

密闭微波消解 - 冷原子荧光光谱法测定蔬菜中的痕量汞

马小宁 王东健

(农业部食品质量监督检验测试中心, 石河子 832000)

摘要 采用硝酸和过氧化氢体系, 密闭微波消解, 冷原子荧光光谱法测定蔬菜中的痕量汞, 选择 0.3 g/L 硼氢化钾溶液为还原剂, 硝酸溶液(1+99)为酸介质。测定结果表明汞浓度在 0~1 μg/L 范围线性良好, 相关系数大于 0.9990, 梅的加标回收率为 90.2%~99.6%, 测定结果的相对标准偏差均小于 4%, 检出限为 0.0058 μg/L。

关键词 密闭微波消解 冷原子荧光光谱法 蔬菜 梅

汞以各种化学形态排入环境, 污染空气、水质和土壤, 导致对食品的污染, 食品一旦被污染, 无论使用碾磨加工或用不同的烹调方法都难以消除。汞的毒性与汞的化学存在形式、汞化合物的吸收有很大的关系。有机汞农药进入土壤后逐渐被分解为长期存在的无机汞, 还能转化为甲基汞被植物再吸收。我国绿色食品标准规定蔬菜中含汞限量为 0.01 mg/kg 以下^[1-8]。GB/T5009.17-2003^[9] 中, 原子荧光光谱分析法其低浓度标准系列浓度为 1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 μg/L, 国标法中最大称样量为 5 g, 而定容体积为 25 mL 时, 要满足我国绿色食品汞标准限量要求, 响应浓度多在 0~1 μg/L 范围内, 而国标曲线最低点为 1 μg/L, 其曲线显然不尽合理。称样量大也给样品消化带来许多不必要的麻烦, 需要预消化, 如冷消化过夜及难以消化等。为了寻找更准确、更灵敏的测定方法, 把标准系列浓度降低在 1 μg/L 以内, 笔者研究了密闭微波消解 - 冷原子荧光光谱法测定蔬菜中痕量汞的方法, 标准样品测定和加标回收试验表明, 该法具有较高的灵敏度和准确度, 且方法简便、快速, 尤其适用于低含量样品的快速检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

双道原子荧光光度计: AFS-930 型, 北京吉天仪器有限公司;

汞空心阴极灯: 北京有色金属研究总院;

微波消解仪: MARS XPRESS, 美国 CEM 公司;

汞标准储备溶液: 1 000 mg/L。国家标准物质研究中心;

硝酸、盐酸、30% 过氧化氢: 优级纯;

硼氢化钾: 分析纯;

氩气: 纯度不小于 99.99%;

载流液: HNO₃ 溶液(1+99);

硼氢化钾溶液: 0.3 g/L (含 2 g/L KOH), 用时现配;

杨树叶标准物质: 编号 GBW 07604(GSV-3), 标准值为 (0.026 ± 0.003) mg/kg。地矿部物化探研究所;

实验用水为二级去离子水。

1.2 仪器工作条件

元素灯: 梅空心阴极灯; 光电倍增管负高压: 285 V; 灯电流: 15 mA; 原子化器高度: 10 mm; 载气: 氩气, 流量为 500 mL/min; 屏蔽气: 氩气, 流量为 800 mL/min。

1.3 样品处理

根据水分含量不同, 称取 0.5000~1.0000 g 蔬菜样于消解罐中, 加入 3 mL 硝酸、1.5 mL 过氧化氢, 盖好内外盖, 将消解罐均匀地摆放于消解盘中, 然后放入微波消解系统中。按照微波消解仪推荐条件进行消解, 见表 1。消解完毕, 沸水浴加热赶酸, 冷却至室温后, 转移至 25 mL 容量瓶, 定容。

表 1 微波消解条件

阶段	功率/W	升温和时间/min	温度/°C	保温时间/min
1	600	5	75	1
2	600	3	100	3
3	600	7	150	3
4	600	5	170	3
5	600	5	190	10

注: 功率的选择根据消解罐的个数来确定。

1.4 样品测定

测定系列标准溶液并进行线性回归, 测定样品溶液由标准曲线定量, 统计测量法测定检出限和相对标准偏差。读数方式: 峰面积; 样品空白计算方法: 浓度; 有效测量次数: 1; 重复次数: 1; 读数时间: 9 s; 延时时间: 2 s。采用自动进样方式, 并配有曲线

