

## 微量酸微波消解 - 原子荧光光谱法同时测定食品中砷、汞

翟明霞 李自强 曹若明

(济南市疾病预防控制中心, 山东 济南 250013)

**摘要:**为建立同时测定食品中砷、汞微量酸微波消解 - 原子荧光光谱法,采用 1 ml 硝酸 + 0.5 ml 过氧化氢 + 6 ml 水的微波消解体系,用 0.5 g 抗坏血酸 + 1 g 硫脲为  $As^{5+}$  预还原剂,消解液无需赶酸,直接用原子荧光光谱仪同时测定。砷在 0 ~ 200 ng/ml、汞在 0 ~ 40 ng/ml 范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999 5。方法的检出限砷 0.12 ng/ml、汞 0.04 ng/ml。检测国家标准物质 CBW 08508 米粉、CBW 08513 茶叶,相对标准偏差砷 3.94%,汞 3.22%,平均回收率砷 96.1%;汞 93.6%。该方法试剂用量少,污染小,简便、快速、准确,能满足各类食品中砷、汞检测。

**关键词:**微波;光谱法;荧光;砷;汞

### Simultaneous Determination of Arsenic and Hydrargyrum in Foods with Microwave Oven and Atomic Fluorescence Spectrometer

ZHAI Ming-xia, LI Zi-qiang, CAO Ruo-ming

(Jinan Municipal Center of Disease Prevention and Control, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** The study was to develop an assay method to determine As and Hg in food sample that digested with small amount of acid in microwave oven and determined by atomic fluorescence spectrometer (AFs). The sample was digested with 1 ml  $HNO_3$ , 0.5 ml  $H_2O_2$  and 6 ml  $H_2O$ . After digestion, the sample was deoxidized with 0.5 g Vitamin C and 1 g sulfocarbamide and then determined by AFs without dispelling the acid. Linear ranges for As and Hg were 0 ~ 200 ng/ml and 0 ~ 40 ng/ml, respectively. The correlation coefficient for both was more than 0.999 5. Limits of detection were 0.12 ng/ml for As and 0.04 ng/ml for Hg. The method was tested with the national standard substance CBW 08508 rice flour and the CBW 08513 foliage of tea plant. The relative standard deviation of As was 3.94% and that of Hg was 3.22%. The average recoveries of As and Hg were 96.1% and 93.6% respectively. The method is simple, rapid, accurate and with little pollution. It is suitable for the determination of As and Hg in food samples.

**Key word:** Microwaves; Spectrometry, Fluorescence; Arsenic; Mercury

食品中砷、汞的检测,国家标准方法中必须分别采用不同的消解方法,即砷用湿法消化或干法灰化法,汞用微波消解<sup>[1,2]</sup>,过程复杂,费时费力,并且消解试剂用量大,易引入污染或高温时造成砷的损失,我们研究采用微量酸微波消解技术,再用高灵敏度的原子荧光光谱法,消解液无需赶酸,直接加入预还原剂将  $As^{5+}$  还原为  $As^{3+}$  后,用同一消解液同时测定砷、汞两种元素,方法简便快捷,结果满意。

### 1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 美国 CEM 公司 MARS5 微波消解仪,附带 XP-1500Plus 密封消解罐;北京瑞利分析仪器公司 AF-610A 原子荧光光谱仪附带砷、汞空心阴极灯。

标准溶液 砷、汞单元素溶液标准物质(1 000

$\mu g/ml$ ),购自国家标准物质研究中心,临时时分别以 4% (体积分数)硝酸逐级稀释至砷、汞标准使用溶液浓度分别为 1  $\mu g/ml$ 、100 ng/ml。

硝酸、过氧化氢均为保证试剂,硫脲、维生素 C 为分析纯。

硼氢化钾溶液 称取 15 g 硼氢化钾溶于 1 000 ml 2 g/L KOH 溶液中(测砷用),称取 5 g 硼氢化钾溶于 1 000 ml 2 g/L KOH 溶液中(测汞用)现用现配。

1.2 试样消解 准确称取 0.5 g 均匀试样,于消解罐中,加硝酸 1 ml,放置 10 min,再加过氧化氢 0.5 ml,放置 10 min,加水至 8 ml,装好消解装置,根据功率与消解罐数目的匹配关系选择功率:1 ~ 3 罐 300 W,4 ~ 6 罐 600 W,6 罐以上 1 200 W,采用温度爬坡形式,按表 1 条件消解。消解完毕后,无需赶酸,用水转移至 25 ml 比色管但不要定容,按相同程序消解试剂空白。

1.3 仪器分析条件 见表 2。

作者简介:翟明霞 女

1.4 分析步骤 取 25 ml 比色管 7 支,各加 4% (体积分数) 硝酸 10 ml,再依次准确加入 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的砷标准使用溶液 0、0.05、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 ml (各相当于砷浓度 0、2、8、20、40、80、200  $\text{ng}/\text{ml}$ ),100  $\text{ng}/\text{ml}$  的汞标准使用液 0、0.25、0.50、1.0、2.0、2.5 ml (各相当于汞浓度 0、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00  $\text{ng}/\text{ml}$ ),于标准及试样管中各加维生素 C 0.5 g,硫脲 1 g,混匀溶解后,标准管以 4% (体积分数) 硝酸定容至刻度,试样消解液以水定容至刻度。预还原 30 ~ 45 min 后,采用连续流动进样法,依据仪器分析条件,先进行汞的测定,后进行砷的测定。

