

微波消解-原子荧光法测定发汞

陈宇鸿, 沈仁富

摘要: [目的] 建立人发汞的微波消解-原子荧光光谱测定法。[方法] 发样经微波消解后, 原子荧光光谱法测定。[结果] 方法检出限为 0.026 μg/L, 在 0~1.000 μg/L 范围内, 标准曲线相关系数为 0.999 5, 相对标准偏差为 1.89%~3.23%, 平均回收率为 92.0%~98.7%。[结论] 本实验选择的实验条件均较理想, 由此建立的方法较传统方法更准确、灵敏、简便, 适用于职业监测等大批样品的检测。

关键词: 发样; 汞; 微波消解; 原子荧光光谱法

Microwave Digestion Atomic Fluorescence Spectrometry to Determine Mercury Level in Human Hair CHEN Yu-hong, SHEN Ren-fu (Wenling Center for Disease Control and Prevention, Wenling, Zhejiang 317500, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method to determine hair mercury by atomic fluorescence spectrometry after microwave digestion. [Methods] Hair samples were prepared by microwave digestion and mercury contents in hair samples were determined by atomic fluorescence spectrometry. [Results] The detection limit of this method for hair samples was 0.026 μg/L for mercury. The specification curve correlation coefficient was 0.999 5. The relative standard deviation was 1.89%-3.23%, and the average recovery ranged from 92.0% to 98.7%. [Conclusion] Strengths of the study lie in the ideal experimental conditions and the accurate, sensitive, and simple method it finally built which applies to the detection of samples in large amount.

Key Words: hair sample; mercury; microwave digestion; atomic fluorescence spectrometry

汞是一种危害人体健康的元素, 近年来由于职业接触等原因引起的急、慢性汞中毒时有发生。目前我国汞中毒国家诊断标准主要参考血、尿中汞浓度, 但汞是具有较长生物半减期的强蓄积性元素, 血、尿仅反映取样时短期内的身体状况, 对于间断性暴露和长期暴露监测头发分析优于血液和尿液分析, 且头发可用于回顾性调查和分析^[1]。而目前对发汞的检测方法报道较少, 因此, 探讨发汞的检测方法, 对职业性汞接触人群健康监测具有重要的意义。

目前, 汞的检测方法主要有原子荧光法、冷原子吸收光谱法、双硫脲萃取分光光度法等; 对样品前处理方法有湿消解法、干灰化法和逐渐推广的微波消解法等。原子荧光法测定汞与传统检测方法相比, 具有操作简便, 灵敏度高, 线性范围宽等优点^[2]。使用微波消解法样品前处理可有效防止消解过程中汞挥发的元素损失, 具有快速、酸耗量少等优点^[3]。本试验拟选择微波消解-原子荧光法测定发汞的实验条件, 对该方法测定人发汞的精密度和准确度进行试验, 并与传统原子荧光法相比较, 确定该方法的有效性和实用性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-830 型双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),

[作者简介] 陈宇鸿(1969—), 男, 大专, 主管技师; 研究方向: 理化检验; E-mail: ggwwwhh@126.com

[作者单位] 浙江省温岭市疾病预防控制中心, 浙江 温岭 317500

特种汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院), WX-8000 型微波快速消解仪(上海屹尧微波化学技术有限公司), DGH-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

汞标准溶液 1 000 μg/mL(国家标准物质研究中心 GBW 08617); 汞标准使用液: 用含 0.5 g/L 重铬酸钾的 5% 硝酸, 逐级稀释汞标准溶液至 0.1 μg/mL, 取 10 mL(0.1 μg/mL)该标准溶液, 用去离子水定容至 100 mL, 即汞标准使用液为 0.01 μg/mL; 人发成分分析标准物质[编号为 GBW07601(GSH-1)]购自国家标准物质研究中心, 汞含量(0.36 ± 0.08) μg/g; 0.5 g/L 重铬酸钾的 5% 硝酸: 称取 0.5 g 重铬酸钾, 用 5% 硝酸稀释至 1 000 mL; 硼氢化钾溶液(0.5 g/L): 先称取 5.0 g 氢氧化钾溶于去离子水, 待完全溶解后再加入称好的 0.5 g 硼氢化钾, 稀释至 1 000 mL, 现用现配。浓硝酸(优级纯); 过氧化氢(30%); 5% 硝酸; 1+1 硝酸; 实验用水均为去离子水; 所用玻璃器皿均经 20% 硝酸浸泡 24 h, 去离子水清洗干净后备用。

