

利用 DMA-80 直接测汞仪测定植物样品中总汞含量

李亚丽, 孙蓓锋, 刘 蜜, 汪 洪*

[中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 国家化肥质量监督检验中心(北京),
农业农村部农产品质量安全肥料源性因子风险评估实验室(北京), 北京 100081]

摘 要: 为建立采用 DMA-80 直接测汞仪测定植物样品中汞含量的方法, 配制了 3 种不同汞浓度系列的标准曲线, 汞总量分别是 0 ~ 2、0 ~ 15 和 25 ~ 1023 ng。结果表明: 仪器信号值与汞总量之间均呈良好的线性关系。同一样品进样 6 组平行测定, 相对标准偏差小于 7%。根据仪器多次测定空白数据结果, 按照称样量 0.1 g 计算, 方法最小检出量为 0.169 ng/g; 对不同样品添加同一质量的汞, 每组 6 次重复, 加标回收率为 99.3% ~ 102.2%, 选取大米粉和柑橘叶两种国家标准物质进行测试, 每个样品平行测定 6 次, 其相对标准偏差均小于 7.0%, 测定值与标准物质的标准参考值相符。利用 DMA-80 测汞仪测定植物样品中汞含量, 无需前处理消煮, 直接将样品送入仪器中, 具有操作简单、快速高效等优点, 精密度和准确度满足要求, 可用于批量植物样品中汞含量的快速测定分析。

关键词: 汞; DMA-80 型直接测汞仪; 植物样品

汞及其衍生物是一类有毒有害的环境污染物, 在植物体中累积, 通过食物链进入人体^[1]。汞积蓄会导致慢性中毒, 严重损害人类肝脏和大脑, 出现大脑皮层变形、萎缩以及感觉麻痹、异常等病症。

当前, 测定植物及土壤样品中总汞含量的常用方法有色谱法、氢化物发生原子荧光光谱法、双硫脲分光光度法、冷原子吸收光谱法等^[2-5]。其中, 氢化物发生原子荧光光谱法与原子吸收分光光度法较为常用, 方法灵敏度较高, 谱线简单、干扰少, 但是需要样品前处理消解过程, 由于汞吸附性比较强, 汞常温下易蒸发出汞蒸气, 前处理过程既易出现器具与样品污染, 又容易出现样品中汞挥发损失, 对测定数据的准确性带来很大不确定性, 加上仪器检出限较低, 对于人员水平、仪器、试剂的要求较高。另一方面, 样品前处理过程中, 加入强酸, 容易对操作人员造成伤害^[6-8]。

DMA-80 直接测汞仪测定样品中汞的含量, 通

过高温催化裂解进行测试, 样品从干燥、分解到分析测定的全过程均在仪器中完成, 直接去除前处理过程, 耗时短, 自动化程度高, 不但省时省力, 而且无试剂污染; 另一方面也减少了汞元素的损失风险, 具有较高的灵敏度^[8-9]。其基本工作流程与原理是: 粉碎均匀的固体样品, 称量后, 置于干净的石英舟, 自动进样器将样品舟导入裂解管, 在高纯氧气流的作用下, 装在石英舟内的样品按照一定的升温程序在分解炉中经干燥和高温热分解^[10-11], 产生的气体在催化炉中经催化剂进一步催化分解和吸附剂净化除杂后, 样品中的汞全部转变为氧化汞蒸气, 随氧气流进入金质汞齐化器, 氧化汞被还原为元素汞并以金汞齐形式被选择性捕集, 加热汞齐化器, 解吸出汞, 被氧气流带入光学池, 在波长为 253.7 nm 处进行原子吸收测定其吸光度。利用冷原子光谱法测定汞含量和浓度的关系, 进行定量检测^[8]。

