检出限

用选定的最佳条件,对空白及标准溶液连续交替测定 26 次,按最低检测限 $DL=3\delta/K$ 计算,求得汞的最低检出量为 0.000016 μ g/mL。若称取 1g 样品测定,汞的最低检测浓度为 0.02 μ g/kg。

4.2 回收率

见表 1。

4.3 精密度

对 Hg 浓度为 0.360 μ g/g 的样品进行精密度的测定,六次测定汞的精密度(见表 2)。

4.4 标准物质的测定

本法测定了由国家标准物质研究中心提供的汞成分分析标准物质(GBW09303)的汞,六次测量结果见表 3。

5 结论

本文采用原子荧光光度计测定食品中微量汞,最低检出量 0.02 μ g/kg,样品回收率 91.4%~104.8%,RSD 小于 4.4%,结果准确可靠,可以推广使用。

表 1 样品加标液回收率

样品	本底值(μ g/kg)	加标量(μ g/kg)	测得值(μ g/kg)	回收率(%)
白酒 1	Hg 0.02	5.00 5.00	4.96 4.59	98.8 91.4
薯干白酒	Hg 0.25	5.00 5.00	5.27 5.10	100.4 97.1
白酒 3	Hg 0.018	5.00 5.00	5.08 4.99	101.2 99.3
矿泉水	Hg 0.001	5.00 5.00	5.05 5.24	101.0 104.8

表 2 精密度的测定

次数	1	2	3	4	5	6
测定值(μ g/g)	0.367	0.358	0.365	0.374	0.349	0.356
RSD(%)			2.5			

表 3 标准物质的测定

标准物质含量(μ g/g)	测定值(μ g/g)	平均值(μ g/g)	RSD(%)
Hg	Hg	Hg	Hg
1.57 \pm 0.12	1.62 1.69 1.50 1.53 1.48 1.51	1.56	4.4

(下转第 179 页)

表1 样品含量和回收率的测定结果

样品批号	样品中 α -硫辛酸含量 (g/100g)	标准加入量(g/100g)	加标后样品中 α -硫辛酸含量 (g/100g)	回收率(%)
20010402	19.39	1.0	20.10	98.58
	19.25	2.0	20.98	98.73
	19.33	3.0	22.19	99.37
平均加标回收率(%)			98.89	

为检测波长,基线稳定。

2.2 对照品及样品的色谱分离

在上述色谱条件下,对照品及样品 α -硫辛酸的分离图谱如图1、图2所示,其保留时间为5.05min。

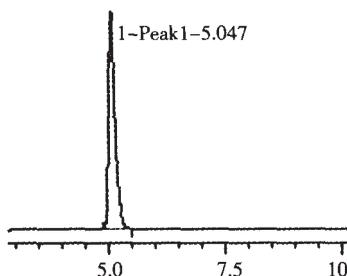


图1 对照品色谱图

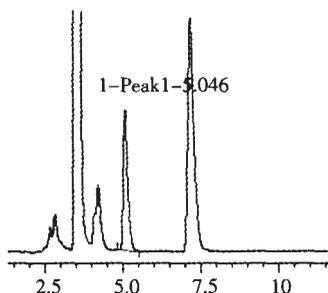


图2 样品色谱图

2.3 线性关系和检测限

用对照品贮备液配制成0.12、0.24、0.48、0.72、0.96mg/mL 5个系列浓度的标准溶液,在本方法所确定的实验条件下进行测定,并绘制标准曲线。在上述浓度范围内, α -硫辛酸浓度与峰面积具有良好的线性关系,其线性方程为: $Y=11.7700X-0.2608$ $r=0.9996$,最低检出浓度为0.09 μ g/mL。

2.4 溶液稳定性实验

对照品及样品溶液在放置0、0.5、2.0、5.0、12.0、24.0h后分别进样20 μ L,记录峰面积,结果峰面积的相对标准偏差为2.38%和2.69%,可见供试品溶液在(上接第177页)

参考文献:

- [1] 陈旭辉,王宏菊.化妆品中砷和汞的检验方法-检验检疫实用方法汇编[M].北京:国家质检总局,2003.253~256.
- [2] 韩云辉,孙兰成.包装纸中汞、砷、铅等8种元素的分析研究[J].中国烟草学报,2001,7(4):1~6.
- [3] 李咏梅.甲基汞的分离和测定[J].厦门科技,1998(3):19~20.
- [4] 齐文起,汪志国,孙宗光.关于As和Hg在环境中的形态及

放置24h后仍比较稳定。

2.5 精密度实验

将配制好的同一浓度对照品溶液在选定的色谱条件下重复进样12次,测得其峰面积的相对标准偏差为2.26%。

2.6 样品实际测定和回收率实验

在制作标准曲线相同条件下,将已经制备好的三个平行样品溶液注入色谱仪,采用保留时间定性,峰面积定量后,再用标准加入法添加三个浓度水平的 α -硫辛酸,测定样品中 α -硫辛酸的回收率,结果见表1。

2.7 结语

本测定方法操作简便、经济、结果稳定,可以快速准确地测定硫辛酸类保健食品中 α -硫辛酸的含量,能够用于该类产品的质量控制和监督检测。

参考文献:

- [1] 沙大年,范小兵,张迪,等.生物抗氧化剂 α -硫辛酸[J].中成药,1999,21(12):655~657.
- [2] Morkunaite S, Ksruglov AG, Teplova VV et al. Reactive oxygen species are involved in the stimulation of the mitochondrial permeability transition by dihydrolipoate [J]. Biochemical Pharmacology, 2003, 65: 43~49.
- [3] Navari-Izze F, Quartacci MF, Sgherri C. Lipoic acid: a unique antioxidant in the detoxification of activated oxygen species[J]. Plant Physiol Biochem, 2002, 40: 463~470.
- [4] 隋国良,董视虎.硫辛酸治疗糖尿病及糖尿病慢性并发症[J].山东医药,1999,39(6):13~14.
- [5] 黄涛,黄开勋. α -硫辛酸的生物医学功能[J].生命的化学,2004,24(1):58~60.
- [6] Trujillo M, Radi R. Peroxynitrite reaction with the reduced and the oxidized forms of lipoic acid: New insight into the reaction of peroxynitrite with thiols[J]. Arch Biochem Biophys, 2002, 397(1):91~98.
- [7] 检测分析[J].中国环境检测,2000,16(3):9~15.
- [5] 何滨,江桂斌.汞形态的前处理技术[J].分析测试学报,2002, 21(1):89~94.
- [6] GB/T5009.17-2003 食品中总汞的测定[M].北京:中国标准出版社,2004.131~142.
- [7] 李有胜.氢化物原子荧光法测定痕量铅[J].理化检验-化学分册,1992,28(1):11~15.