1.2 仪器条件

仪器工作参数见表 1。仪器测量条件见表 2。

表 1 AFS-830 型双道原子荧光光度计仪器参数	
项目	仪器参数
元素	汞
原子化器高度(mm)	10
灯电流(mA)	40
光电倍增管负高压(V)	280
载气流量(mL/min)	400
屏蔽气流量(mL/min)	1 000

表 2 AFS-830 型双道原子荧光光度计测量条件

项目	参数	项目	参数
读数时间 (s)	12	读数方式	峰面积
延迟时间 (s)	3	注入量 (mL)	0.5
测量方式	标准曲线法	重复次数	1

1.3 测定方法

1.3.1 试样处理 用不锈钢剪刀剪取脑枕骨部位贴近头皮的头发约 0.5 g, 将发样剪成约 0.5 cm/段, 置于烧杯中, 浸泡在 3% 洗洁精中浸泡搓洗干净后, 用水漂洗干净, 去离子水淋洗数次, 沥干水分置 60℃ 烘箱中烘干, 冷却至室温, 准确称取 0.200 0 g 该发样, 置于消解罐中, 加入纯硝酸 5.00 mL, 静置 15 min, 待反应稍缓, 再加入 1.00 mL 过氧化氢 (30%), 盖好内盖, 旋紧外套, 置微波消解仪内进行消解 (微波消解条件见表 3)。消解完毕, 待消解罐温度降至接近室温, 压力显示 < 50.66 kPa 的条件下, 取出内罐, 加水 10.00 mL; 然后在沸水浴中赶酸至近干 (不可蒸干)。加水少量多次洗涤, 移入 50 mL 比色管, 加 1+1 硝酸 5.0 mL^[4], 用水定容至刻度, 同时制备试剂空白液, 待测。

表 3 微波消解条件

步骤	温度 (℃)	压力 (kPa)	时间 (min)
1	130	1 013	5
2	150	2 026	5
3	180	2 533	5

1.3.2 分析步骤 分别吸取 0.01 μg/mL 汞标准使用液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 mL 于 50 mL 比色管中, 加适量水, 各加入 1+1 硝酸 5.0 mL, 水定容至刻度, 即得 0.000、0.050、0.100、0.200、0.400、0.800、1.000 μg/L 汞标准系列, 静置 20 min 后, 同时做试剂空白。

1.3.3 测定 将标准溶液和样品液放入自动进样器中, 开机后设定上述仪器工作条件, 待仪器稳定后, 测定试剂空白及标准溶液, 仪器自动绘制标准曲线。同样方法对样品溶液进行测定, 通过工作曲线计算出样品溶液中汞含量。

1.3.4 计算 公式为: $X = (C_1 - C_2) \times V \times 1000 / m \times 1000 \times 1000$ 。其中, X ——试样中汞含量, μg/g; C_1 ——测定用试样中汞含量, μg/L; C_2 ——空白液中汞含量, μg/L; V ——试样消化液定容总体积, mL; m ——试样质量, g。

2 结果

2.1 方法的线性关系与检出限

在 0~1.000 μg/L 范围内, 对标准系列重复测定 6 次, 取平均值, 得标准曲线回归方程为: $Y = 735.88X + 3.9800$, $r = 0.9995$, 符合 GB/T 21191—2007《原子荧光光谱仪》中校准曲线的线性要求^[5], 根据仪器的检出限测定程序, 对空白溶液进行连续 15 次测定, 取后 11 次测量的数据计算出标准偏差 (SD), 再利用回归方程斜率 (K), 根据检出限 $DL = 3SD/K$, 计算方法的检出限为 0.026 μg/L。

