

氢化物发生—冷原子吸收法测定食品中的汞

闫 军 金雨琴 陈文平

(北京出入境检验检疫局 北京 100029)

摘 要 汞是有毒元素之一,如果食品中含汞超标对人体非常有害,造成疾病,有的甚至死亡,故对食品中 Hg 的测定十分重视,决不可以超标,以免对人体健康带来威胁。测定 Hg 的方法有很多,如专用测汞仪,化学法,原子荧光,冷原子吸收以及氢化物发生—冷原子吸收法等,比较各种方法,我们认为氢化物发生—冷原子吸收法较好,具有灵敏度高,精度好,方法简便,操作基本上自动化等优点。

关键词 食品 汞 氢化物发生—冷原子吸收法

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 TAS—986 原子吸收光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司)

WHG—102A2 型氢化物发生器(北京瀚时制作所)

纯水器,电阻率 $18.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ (韩国 HUMAN 公司制造,北京普析通用仪器公司中国总代理)

1.1.2 试剂:混酸 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 = 5 + 1 (\text{V/V})$

高锰酸钾 1% (W/V)

载流 1% HCl (V/V)

介质 4% H_2SO_4 (V/V)

参照物:大米中 Hg GBW—08508S, (购自国家标准物质中心)

1.2 实验步骤:

1.2.1 样品预处理

称取大米(广州来样)3g 左右(准确至 0.0001g)置于放有 3~4 粒玻璃珠的三角烧瓶中,加入混酸 10mL,过夜,次日置于电热板上缓缓加热(经常摇动一下三角瓶)。加热约 3h,驱除 NO_2 ,到瓶口冒 HClO_4 白烟,浓缩至 1~2mL 小体积,取下冷却。用 4% H_2SO_4 转移至 20mL 具塞试管中,加几滴 1% 的高锰酸钾

呈紫红色,用 4% H_2SO_4 稀至刻度,摇匀备用。

1.2.2 实验

标准储备 Hg 溶液的浓度不能小于 $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 用此溶液逐级稀释配制成含汞 $100\text{ng}/\text{mL}$ 的溶液,用此液配制 Hg 的标准系列。

于 6 支 25mL 容量瓶中分别加入 $100\text{ng}/\text{mL}$ 的 Hg 溶液 0.0、0.25、0.5、1.5、2.0、2.5mL,配制成 Hg 的标准系列,其浓度为 0.00、1.0、2.0、6.0、10.0 ng/mL 。用 4% H_2SO_4 稀释(滴几滴 1% 高锰酸钾)至刻度,使溶液呈粉紫色。工作曲线见图 1 相关系数 $r = 0.9997$

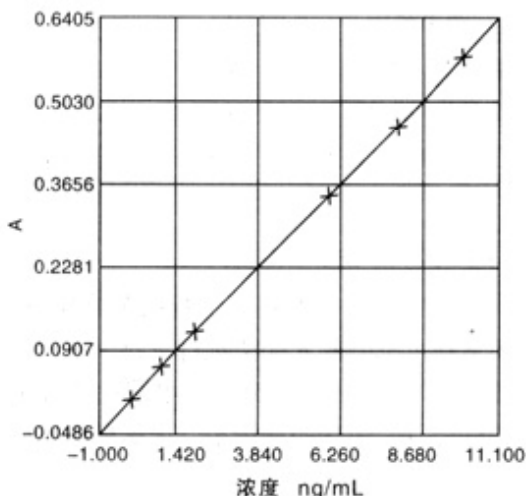


图1 工作曲线

1.2.3 测定条件:仪器测定条件见表1

表1 仪器条件

分析 波长	光谱 带宽	灯电流	负高压	测定 方式	积分 时间
253.7nm	0.4nm	3.0mA	235.5V	峰高	18.0s

氢化物发生条件见表2

表2 氢化物发生条件

载气(氙气)	载流	石英管	KBH_4 浓度
160mL/min	1% HCl	不加热	1.5% (含 0.5NaOH)

2 结果与讨论

2.1 样品预处理

大米及参照物在称量之前置于 80°C 烘箱内烘 3h 后,用玛瑙乳钵将米研碎成为粉末状,再称量。

2.2 采用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 = 5 + 1$ 混酸溶样

溶解样品时,切不可先加 HClO_4 ,但可以在样品中先加入 10ml $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 (4 + 1)$ 浸泡一夜,次日于电热板上低温加热,因温度高时 Hg 可能会损失一些