表 1 试样消解条件

步骤	功率 (w)	爬坡时间 (min)	温度 ( )	压力 (psi)	保持时间 (min)
1	300 ~ 1 200	5	110	100	5
2	300 ~ 1 200	5	170	400	15

表 2 仪器分析条件

元素	负高压 (V)	灯电流 (mA)	载气流速 (ml/min)	原子化器高度 (cm)	原子化温度	进样体积 (ml)	延迟时间 (s)	读数时间 (s)
砷	270	70	700	7	室温	1	1	18
汞	240	40	600	7	低温	1	4	20

## 2 结果与讨论

2.1 消解温度与消解时间的选择 用 MARS5 微波消解仪,仪器既可根据所消解试样的数量及性质不同自动设置工作功率,又可对试样进行分步消解,随时观察消解罐中的温度及压力变化,使整个消解过程安全、直观,对油脂含量较低或不含油脂的食品采用表 1 消解条件能消解完全,对油脂含量高较难消解的食品可将表 1 中第 2 步的消解温度调高至不高于 180 ,保持时间延长至 20 ~ 25 min 即可。

2.2 消解用酸量的选择 传统的微波消解法硝酸

用量较大,一般都在 6 ~ 8 ml,消解过程中生成的氮氧化物等氧化性物质较多,必须赶酸脱硝后,方可加还原剂进行砷的预还原,否则无法进行砷的测定,而汞则无需赶酸脱硝,可将消解液直接上机测定。为简化操作步骤,同时进行砷、汞测定,并减少砷、汞污染或损失机会,我们探讨用 MARS5 微波消解仪按表 1 消解条件,逐渐降低硝酸的用量。发现当硝酸用量 1 ml、过氧化氢 0.5 ml 时,试样即可消解完全,在试样测定前无需赶酸,即可直接加还原剂进行砷的预还原,且还原彻底,同时测定试样中砷、汞,互不干扰,步骤大为简化,回收率理想。

2.3 还原剂的选择 因试样消解液不赶酸,还原剂加入量应相对较大。多次实验证明于消解液中依次加入 0.5 g 维生素 C,1 g 硫脲,作用 30 ~ 45 min,即可将  $\text{As}^{5+}$  完全还原为  $\text{As}^{3+}$ 。同时又不影响汞的测定,如冬天室温较低,可将作用时间延长至 1 h。

2.4 分析条件的选择 通常测汞常用载流为稀硝酸溶液,据文献报道测砷常用载流为 4% HCl (体积分数),而盐酸空白值较硝酸高<sup>[3]</sup>,实验证实 4%  $\text{HNO}_3$  (体积分数) 作为砷、汞标准使用液的稀释剂及测定载流,既能使消解液酸度与标准系列酸度尽量保持一致,并减小过渡金属对砷干扰<sup>[4]</sup>,又能兼顾砷、汞测定,只用一种载流。用 15 g/L  $\text{KBH}_4$  溶液作为  $\text{As}^{3+}$  形成气态氢化物的还原剂,5 g/L  $\text{KBH}_4$  溶液作为形成原子态汞的还原剂分别进行砷、汞测定,荧光值趋于最大且稳定。

2.5 方法的精密度与准确度 准确称取 0.5 g GBW 08508 (测汞),0.5 g GBW 08513 (测砷),各加 1 ml 硝酸,0.5 ml 过氧化氢,6 ml 水,按 1.2 消解,测定。6 次测定结果见表 3。

2.6 检出限与线性范围 在最佳条件下对消解空

表 3 精密度与准确度测定结果

标准物质编号	元素	标示值	测定值	$\bar{x} \pm s$	RSD (%)	平均回收率 (%)
GBW 08513	As	0.180 $\pm$ 0.049	0.163、0.171、0.169、0.181、0.180、0.173	0.173 $\pm$ 0.007	3.94	96.1
GBW 08508	Hg	0.038 $\pm$ 0.003	0.0349、0.0348、0.0367、0.0373、0.0350、0.0346	0.0356 $\pm$ 0.0011	3.22	93.6

白和标准交替测定 22 次,用 3 倍消解空白荧光值的标准偏差除以校正曲线斜率即方法的检出限,砷为 0.12  $\text{ng}/\text{ml}$ 、汞为 0.04  $\text{ng}/\text{ml}$ 。砷在 0 ~ 200  $\text{ng}/\text{ml}$ 、汞在 0 ~ 40  $\text{ng}/\text{ml}$  范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999 5。

## 参考文献

[1] GB/T 5009.11—2003. 食品卫生检验方法 理化部分(一)

[S]

[2] GB/T 5009.17—2003. 食品卫生检验方法 理化部分(一) [S]

[3] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌,等编. 水和废水检测方法指南(下册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社,1996. 21-22.

[4] 邓波,编. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社,2003. 48.

[收稿日期:2006-08-15]

中图分类号:R15;O657.31;O613.63;O614.243 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2006)06-0538-02