

微波消解-冷原子吸收光谱法 测定食品中汞的讨论

杨娟芬^① 任飞 金婉芳 许迪明

(宁波出入境检验检疫局 浙江省宁波市马园路9号 315012)

摘要 采用微波消解技术处理食物样品、冷原子吸收光谱法测定样品中汞的含量,对样品前处理过程中氧化剂浸泡过程和氮氧化物处理进行讨论,确定了最佳实验方法。用确定的方法对各类样品进行检测,回收率达到94%—108%。

关键词 微波消解,冷原子吸收光谱法,汞。

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2008)02-0065-04

1 前言

食品安全是人民群众关心的一个话题。做好食品的检测工作是一项十分有意义的事情。

汞是一种对人体有害的元素。含汞食品样品的前处理方法主要有回流法、压力消解法、微波消解法。微波消解是将微波快速加热和启动化学反应的能力与密闭容器结合起来的一种前处理技术,是20世纪分析化学中的一个重大革命^[1,2]。其具有加热快、升温高、消耗酸溶剂少、空白值低,分析的准确度、精密度和回收率好等优点,对测定低含量汞来说,是一种好的前处理方法。

测定汞的方法有冷原子吸收光谱法、二硫腈比色法、原子荧光法等。冷原子吸收光谱法具有检出限低、检测线性范围宽、重现性好等优点,是测汞含量最常用的方法。

微波消解-冷原子吸收光谱法测定汞含量,有几个问题需要讨论。首先为保证消解过程的安全和样品测量的准确,微波消解的样品要在氧化剂中浸泡一段时间,浸泡过程需要通过实验优化。其次微波消解过程中产生的氮氧化物,对汞的测定有严重干扰。本文对上述两个问题进行了探讨,对微波消解中样品的浸泡过程和氮氧化物处理方法进行了比较,得出了最佳前处理方案。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Leeman HYDRAAA 汞冷原子吸收仪(美国,Leeman 公司);

Speed wave MWS-3 无接触红外测温微波压力消解系统(德国Berghof 公司),DAP30S 压力消解罐(德国Berghof 公司)。

所有器皿以10%硝酸浸泡过夜,再用去离子水冲洗干净。

汞标准储备液:1000mg/L,由国家标准物质研究中心提供,汞标准使用液由储备液依次逐级稀释配制而成,现用现配;

① 联系人,电话:(0574)87022865; E-mail: yangjuanf@yahoo.com

作者简介:杨娟芬(1965—),女,浙江省宁波市人,工程师,主要从事食品检验工作。

收稿日期:2007-07-23;接受日期:2007-09-12

硝酸, 优级纯;

盐酸, 优级纯;

过氧化氢(30%), 分析纯;

氯化亚锡(100g/L): 称取 25g 氯化亚锡(宜兴市第二化学试剂厂, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 98.0\%$), 溶于 50mL 浓盐酸中, 微热, 使溶液呈透明, 冷却后用去离子定容至 250mL, 现配现用;

分析过程中实验用水均为 MILLI-Q 纯化的去离子水(电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 仪器测定的条件

Leeman HYDRAAA 汞冷原子吸收仪操作条件: 载气流量 0.60L/min, 泵流速 5mL/min, 清洗时间 40s, 提升时间 18s, 积分时间 15s, 清洗液 10% HCl(优级纯), 氩气 $\geq 99.99\%$ 。

2.3 样品处理步骤

准确称取湿润样品 0.8g(干样 0.50g, 油类样品 0.25g)于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 7mL HNO_3 、1mL 30% H_2O_2 , 盖内盖, 拧紧外盖, 摇匀, 放置过夜, 第二天放气。微波消解仪中将上述样品消解。消解完毕, 待消解罐充分冷却后, 将样液分别转移至 50mL 烧杯中, 于电炉上加热至棕色烟冒净, 转入 25mL 比色管并定容, 混匀, 用于后续测定。同时做空白实验。

2.4 分析步骤

2.4.1 校准曲线的绘制

配制 0、4、0.8、0.12、0.16、0.0 $\mu\text{g/L}$ 汞标准系列溶液(0.05% K_2CrO_7 + 5% HNO_3 介质)。在最佳的仪器工作条件下, 用冷原子吸收光谱法测量其吸光度, 绘制校准曲线。

2.4.2 样品测定

在校准曲线的绘制同样的仪器条件下, 测定样品及空白试样的吸光度。从校准曲线上求得样品中汞的含量。

3 结果与讨论

3.1 浸泡过程讨论

为了安全使用微波消解仪, 防止微波加热过程中样品反应过于剧烈压破消解罐内盖, 样品加入氧化剂后应放置一段时间。参照国标 GB/T 5009.17-2003^[3]中压力消解的前处理方法, 采用硝酸体系和硝酸-过氧化氢混合体系对典型湿润样品(鱼肉、虾肉)约 0.8g; 典型干燥样品(大米、大豆蛋白、鱿鱼丝、茶叶、木薯干)约 0.5g, 典型含油样品(油类、鱼油胶囊)约 0.25g, 进行浸泡实验。实验现象如表 1 所示。