鉴于直接测汞仪操作简便快捷, 测定结果准确, 已经被应用在食品、环境、医学等专业领域样品中总汞的分析。周宇等^[9]使用测汞仪建立了食品中总汞测定方法。芹菜、大葱、鸡肉等 10 种标准物质中汞含量测定结果均在标示值范围内。章锦涵等^[10]利用直接测汞仪建立直接测定食品中总汞含量的方法。在低含量范围(0 ~ 20 ng)和高含量范围(20 ~ 300 ng)标准曲线的相关系数均

收稿日期: 2020-05-16; 录用日期: 2020-08-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0201203); 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019035, GJFP2019037); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y2019PT20-04, 1610132019018)。

作者简介: 李亚丽(1996-), 女, 河北人, 在读硕士研究生, 从事砷汞测试工作。E-mail: 2720194554@qq.com。

通讯作者: 汪洪, E-mail: wanghong01@caas.cn。

达到 0.999, 仪器检出限为 0.007 ng, 方法检出限为 0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定精密度小于 8.0%, 加标回收率在 90.0% ~ 103.5% 范围内。曾云军等^[11]建立了采用测汞仪直接测定稻谷及其制品中总汞含量的方法, 在 0 ~ 400 ng 范围内呈良好线性关系, 最低检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量下限为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相对标准偏差 (RSD) 均在 2.0% 以内。国家标准参考物质大米测定值在标示值范围内。李艳丽等^[12]使用 Hydra II 型测汞仪建立鲜食用菌中总汞测定方法。标准线性范围为 1.0 ~ 200 ng, 相对标准偏差为 1.40% ~ 5.56%, 回收率在 93.3% ~ 106.5% 之间, 最低检出限为 0.218 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本文选择 6 种植物秸秆样品以及大米粉、柑橘叶两种国家标准物质, 利用 DMA-80 直接测汞仪测定其汞含量, 探讨了该方法的检出限、精密度和准确度, 以建立利用 DMA-80 直接测汞仪测定植物样品中汞含量的方法。

1 材料与方法

1.1 试剂

本实验用水均为三级水。硝酸 (HNO_3): 优级纯。硝酸溶液: $\phi(\text{HNO}_3)=1\%$ 。汞标准储备溶液: $\rho(\text{Hg})=100\text{ mg}/\text{L}$ 。汞标准溶液: $\rho(\text{Hg})=10\text{ mg}/\text{L}$ 。吸取 $\rho(\text{Hg})=100\text{ mg}/\text{L}$ 汞标准储备溶液 10.0 mL, 用 1% 硝酸溶液定容至 100 mL, 混匀。汞标准溶液: $\rho(\text{Hg})=1\text{ mg}/\text{L}$ 。吸取 $\rho(\text{Hg})=10\text{ mg}/\text{L}$ 汞标准溶液 10.0 mL, 用 1% 硝酸溶液定容至 100 mL, 混匀。

1.2 仪器

DMA-80 直接测汞仪 (意大利 MILESTONE 公司), 由自动进样器、样品炉、催化管、齐化管、2 个吸收池、汞灯、检测器、专用样品舟等组成。

马弗炉、精密分析天平 (精确至 0.1 mg)、超纯水系统 (25℃ 时电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 仪器工作参数

光源为低压汞灯; 波长为 253.7 nm; 干燥温度为 200℃, 时间 30 s; 分解温度为 650℃, 时间 120 s, 等待时间 90 s, 齐化加热时间 30 s, 记录时间 30 s。开机前先打开氧气瓶, 压力调至 $\geq 0.4\text{ MPa}$, 氧气纯度 $\geq 99.99\%$ 。

1.4 样品测定

测定样品前利用马弗炉将石英样品舟在 700℃ 的条件下灼烧 30 min, 冷却后直接将样品舟放入测

汞仪自动进样器, 作为空白测定。选取植物秸秆、籽粒、叶片等样品, 称取约 0.1000 g 样品于石英样品舟中, 放入测汞仪自动进样器, 按照程序设置, 自动进入测汞仪的分解炉中进行分解, 按仪器工作条件进行检测。在待测样品中加入已知汞浓度的标准溶液, 按照上述操作步骤进行测定, 进行加标回收实验。

