

相关系数 r 大于 0.9990。在本研究优化的条件下,测得仪器检出限为 $0.03\mu\text{g}/\text{L}$ 。线性范围宽达 10^4 ,有利于分析含量变化较大的试样。

3.9 精密度

用加标 $0.5\mu\text{g}/\text{g}$ 的面粉试样,在三个不同时间里

共测 8 份,求得相对标准偏差(RSD)为 3.5%,在 5%以内。

3.10 准确度

为验证方法在实际试样分析时是否准确可靠,进行了试样加标回收试验和标准参比物质的考核。

表 1 共存元素对汞测定的干扰情况

共存元素	浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	RIf ⁽¹⁾ %	共存元素	浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	RIf ⁽¹⁾ %
K	6.2×10^3	100	Cu	20	104
Na	1.9×10^4	104	Cu	30	89
Ca	4.9×10^3	101	Fe	20	108
Mg	2.5×10^3	103	Fe	30	113
V	1.1×10^3	101	Cr ³⁺	8	94
Zn	300	102	Cr ⁶⁺	4	101
Mn	330	93	As	4	102
Mo	60	105	Ge	2	98
Al	30	101	Sb	1	109
Sn	40	105	Bi	0.1	98
Ni	40	99	Bi	0.2	113
Cd	20	94	Ag	0.2	83
Se	0.4	91	Te	0.01	79

注:(1)RIf(相对荧光强度)是与不加干扰元素时的 If(定为 100%)比较的结果。

3.10.1 试样加标回收试验

不同种类食品加汞标准作回收试验,表 2 结果所示,回收率为 84.5%~114.6%,均符合分析要求。

表 2 方法回收率

试样	本底值	加标量	测得值	回收率 %
白菜	53.2	40	93.1	99.7
猪肉	15.8	50	63.3	95.0
鱼	480	200	649	84.5
面粉	7.1	50	64.4	114.6

3.10.2 标准参比物质测定

取 Oyster Tissue(SRM1566)1g 进行测定,测得汞含量为 $0.061\mu\text{g}/\text{g}$,标准值为 $0.057 \pm 0.015\mu\text{g}/\text{g}$,结果在标准值范围内。

可见,本方法灵敏度高、干扰少、准确度好,精密程度能达到分析要求,比现行测汞法更先进。

注:本方法经全国食品卫生标准委员会评审,上升为国家标准方法。

(本研究曾得到杨惠芬研究员的研究生陈青川的帮助。北京市卫生防疫站毛红、北京市进口食品卫生检验所阎军及四川省卫生防疫站强卫国防主任对本方法进行了验证,在此一并致谢。)

4 参考文献

- 1 索有瑞,隋一良,王丽梅.无火焰非色散原子荧光光谱法测定化探样品中的微量汞.光谱学与光谱分析,1985,17(2):36
- 2 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所.食物成分表.北京:人民卫生出版社,1991
- 3 中国预防医学科学院标准处编.食品卫生国家标准汇编.北京:中国标准出版社,1992

原子荧光光谱法测定食品中总汞的研究

黄流生¹ 杨惠芬 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)

摘要 为了研究测定食品中总汞的方法应用高压消解、原子荧光光谱分析技术, 该法简便、快速、灵敏、准确。检出限为 $0.03\mu\text{g/L}$; 校正曲线线性范围 $0\sim 60\mu\text{g/L}$; 回收率 $84.5\%\sim 114.6\%$; 相对标准偏差 3.5% ; 经标准参比物质考核, 准确性达到要求。

关键词 原子荧光光谱法 汞 食品分析

原子荧光光谱法分析技术是近年来发展的新技术, 高灵敏度、低检出限已在地矿部门应用证实,^[1]但在卫生检验领域尚未作过系统的研究, 本文从介质酸度、共存离子干扰和仪器最佳分析条件等几个方面进行了系统的探讨。

1 原理

试样经酸加热消解后, 在酸性介质中, 试样中汞被硼氢代钾(KBH_4)或硼氢化钠(NaBH_4)还原成原子态汞, 由载气(氩气)带入原子化器中, 在特制汞空心阴极灯照射下, 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, 其荧光强度与汞含量成正比。与标准系列比较定量。

