

冷原子荧光法测定怀山药中痕量汞

石 杰, 朱永琴, 龚雪云*

(郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052)

原子荧光光谱法于 1964 年用于分析领域, 1970 年提出了非色散型火焰原子荧光测汞装置。近年来测汞的主要方法有原子荧光法和冷原子吸收法^[1]。李蓉^[2]研究了冷原子荧光法测定多种生物样品中的汞, 利用高灵敏度的原子荧光技术对食品^[3]、中药^[4,5]等样品中的痕量汞进行了测定, 得出了比较好的结果。在痕量元素分析中, 除了保证所用水及试剂的纯度, 还应控制空白值的波动, 本实验选定了适宜的仪器工作条件, 比较了不同消解方式对测定结果的影响, 测定了上述样品中的汞含量, 国家标准物质验证结果与推荐值一致。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器: 汞标准溶液(100 mg/L, 中国环境监测总站): 移取汞标准溶液 0.5 mL 于 100 mL 量瓶中, 用 5% 硝酸溶液定容, 此溶液浓度为 500 μg/L; 移取上述汞溶液 1.0 mL 于 100 mL 量瓶中, 用 5% 硝酸溶液定容, 此溶液浓度为 5 μg/L, 此溶液为汞标准操作液; 二氯化锡溶液(100 g/L): 称取 10 g 二氯化锡于小烧杯中, 加入浓 HCl 10 mL, 加热溶解后, 再加入 50% H₂SO₄ 0.5 mL, 用去离子水定容于 100 mL 量瓶中; 国家标准物质桃叶(GBW 08501), 怀山药(购于河南省医药公司); 所用试剂除注明者外均为分析纯, 所用水均为二次去离子水。

YYG-2 型冷原子荧光测汞仪(西安无线电八厂); 翻泡还原瓶。

1.2 样品处理: 待测样品在烘箱中 80 ℃ 烘 7 h 以上, 研细过 80 目筛。准确称取适量试样(或标准参考物质)于锥形瓶中, 用少量高纯水润湿后加 20 mL 硝酸, 混匀, 盖上表面皿放置过夜, 次日滴加 6 mL 过氧化氢置于电热板控温 100 ~ 120 ℃ 加热, 中途补加 2~3 次少量硝酸和过氧化氢(1:4)混合液, 待样品消解至淡黄透明状后, 取下稍冷加水加热赶酸后, 转入 50 mL 量瓶中定容待测。空白同样操作。

1.3 方法: 吸取 1 mL 二氯化锡 10% 溶液置于翻泡还原瓶中, 加入 5% 硝酸溶液 3 mL, 通氮气 1 min,

用注射器注入样品处理液 1 mL, 使瓶中溶液总体积为 5 mL, 轻摇还原瓶 40 s, 然后通氮气将汞蒸汽吹入仪器原子化器, 测定荧光峰值。

1.4 仪器条件: 经试验将仪器工作电压定为 500 V, 载气流量为 280 mL/min。

2 结果

2.1 氯化亚锡浓度的影响: 由图 1 可以看出, 浓度为 10% 氯化亚锡即可使反应完全。故选择氯化亚锡浓度为 10%。

图 1 氯化亚锡浓度的影响

Fig 1 Effect of SnCl₂ concentration

2.2 仪器工作条件的选择

2.2.1 光电管负高压的选择: 按照 2.4 所示, 每次均注入 1 mL 汞标准操作液, 在负高压为 480~580 V 之间测定荧光值, 结果如图 2 所示, 虽然在 560 V 时灵敏度最高, 但当光电管负高压增加时, 信号和噪声水平同时增加, 因此当灵敏度满足要求时, 应尽可能采用较低的负高压, 故本实验选择负高压为 500 V。

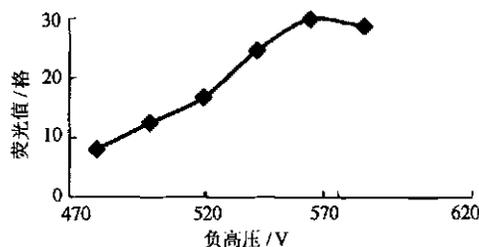


图 2 光电管负高压的影响

Fig 2 Effect of highly negative pressure of phototronic cell

2.2.2 载气流量的选择: 固定光电管负高压在 500 V, 载气流量从 100 mL/min 到 400 mL/min 测定荧

* 收稿日期: 2003-03-04

基金项目: 河南省自然科学基金项目(0111022900)