2.3 Hg 标液的配制

必须用高于 $100\mu\text{g/mL}$ 的高浓度 Hg 标液依次稀释配制,如果用 100ng/mL 的 Hg 配制时,溶液中 Hg 随时间的变化浓度将降低,这是由于汞的蒸发和器皿对汞的吸附所致。

2.4 加入少许高锰酸钾

为使 Hg 稳定,同时提高灵敏度,加入高锰酸钾的量视溶液颜色以微紫或粉紫为好。

2.4.1 空白值的控制用冷原子吸收法测汞时,有时会出现空白很高的现象,寻找空白高的原因可能有

1)来自试剂的污染开启后的试剂可能因室内空气的污染,从而空白偏高,故开瓶后的试剂应注意保存置于冰箱,时间长的只好报废。

2)优级纯的 HCl 、 HClO_4 、 HNO_3 等的空白低都很低,但都应事先进行空白试验,不合格

时应进行纯化处理,如用石英蒸馏器蒸馏等方法,对空白高的高锰酸钾(50g/L)溶液可加数粒草酸钠晶体煮沸 1h(煮沸过程中需补充水),用玻棉过滤除去汞。

2.5 测定条件对结果的影响:

2.5.1 测定温度对峰高的影响 当温度由 15°C 升至 40°C 时,测定峰高将增加一倍,故标准溶液和试样溶液必须控制在一致的温度条件下测试。

2.5.2 载气流量对结果的影响 本实验选择载气流量为 180—200ML,样品及标准工作曲线必须在相同的条件下测定。

2.5.3 酸度对结果的影响 当溶液的酸度由 0.5mol/L 增加至 1.5mol/L (H_2SO_4 溶液) 测定结果提高 $1/3$,故测定时应使样品与标准系列保持一致的酸度,至关重要。

2.5.4 测定汞时器皿对结果的影响 测定汞时的器皿,如烧杯,移液管,石英原子化器,氢化物的有关管路等均受到不同程度的污染,从而无法分析。器皿污染可用下述方法解决,玻璃器皿用前均应用酸性重铬酸钾溶液仔细冲洗,再用纯水洗净,不用时应将玻璃器皿(如发生瓶)充满纯水,新的器皿先用 HNO_3 洗涤,其次用高锰酸钾硫酸溶液(硫酸 50g/L 高锰酸钾溶液 = $4 + 1$)洗涤,最后用盐酸羟胺洗涤以除去氧化锰,再用纯水洗净。

2.6 结果计算

由工作曲线上查出浓度平行样品结果为 $0.64, 0.50\text{ng/mL}$

体积 $V = 25\text{mL}$

大米样品中 Hg 的含量 C_1, C_2 计算如下

$$C_1 = \frac{25\text{mL} \times 0.64\text{ng/mL} \times 10^{-6}}{3.2\text{g} \times 10^{-3}} = \frac{16 \times 10^{-3}}{3.2\text{g}} \\ = 0.005\text{mg/kg}$$

$$C_2 = \frac{25\text{mL} \times 0.5\text{ng/mL} \times 10^{-6}}{3.2\text{g} \times 10^{-3}} = 0.004\text{mg/kg}$$

式中:体积为 25mL 称样重为 3.2g,得出的浓度值分别为 $0.64, 0.50\text{ng/mL}$

参照物大米中汞(GBW—08508),证书值

为 $0.038\text{mg/kg} \pm 0.005$

$$C_{\text{参}} = \frac{10\text{mL} \times 3.6\text{ng/mL} \times 10^{-6}}{1.047\text{g} \times 10^{-3}} = 0.034\text{mg/kg}$$

平均 $C_{\text{米}} = 0.034 + 0.005 = 0.039\text{mg/kg}$,
与证书值相符。

2.7 小结

通过大米中 Hg 的试验,认为用氢化物

发生—冷原子吸收法有准确、灵敏度高、分析速度快、经济实用等优点,只要控制好空白及保持发生器不受污染,就可以较快地完成任务,不失为油产品检测中测定汞的一种好方法。