2 材料与方 法

2.1 仪器

XDY—2A 型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。

烘箱。

高压消解罐(100mL 容量)。

2.2 试剂

所用试剂均为分析纯或优级纯, 以去离子水配制。

5g/L 硼氢化钾溶液 称取 5.0g 硼氢化钾, 溶于 1000mL 5.0g/L 的氢氧化钾溶液中。

汞标准储备液 精密称取 0.1354g 于干燥器干燥过的二氯化汞, 加硝酸 + 硫酸 + 水(1 + 1 + 8)混合酸溶液溶解后移入 100mL 容量瓶中, 并用混酸溶液稀释至刻度, 混匀, 此溶液每毫升含 1mg 汞。

汞标准使用液 1000mg/L 汞标准储备液以硝酸溶液(1 + 9)逐级稀释至 $500\mu\text{g/L}$, 储于冰箱。

2.3 试样的消解

称取干样(大米、面粉等)0.20~1.00g、鲜样(鱼、肉、蔬菜、水果等)1.00~5.00g 于高压消解罐中, 加硝酸 5mL, 混匀, 放置过夜, 再加 30% 过氧化氢 7mL, 密封。于 120°C 烘箱中加热 2 小时。定量转移至 25mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1 + 9)稀释至刻度, 混匀, 待测。

2.4 原子荧光的测定

仪器条件 光电倍增管负高压: 240V; 汞空心阴极灯电流: 30mA; 原子化器: 温度 300°C , 高度 8.0mm; 氩气流速: 载气 500mL/min, 屏蔽气 1000mL/min; 测量方式: 校正曲线法; 读数方式: 峰面积; 读数延迟时间: 1.0 秒; 读数时间: 10.0 秒; 硼氢化钾溶液加液时间: 8.0 秒; 标液或样液加液体积: 2mL。

标准系列溶液制备 分别吸取 $500\mu\text{g/L}$ 汞标准使用液 0.25、0.50、1.00、1.50、2.00mL 于 25mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1 + 9)稀释至刻度(相当于汞浓度 5.00、10.00、20.00、30.00、40.00 $\mu\text{g/L}$)。

设置好仪器条件后, 依次用标准系列溶液和试样消解液进样测定, 根据下式计算试样中汞含量:

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中: X: 试样中汞的含量, mg/kg(或 mg/L);

C: 试样消化液测定浓度, ng/mL;

C_0 : 试剂空白液测定浓度, ng/mL;

V: 试样消化液总体积, mL;

m: 试样质量(体积), g(mL)。

3 结果与讨论

3.1 介质及酸度

比较了六种介质对荧光强度的影响, 硝酸、盐酸、王水三种介质分别用水稀释成不同百分含量的溶液; 硝酸分别用 10% 高氯酸和 10% 硫酸稀释成不同百分

1 现为医科院药物研究所研究生

含量的溶液;过氧化氢用 10% 硝酸稀释成不同百分含量的溶液。共配成 6 种介质, 23 种不同百分含量的溶液, 分别测定荧光强度 (If)。为便于比较, 以 10% 硝酸介质的 If 值定为 1, 其它各溶液的 If 值与其比较折合成相对荧光强度 (RIf), 结果见图 1。由图 1 可知, 六种介质在 10% ~ 30% 之间, If 均较稳定。可见, 六种介质均可作测定介质, 考虑到试样消解所用酸的种类, 我们选 10% 硝酸作测定介质。

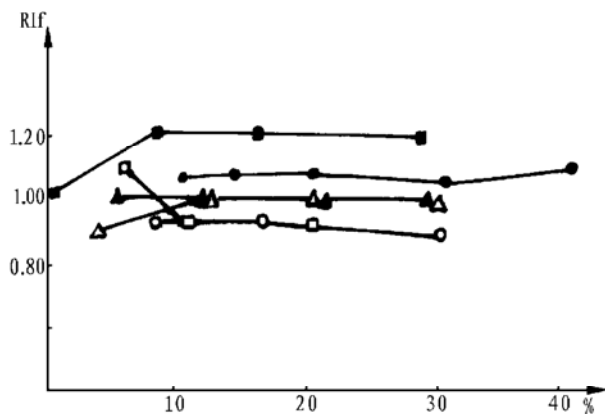


图 1 六种介质对荧光强度的影响

注: \triangle 硝酸 \circ 盐酸 \square 王水 \blacktriangle 硝酸(以 10% 高氯酸稀释)
 \bullet 硝酸(以 10% 硫酸稀释) RIf: 相对荧光强度
 \blacksquare 过氧化氢(以 10% 硝酸稀释)