2.2 方法的精密度

分别吸取低、中、高 3 种浓度的样品溶液, 各重复测定 6 次, 计算其平均值, SD 和相对标准偏差 (RSD), 结果列表 4, 可见方法有良好的重现性。

表 4 精密度试验

样品含量	平均值 (μg/g)	标准偏差 (s)	相对标准偏差 (%)
低	0.16	0.005 164	3.23
中	0.51	0.012 650	2.46
高	0.97	0.018 350	1.89

2.3 方法的准确度

2.3.1 回收率试验 称取本底值含量为 0.16 μg/g 发样 3 份, 分别加入低、中、高 3 种不同汞标准溶液, 按样品处理方法制备加标样品溶液。测定结果列于表 5, 可见回收率在 92.0%~98.7%。

表 5 回收率试验

发样本底值 (μg/g)	加标量 (μg/g)	测得值 (μg/g)	回收率 (%)
0.16	0.25	0.39	92.0
0.16	0.50	0.64	96.0
0.16	0.75	0.90	98.7

2.3.2 标准物质测定 用本法测定标准值为 (0.36 ± 0.08) μg/g 的人发成分分析标准物质 [GBW07601 (GSH-1)] 的汞含量, 测得值为 0.35 μg/g, 测定值结果符合标准值要求。

3 讨论

3.1 样品前处理方法

传统消解方法有干灰化法和湿消解法, 干灰化法消化费时长, 耗电多, 易造成元素的挥发损失; 湿消解法也要混合酸浸泡放置过夜, 并且采用敞口加热进行样品消化, 试剂消耗量大, 且易污染环境, 还容易引起样品的污染。而同传统消解方法相比, 微波消解法消解快速高效、溶解样品能力强、溶剂用量少、采用密闭的消解罐, 避免在消解过程中形成的挥发性组份的损失, 从而保证测量结果的准确性^[6], 故特别适于易挥发元素汞的检测。

关于微波消解条件, 硝酸是一种强氧化剂, 在微波能激发下有很理想的反应能力, 密闭罐中在 506.5 kPa 时硝酸的温度可达到 176℃, 氧化电位显著增大, 反应进行得更迅速。而加入过氧化氢可使发样更方便彻底地完全消解。所以, 本研究采用硝酸-过氧化氢体系高压微波消解发样。生物组织样品的基本成分是糖类、蛋白质和脂类。密闭消解时, 蛋白质物质约在 150℃、三硬脂精 (硬脂酸脂) 约 160℃ 时迅速分解, 只有芳香氨基酸苯环中的 π 键在 ≥ 175℃ 时才断裂。所以, 人发样品的最终分解温度定为 180℃。另外, 微波消解时间的长短, 是决定消解效果好坏的关键。所以, 分别选取 3 min × 3、4 min × 3、5 min × 3 和 7 min × 3 四种时间进行微波消解实验, 测定结果表明, 5 min 时消解效果最好。实验表明, 当微波消解条件达到各消解物消解条件时, 即可得到良好的消解效果。

3.2 仪器工作条件的选择

3.2.1 原子化器高度和载气流量的选择 原子化器高度降低荧光强度增大,但噪音较大^[7],过时光束照在易晃动的尾焰上,灵敏度及测定精度均会降低。载气的作用在于将氢化物带入原子化器,经反复试验选择原子化器高度,炉高选择为 10mm 时、载气的流速为 400 mL/min 时,荧光强度值最好,仪器的灵敏度及信号稳定度均满意。

3.2.2 负高压和灯电流的选择 试验表明,增加光电倍增管负高压和汞空心阴极灯电流可提高荧光强度和灵敏度,但噪声也同时增加,重现性受影响变差,经实验表明控制负高压为 270 V 时,选择灯电流为 40 mA 时,荧光强度值和重现性较好。