表 1 浸泡实验表

样品	所加试剂	现象
湿润样品	7mL 硝酸、1mL 过氧化氢	浸泡过程中产生小量气泡。约 3h 后, 大部分物质消解掉
	7mL 硝酸	浸泡过程中基本不产生气泡。约 3h 后, 大部分物质消解掉
干燥样品	7mL 硝酸、1mL 过氧化氢	浸泡过程约 30min 后, 一些样品产生大量气泡, 会溢出容器, 可能造成损失。约 3h 后, 大部分物质消解掉, 气泡消散。
	7mL 硝酸	浸泡过程中基本不产生气泡。约 3h 后, 大部分物质消解掉
油类样品	7mL 硝酸、1mL 过氧化氢	浸泡过程中油类物质与过氧化氢反应产生小量气泡。约 4h 后, 只剩下少量油类物质。
	7mL 硝酸	浸泡过程中约 2h 以后, 一部分油类物质炭化, 无其他反应现象。

从表1 实验中可以看出,从浸泡效果来看,采用硝酸-过氧化氢较好,而硝酸体系不能将油类物质消解。

样品浸泡过夜,必须在密封环境中进行,敞开环境下汞容易挥发。经一夜的氧化剂浸泡,样品经过反应以后,产生氮氧化物、二氧化碳等,为了在减小微波消解过程中消解罐的压力,本文试验了在微波消解前进行放气(即将微波消解罐外盖拧松,自然放气后拧紧),并将其与消解前不放气的过程进行了对比。

根据上述论述,以油为检测样品,进行7次平行实验。表2是密封和敞开浸泡实验对比表。

从表2 实验中可以看出,敞口体系下,汞是更容易挥发,回收率较低。同时有放气过程和没有放气过程回收率相差不多,故在微波消解前建议放气以提高实验的安全性。

3.2 氮氧化物的处理

测汞的消化液中往往会存在氮氧化物,氮氧化物的存在严重干扰汞的测定。氮氧化物的氧化作用和对光谱的分子吸收使测定结果产生误差。微波消解很容易产生氮氧化物。氮氧化物的处理方法主要有三种:自然冷却^[4]、加入高锰酸钾^[5]和直接加热^[6]。对上述3种方法,本文进行了相关的实验,实验平行进行7次,表3是3种前处理方法的实验对比:

表3 氮氧化物处理的实验对比

处理方式	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
自然冷却	4	2.0—157.3	62.0
加入高锰酸钾	4	91.0—109.3	6.6
直接加热	4	94.0—107.5	4.9

从表3中可以看出,采用自然冷却的方法,回收率和精密度都较差。从实验的过程也可以看出,自然冷却的方法并没有真正除去氮氧化物。采用加入高锰酸钾和直接加热的方法,其回收率和精密度相差不多。但是加入高锰酸钾的方法其有试剂用量大(需要加5—6mL的高锰酸钾),且每个样品加入的高锰酸钾量都不同(因为每种样品消解后产生的氮氧化物的量不同),导致空白难以确定。

从上述实验现象中可以看出,在电炉中用强热加热,可以较好的去除氮氧化物干扰,同时该方法具有简便、快速、干扰小的有点,方法回收率和实验标准偏差均满足要求,取得较满意的效果。

4 结论

本文对微波消解-冷原子吸收光谱法测定汞含量过程中样品前处理的两个问题(浸泡过程和氮氧化物处理)进行了讨论,并提出了相应的解决方法。实验结果表明,上述实验方法可行,实验结果令人满意。

参考文献

- [1] 刘天才. 试谈微波技术在分析测试中的应用[J]. 广石化科技, 2002, 3: 40—46.
- [2] 朱利中, 戚文彬. 微波消解技术在分析中的应用[J]. 冶金分析, 1995, 15(1): 25—33.
- [3] 中华人民共和国卫生部, 中华人民共和国标准化管理委员会. 食品中总汞及有机汞的测定[S]. GB/T 5009.17-2003. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] 林新花, 罗有雄. 样品处理方法对测定汞的影响[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(3): 57—60.
- [5] 王飞, 闰树峰, 王硕. 微波消解-冷原子吸收法定量测定人参中汞的研究[J]. 广东微量元素科学, 2001, 8(8): 49—53.
- [6] 吴怀, 蔡怡鹏. 微波消化-连续流动进样冷原子吸收法测定中成药中痕量汞. 光谱实验室, 1998, 15(4): 46—50.

Study on Determination of Total Mercury in Food by Microwave Digestion and Cold Vapor Generation-Atomic Absorption Spectrometry

YANG Juan-Fen REN Fei JIN Wan-Fang XU Di-Ming

(Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo, Zhejiang 315012, P. R. China)

Abstract Total mercury in food was determined by cold vapor generation-atomic absorption spectrometry with microwave digestion. The experimental conditions were optimized. The recovery is 94%—108%.

Key words Microwave Digestion, Cold Vapor Generation-Atomic Absorption Spectrometry, Total Mercury.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊1994—2003年每年第1期)、特别是其中第4—7项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如2—8个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2个月)。

来稿请用Word或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gps@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会在16小时(遇公休日顺延)内发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后5日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部