3.2 光电倍增管(PMT)负高压

PMT 负高压是影响灵敏度的重要因素之一, PMT 负高压增大, If 急剧增大, 但 PMT 负高压过高, 稳定性受影响, 综合考虑选 240V 为宜。

3.3 灯电流

If 随灯电流增大而迅速增大, 在 25 ~ 30mA 处增至最大值(见图 2)。因此选灯电流为 30mA。

3.4 载气流量

载气流量越大, If 越小。实验中还发现, 载气流量太大和太小, 信号都不隐; 载气流量低于 400mL/min 时, 信号峰不完整, 拖尾严重。经试验选 500mL/min。

3.5 炉温

炉温对 If 的影响较大, 见图 3。不加炉温时, 灵敏度高, 但有记忆效应, 随着炉温升高, 灵敏度随之降低, 但试样测定的记忆效应明显减弱, 重现性更好。

为克服记忆效应, 提高准确性, 可加一定炉温, 经试验选 300℃。

3.6 还原剂浓度

硼氢化钾浓度为 5 ~ 10g/L 时, If 无明显变化。我们选 5g/L KBH_4 作还原剂。

3.7 共存元素干扰试验

各类食品中富含多种微量元素,^[2,3]探讨各种元素对本法的干扰, 是保证分析准确性的重要因素。本研究在 8 $\mu\text{g/L}$ 或 10 $\mu\text{g/L}$ 汞标准液中, 试验了 24 种离子对汞测定的干扰。发现在食品中含量较高的元素, 如 K、Na、Ca、Mg 等, 不影响汞的测定, 而 Te、Ag、Bi 等元素干扰较严重, 但在一般食品中含量极低, 达不到干扰浓度。结果见表 1。

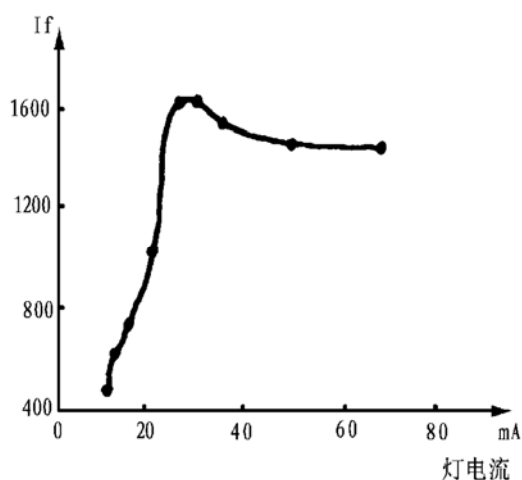


图 2 灯电流对荧光强度的影响

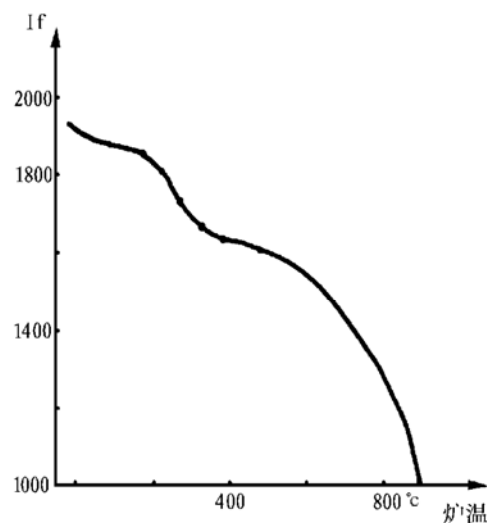


图 3 炉温对荧光强度的影响

3.8 校正曲线的线性范围及检出限

汞标准含量在 0 ~ 60.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 线性良好,