3.3 试剂的选择

3.3.1 反应介质与酸度的选择 分别采用硝酸、盐酸作为反应介质,实验证明硝酸中汞的本底值比盐酸中汞的本底值低,故采用硝酸为反应介质。同时,氢化物发生时,酸度过小,反应不完全则灵敏度低;酸度过大,反应过于激烈,则易产生气体干扰,也会使灵敏度降低。所以,选择试验硝酸浓度在 2%~5% 时对检测结果的影响,当硝酸溶液浓度为 5% 时,荧光强度值较强且稳定,灵敏度也理想。

3.3.2 硼氢化钾和氢氧化钾溶液浓度的选择 选择硼氢化钾为还原剂,必须加入氢氧化钾,以保证溶液的稳定性,但过高的氢氧化钾浓度又会因其降低反应时的酸度而造成仪器检测灵敏度的急剧降低,而过低的浓度又不能有效地防止硼氢化钾的分解。另外硼氢化钾浓度过高时,反应生成氢气量过大,稀释了汞蒸气,灵敏度下降,重现性变差。低浓度的硼氢化钾可降低共存离子对汞检测的干扰^[8]。实验表明,采用冷原子荧光法测汞时,硼氢化钾溶液(0.5 g/L)与氢氧化钾溶液(5.0 g/L)较为

理想。

综上所述,本法采用微波消解-原子荧光光谱法测定汞含量,样品取样量少,用酸量小,空白值低,方法准确性和精密度高。与传统方法相比,具有很好的实用性。适用于职业监测等大批样品的检测。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 秦俊法. 中国居民的头发铅、镉、砷、汞正常值上限[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(4): 29-37.
- [2] 陈建文, 周荣荣, 丁凤兰, 等. 恒温消解-原子荧光法测定尿中总汞的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(8): 1436-1437.
- [3] 崔洪友, 王涛, 沈忠耀, 等. 微波消解、AAS、AFS 法测定中药中痕量重金属[J]. 山东理工大学学报: 自然科学版, 2003, 17(1): 20-23.
- [4] 石杰, 朱永琴, 龚雪云. 氢化物发生-原子荧光法测定中药中痕量汞[J]. 谱学与光谱分析, 2004, 24(17): 893-895.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 21191—2007 原子荧光光谱仪[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 杜萍, 刘晓松. 密闭微波消解技术概述[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(8): 1701-1703.
- [7] 徐为民, 王前梁, 唐文娟. 原子荧光光谱法测定血中汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(10): 2138-2152.
- [8] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析第 1 分册[M]. 3 版. 北京: 地质出版社, 1991: 481.

(收稿日期: 2012-03-16)

(英文编审: 黄建权; 编辑: 郭薇薇; 校对: 徐新春)

【精彩预告】

应用水质指数评价家用活性炭净水器出水水质及其影响因素

吴立明, 苏怡, 李竹

应用水质指数对家用活性炭净水器处理入户自来水后出水的水质状况和影响因素进行分析。研究人员选取上海市 248 户使用活性炭净水器的住户, 于 2011 年 7 月分别采集净水器的进水和出水, 检测铁、锰、铜、锌、铅、砷、耗氧量、pH、色度、浑浊度、菌落总数和总大肠菌群等指标, 并计算相应的水质指数。采用 χ^2 检验和二分类 logistic 回归对影响出水水质指数的因素进行分析。结果显示, 耗氧量去除率和菌落总数超标率较高, 分别达到了总数的 37.5% 和 16.1%; 有 90 台水质处理器的水质指数属于污染状态, 占总数的 36.3%。单因素分析和多因素分析结果均提示, 配备紫外线装置、进水水质和不同的主滤芯产水量是影响活性炭净水器出水水质指数的因素 ($P < 0.05$)。由此可见, 本研究所调查的家用活性炭净水器存在一定卫生问题, 且受到多种因素的影响, 消费者在选用和使用过程中应予以关注。同时, 水质指数能较好地反应出水水质整体情况, 可应用于水质处理器的卫生学评价。

此文将于近期刊出, 敬请关注!