自动配置功能。仪器测定过程是对系统管道清洗、进样、氢化物发生反应、氢化物导入原子化器及检测

过程的自动控制过程。其注射程序列于表2、表3。测定同时做全程序空白试验和加标回收试验。

表2 标准曲线法顺序注射程序

步骤	时间/s	进样注射泵			多位阀位置	还原剂注射泵			蠕动泵转速/r·min⁻¹	读数	自动进样器	
		位置	动作	体积/mL		位置	动作	体积/mL			位置	落下
1	1.0	A	Fill	1.5	G	B	Fill	1.2	0	No	Carry	No
2	1.0	B	Fill	1.5	G	B	Fill	1.5	130	No	Carry	Yes
3	1.0	B	Inj	3.0	B	B	Inj	0	130	No	Carry	No
4	1.0	A	Fill	2.0	G	B	Inj	0	130	Yes	Carry	No
5	0.1	B	Fill	1.0	G	B	Inj	0.5	0	No	Carry	Yes
6	1.0	B	Fill	1.7	G	A	Inj	0	0	No	Auto	Yes
7	7.6	B	Inj	4.7	B	A	Inj	2.2	130	Yes	Carry	No

表3 统计测量法顺序注射程序

步骤	时间/s	进样注射泵			多位阀位置	还原剂注射泵			蠕动泵转速/r·min⁻¹	读数	自动进样器	
		位置	动作	体积/mL		位置	动作	体积/mL			位置	落下
1	1.0	A	Fill	2.5	G	B	Fill	1.2	130	No	Carry	No
2	0.1	B	Fill	1.2	G	B	Fill	1.5	0	No	Auto	Yes
3	1.0	B	Fill	1.2	G	B	Inj	0.5	0	No	Carry	Yes
4	7.6	B	Inj	4.7	B	A	Inj	2.2	130	Yes	Carry	No

2 结果与讨论

2.1 酸介质及酸度

分别选用盐酸、硝酸作介质,经试验证明盐酸和硝酸作为测定汞的酸介质均较好,荧光强度大致相当。考虑到样品用硝酸消解,为保证介质的统一性,本法选择硝酸溶液(1+99)作为酸介质。

2.2 硼氢化钾浓度

选择0.1、0.3、0.5、1、3、5、10、15、20 g/L的硼氢化钾溶液进行实验,结果表明,当硼氢化钾浓度为0.1~1 g/L时荧光强度最高,当硼氢化钾浓度为1~10 g/L时荧光强度较高且基本恒定不变,当硼氢化钾浓度大于20 g/L时,荧光强度有所下降。这是由于高浓度的硼氢化钾产生大量的氢,会稀释汞原子浓度,使荧光强度值降低,同时形成的氩氢焰会引起噪声干扰,继而在原子化器中产生气相干扰,从而影响到汞测定的灵敏度。因此用冷原子荧光法测汞时,硼氢化钾浓度宜采用0.1~1 g/L。本实验选用0.3 g/L硼氢化钾溶液。

2.3 标准工作曲线及线性范围

按实验方法测定,汞浓度在0~10 μg/L线性良好,相关系数>0.9990,考虑仪器的灵敏度及蔬菜样中汞的含量,本法选用0~1 μg/L为标准工作曲线范围。

将汞标准储备溶液用载流液逐级稀释成1.000 μg/L标准溶液,再用自动进样器自动稀释成0.000、0.100、0.300、0.500、0.800、1.000 μg/L系列标准工作溶液,用原子荧光光谱仪测定荧光强度 I_f ,并绘

制标准工作曲线。线性回归方程为 $I_f = 412.6582c - 2.1314$,相关系数 $r = 0.9994$ 。

2.4 检出限

在选定的条件下,对空白溶液连续11次所测定的荧光信号求得标准偏差为0.7928。根据标准偏差的3倍除以工作曲线的斜率,计算检出限为0.0058 μg/L。

2.5 精密度试验

分别对0.300、0.600、1.000 μg/L的汞标准工作溶液进行连续11次测定,荧光值列于表4。由表4可知,相对标准偏差均小于4%,说明该法具有较好的精密度。

表4 精密度试验结果

汞标准溶液浓度/μg·L⁻¹	荧光响应值						RSD/%					
0.300	122.46	124.65	126.21	122.84	119.07	124.37	122.53	118.34	117.72	118.48	116.56	3.27
0.600	244.42	245.23	247.75	246.46	248.57	245.59	243.56	242.12	245.03	244.86	241.89	2.08
1.000	411.68	411.26	410.82	409.56	411.23	410.19	409.64	409.22	410.46	411.38	410.60	0.82

2.6 加标回收试验

对实际蔬菜样品进行加标回收试验,样品测定结果及回收率计算结果列于表5。由表5可知,汞的加标回收率为90.2%~99.6%,说明密闭微波消解,硝酸体系足以使蔬菜样品完全消解,方法准确度较高。

表 5 样品测定及回收试验结果

样品	本底值/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%
茄子	7.51	5	12.10	94.5
花椰菜	6.24	5	11.08	97.4
菠菜	4.07	5	8.67	90.2
大白菜	8.53	5	13.21	96.2
黄瓜	5.70	5	10.68	99.6