1.5 标准曲线的绘制

分别量取汞总量为 0.0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 ng 6 个系列标准溶液进行测定, 以 X 轴表示汞含量 (绝对值), Y 轴表示响应的仪器测定的吸光度, 得到线性标准曲线方程 $Y=0.1478X+0.0048$, 相关系数为 0.9992, 如图 1。分别量取汞总量 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、10.0、15.0 ng 8 个系列标准溶液进行测定, 得到线性标准曲线方程 $Y=0.0157X+0.0126$, 相关系数为 0.9994, 如图 2。分别量取汞总量为 0.0、25.0、50.0、150.0、400.0、1023.0 ng 6 个系列标准溶液进行测定, 以 X 轴表示汞含量 (绝对值), Y 轴表示仪器测定的吸光度, 得到线性标准曲线方程 $Y=0.0007X+0.0088$, 决定系数为 0.9986, 如图 3。实验结果表明, 高、中、低 3 种不同量汞总量与吸光度之间均呈良好的线性关系。

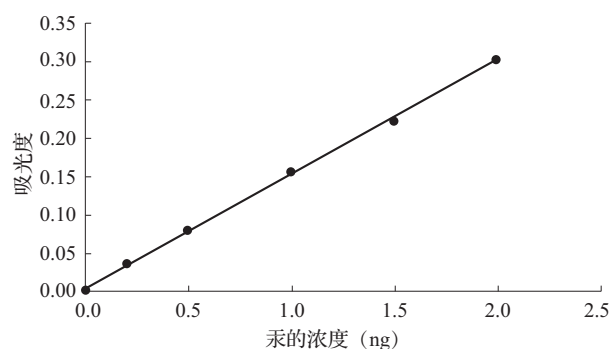


图 1 汞元素低含量范围内直接测汞仪测定标准曲线

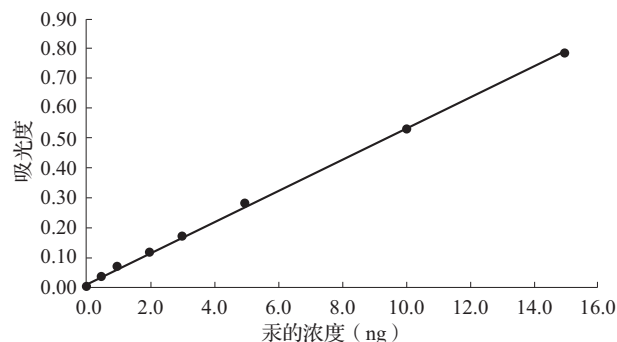


图 2 汞元素中含量范围内直接测汞仪测定标准曲线

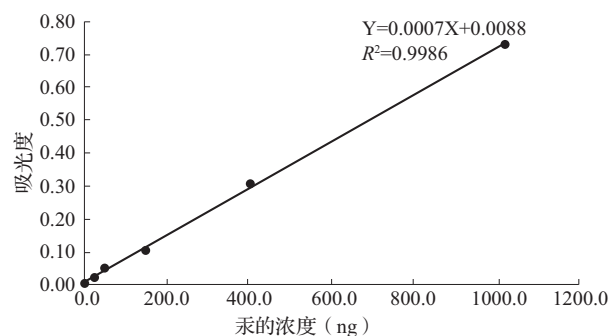


图3 汞元素高含量范围内直接测汞仪测定标准曲线

1.6 数据统计分析

测量值 x_i 的算术平均值为样品汞估计值, 标准偏差用贝塞尔公式计算, 即:

$$S(x) = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad n=6;$$

相对标准偏差 (RSD%) = 标准偏差 / 计算结果算术平均值 $\times 100$;

仪器检出限 = 3 倍空白标准偏差^[8]。

2 结果与分析

2.1 检出限

未装样品的石英样品舟放入测汞仪自动进样

器, 作为空白测定, 12 次重复测定得到仪器的吸光度, 利用标准曲线计算得到汞值, 计算其标准偏差, 根据国际纯粹与应用化学联合会测定值标准偏差的 3 倍计算仪器检出限^[8], 得到 DMA-80 直接测汞仪的仪器检出限为 0.0169 ng。植物样品测定称样量约 0.1 g, 按照此称样量计算, 方法检出限为仪器检出限 / 称样量, 得到方法检出限为 0.169 ng/g。

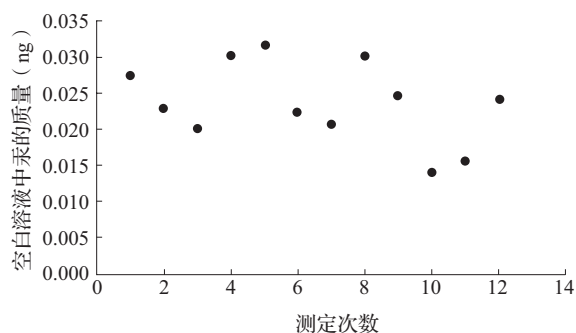


图4 直接测汞仪测定空白信号值

2.2 方法的精密度

取 6 个植物样品编号分别为 1、2、3、4、5、6, 每个样品做 6 组平行 (相同取样量约 0.1000 g), 表 1 所示是样品中汞元素含量测定结果, 相对标准偏差在 1.30% ~ 6.70% 之间, 小于 7%, 说明方法测定结果的精密度较好。

表 1 6 个植物样品中汞含量测定结果

样品	测定值 (ng/g)						平均值 (ng/g)	RSD (%)
1	21.1	18.6	21.1	17.9	19.5	20.3	19.8	6.70
2	15.1	16.2	16.7	16.3	17.4	16.5	16.4	4.60
3	8.9	9.2	8.9	8.9	9.0	9.0	9.0	1.30
4	18.9	18.4	19.0	21.2	19.2	19.0	19.3	5.06
5	10.8	11.0	10.7	12.1	10.4	10.9	11.0	5.32
6	20.2	19.4	20.7	20.8	19.7	19.7	20.1	2.88

2.3 方法的准确度

选择 3 个样品, 分别在样品中加入汞 5 ng, 每个样品做 6 次重复测定, 进行加标回收实验, 得

到相关数据如表 2 所示。样品中汞加标回收率为 99.3% ~ 102.2%。

表 2 加标回收率测定结果

样品	Hg 的绝对含量 (ng)									平均回收率 (%)
	本底值	加标量	测定值						平均值	
1	1.98	5	6.63	7.16	7.46	6.79	6.42	7.11	6.93	99.3
3	0.90	5	6.33	5.88	5.42	6.51	6.47	5.39	6.00	101.7
5	1.10	5	6.37	5.94	6.62	5.18	6.73	6.55	6.23	102.2

选取国家标准物质大米粉和柑橘叶进行测试, 每个样品平行测定 6 次, 相对标准偏差均小于

7.0%, 测定值与标准参考值相符。相关数据如表 3 所示。

表 3 国家标准物质样品测定结果

样品	标准参考值 (ng/g)	测定值 (ng/g)						平均值 (ng/g)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
大米粉 (GSB-22)	2.2 ± 0.5	2.2	2.3	2.1	2.0	2.3	2.4	2.2	6.64
柑橘叶 (GSB-11)	150 ± 20	165.6	163.1	162.5	163.4	164.0	163.2	163.6	0.66