2.7 标准参考物质测定结果

用本方法测定杨树叶标准物质, 测定结果为 0.025 mg/kg , 标准值为 $(0.026 \pm 0.003) \text{ mg/kg}$ 。

3 结语

采用密闭微波消解, 所用试剂少, 操作简便, 快

速, 待测元素损失小, 精密度、准确度高; 密闭微波防止酸雾泄漏, 减少环境污染。该法适用于蔬菜样品中低含量汞的快速检测。

参 考 文 献

- [1] NY/T 654 - 2002 绿色食品 白菜类蔬菜[S].
- [2] NY/T 655 - 2002 绿色食品 茄果类蔬菜[S].
- [3] NY/T 743 - 2003 绿色食品 绿叶类蔬菜[S].
- [4] NY/T 744 - 2003 绿色食品 葱蒜类蔬菜[S].
- [5] NY/T 745 - 2003 绿色食品 根菜类蔬菜[S].
- [6] NY/T 746 - 2003 绿色食品 甘蓝类蔬菜[S].
- [7] NY/T 747 - 2003 绿色食品 瓜类蔬菜[S].
- [8] NY/T 748 - 2003 绿色食品 豆类蔬菜[S].
- [9] GB/T5009.17 - 2003 食品中总汞和有机汞的测定[S].

DETERMINATION THE TRACE MERCURY IN VEGETABLES BY COLD - VAPOUR ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY WITH AIRTIGHT MICROWAVE DIGESTION

Ma Xiaoning, Wang Dongjian

(Supervision and Testing Center for Food Quality, Ministry of Agriculture, Shihezi 832000, China)

ABSTRACT Trace amount of mercury in vegetables was determined by cold - vapour atomic fluorescence spectrometry with airtight microwave digestion by $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. 0.3 g/L KBH_4 was used as reducing agent with $\text{HNO}_3(1+99)$ as acid medium. The liner range of Hg was $0-1 \mu\text{g/L}$ with the correlation coefficient of 0.9990. The recoveries were 90.2% - 99.6%, the RSD was less than 4% and the detection limit was $0.0058 \mu\text{g/L}$.

KEYWORDS airtight microwave digestion, cold - vapour atomic fluorescence spectrometry, vegetable, mercury

药品快速检测车 3 min 内测出假劣药

药品快速检测车配有近红外光谱仪、伽马薄层分析装置、生物显微镜、紫外光谱检测仪、笔记本电脑、数码相机、打印机等, 并备有化学药品、中成药、中药材快检手册, 以及试剂、试管等检测必需品。整辆车价值 80 余万元, 可对 1 000 多种中西药进行快速检测。对常用的 400 多种药品的定性检测, 最快只需 3 min 左右即能得出检测结果。

药品稽查人员发现可疑药品后, 不必再往返于省市药品检验部门, 药品检测车将成为基层和农村地区流动的“药品检验所”, 使稽查执法效率得到几倍甚至几十倍提高。(莉)

中科院微生物所 DNA 芯片分析平台投入使用

不久前, 中国科学院微生物所基因组联合中心 DNA 芯片分析平台正式投入使用。DNA 芯片技术是近十年来发展起来的一项进行基因组学研究的新技术, 主要应用于微生物比较基因组学, 人类癌症基因组学、人类基因组单体型图、动物基因组学、植物基因组学、疾病诊断和治疗、药物筛选、农作物优育优选、司法鉴定、食品卫生监督、环境检测等领域。其主要特点是可以对生物样品进行快速、高通量的比较基因组学研究, 是进行生物个体及群体基因组学研究必不可少的工具。此次微生物所构建的 DNA 芯片平台采用美国 NimbleGen 公司的先进技术, 配以 Genpix 400B 芯片扫描仪、MAUI 杂交炉等先进仪器设备。

为确定此平台所测试信息的准确性, 美国 NimbleGen 公司于 2007 年 3 月特派副总裁 Daniel Clutter 博士、资深研究员 Nathan Pofahl 博士来到微生物所协助进行猪链球菌基因组比较分析工作, 结果表明测试准确性完全达到了国际标准。

(英)

准确检测干胶含量仅需 6 s

测定胶乳中干胶含量, 对指导割胶生产, 制胶、胶乳收购, 橡胶事业的科研及经营管理都非常重要。但是, 在 20 世纪 70 年代以前, 我国测定天然胶乳干胶含量都统一采用标准法, 但是这种方法耗时(需要 8~12 h)、耗电、操作繁琐, 仅适用于测量小量样品, 随后又出现了比重法、光电法、红外测胶仪等十余种测干胶的仪器和方法, 但是这些方法误差较大。

李道庆率项目组成员研发的 DH925A 微波胶乳测试仪处于世界领先水平。目前, 检测一个胶乳样品仅需 6 s, 而且误差非常小, 最大误差为千分之五。其精确程度比过去的烘干法, 提高了 40 多倍。

DH925A 微波胶乳测试仪带来的经济效益也非常明显, 它广泛应用于胶厂、胶乳收购点, 极大地提高了劳动生产率, 减少了原材料的消耗并节省电力。据不完全统计, 近 3 年这台仪器的推广使用, 在橡胶产业累计产生的经济效益为 9.3 亿元。

(高)