3 结论与讨论

本实验利用 DMA-80 直接测汞仪测定植物样品中的汞含量, 仪器最小检出量为 0.0169 ng, 植物样品测试方法检出限为 0.169 ng/g。加标回收率在 99.3% ~ 102.2% 之间, 大米粉 (GSB-22) 和柑橘叶 (GSB-11) 两种国家标准物质样品测定值与标准参考值相符。重复测定结果的相对标准偏差在 1.30% ~ 6.70% 之间, 均小于 7%, 精密度较高。综合实验数据的精密度、准确度及检出限, 本文认为 DMA-80 直接测汞仪可以用于测定植物样品中汞含量, 测定结果准确可靠。利用 DMA-80 直接测汞仪测定植物样品中的汞含量, 不需要对植物样品进行强酸消解前处理, 降低了工作强度, 方法简单, 操作简便。

参考文献:

[1] 蒲海钦. 原子荧光测定植物样中汞的两种消解方法的比较 [J]. 化工管理, 2017 (26): 122-123.
[2] 张锂, 韩国才. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定环境水样中的总汞砷铅 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (2): 179-181.

[3] 于永斌, 何振辉, 徐辉. 王水消解-冷原子荧光法测定土壤中的微量汞 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2009, 19 (2): 66-68.
[4] 梁立娜, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用 [J]. 分析科学学报, 2002, 18 (4): 338-343.
[5] 袁倬斌, 朱敏. 汞的形态分析研究进展 [J]. 岩矿测试, 1999, 20 (2): 150-156.
[6] 李思远, 黄光智, 丁晓雯. 食品中汞与甲基汞污染状况与检测技术研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2018, 44 (12): 295-301.
[7] 董娇, 岑琴, 张君. 直接测汞仪测定茶叶中的汞 [J]. 食品安全导刊, 2018 (12): 56-57.
[8] Currie L A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1995, 67 (10): 1699-1723.
[9] 周宇, 贾宏新, 郑凤娥, 等. 测汞仪直接测定食品中总汞 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5 (3): 5-7.
[10] 章锦涵, 蔡展帆, 周忆莲, 等. 直接测汞仪测定食品中总汞 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019 (13): 4119-4124.
[11] 曾云军, 周斌, 陈俊旭, 等. 测汞仪测定稻谷及其制品中总汞含量研究 [J]. 粮油食品科技, 2016, 24 (6): 63-66.
[12] 李艳丽, 王蕴馨, 王博, 等. 测定鲜食用菌中总汞含量的直接测汞仪法 [J]. 中国卫生工程学, 2019, 18 (3): 353-354.

Determination of total mercury in plant samples using DMA-80 direct mercury analyzer

LI Ya-li, SUN Ji-feng, LIU Mi, WANG Hong* [Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, China National Center for Quality Supervision and Test of Chemical Fertilizers (Beijing), Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agricultural Products from Fertilizer Sources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Beijing), Beijing 100081]

Abstract: The purpose of this study is to establish a method for determining mercury (Hg) content in plant samples using a DMA-80 direct mercury analyzer. The standard curves of three different mercury concentration series are configured, including Hg concentrations ranges of 0 ~ 2, 0 ~ 15 and 25 ~ 1023 ng. The results showed that the signal value of the instrument had a good linear relationship with the total amount of Hg in the standard curves. There lative standard deviation of measured values of each plant sample with 6 replicates was less than 7%. According to the weighed sample volume of 0.1 g, the detection limit of the proposed method was 0.169 ng/g based on the results of measurements of blank data. The recovery rate was in ranges of 99.3% ~ 102.2% when adding the standard Hg solution to the plant samples. Two national standard reference materials such as samples of rice flour and citrus leaves were selected for testing. Each sample was measured with 6 replicates. The measured value was consistent with the reference value of the standard reference materials with relative standard deviation less than 7.0%. It is suggested that DMA-80 direct mercury analyzer could be used for determining Hg concentration in plant samples. The proposed method saves time and is suitable for the fast and efficient measurement of batch plant samples.

Key words: mercury; DMA-80 direct mercury meter; plant samples