作者简介: 石 杰(1950—), 男, 河南省商丘市人, 教授, 硕士生导师。

Tel: (0371) 7763707 E-mail: shijie@zzu.edu.cn

光值, 结果表明, 过高的载气流量会冲稀汞蒸气浓度, 过低的流量则难以迅速将汞蒸气带出, 故本实验选择载气流量为 280 mL /m in (见图 3)。

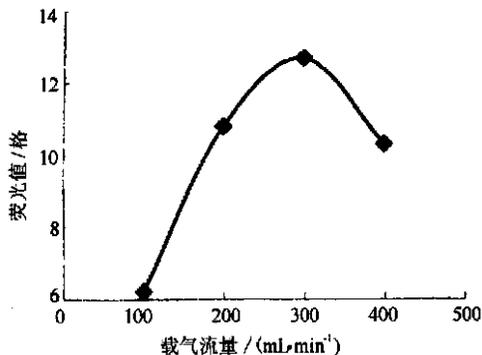


图 3 载气流量的影响

Fig 3 Effect of flow capacity of carrier gas

2.3 还原时间的选择: 固定其他条件, 还原时间从 30~ 50 s 测定汞标准操作液的荧光值, 结果如图 4 所示, 故选择还原时间为 40 s。

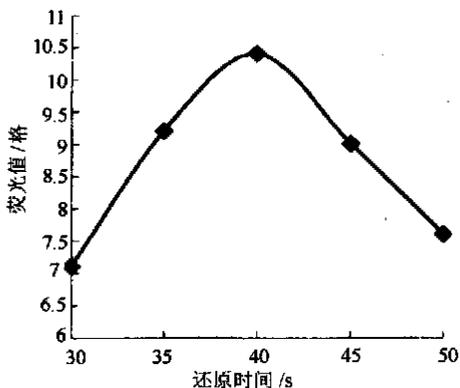


图 4 还原时间的影响

Fig 4 Effect of reduction time

2.4 标准参考物质的校准: 以汞标准操作液绘制工作曲线, 相同条件下, 按上述样品处理及分析操作步骤测定桃叶样液的荧光值, 由曲线查得桃叶的汞含

量。测定结果与桃叶(GBW 08501) 推荐值相符。

2.5 方法检出限及仪器精密度: 在选定的实验条件下, 按 2.4 所示绘制标准曲线, 并连续 11 次测量空白溶液, 以 3 倍空白的标准偏差除以标准曲线的斜率, 得到检出限为 0.03 μg/L。测定汞标准操作液 10 次, RSD < 5%, 符合仪器的精密度要求(YYG—2 型冷原子荧光测汞仪说明书)。

2.6 样品测定: 工作曲线法: 均按 1.2 所示处理样品 6 次, 按与标准参考物质相同的校准方法进行测定, 测定结果的平均值为 99.65 ng/g, RSD = 4.5%。

加入作图法: 从样品处理液中分取适量, 依次加入不同量的汞标准操作液, 按分析手续测定荧光值, 空白液同样操作。由样品和空白的加入曲线外推至横轴的值, 计算样品中汞含量为 99.14 ng/g。

3 结论

实验表明, 冷原子荧光法具灵敏度高, 选择性好, 操作简便等特点, 应用于中药样品中汞含量测定得到了较为满意的结果。

References

- [1] Liu S T. Detemination of microcontent mercury of human hair and grain by boiling water balneum pretreatment cold atomic inhibition spectrometry [J]. *Chin J Spectrosc Lab* (光谱实验室), 1996, 13(4): 58.
- [2] Li R. Detemination of trace mercury of much material by cold atomic fluoescence apparatus [J]. *Yunnan Metallurgy* (云南冶金), 1998, 27(4): 55.
- [3] Li S X, Zhan G Y. Detemination of total mercury of inport food by pressure pot pretreatment atomic fluoescence spectrometry [J]. *China Public Health* (中国公共卫生), 1999, 15(5): 449.
- [4] Shi J, Li J J, Zhang Z P, et al. Detemination of trace mercury of *Gynotamm a pentaphylla* by atomic fluoescence spectrometry [J]. *J Henan Med Univ* (河南医科大学学报), 2001, 36(3): 275.
- [5] Shi J, Li J J, Qu L B. Detemination of mercury of *Glycyrrhiza uralensis* by fluoescence spectrometry [J]. *Spectrosc Spectral Anal* (光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 558.

太白米栽培技术研究

胡本祥*

(陕西中医学院 生药教研室, 陕西 咸阳 712083)

太白米为百合科植物假百合 *N otholirion bulbuliferum* (L ingelsh.) Stearn 的干燥小鳞茎, 主产于陕西太白山, 云南、西藏等省区亦产^[1,2]。为名贵中药

材, 太白山自然保护区珍惜保护植物, 具有宽胸利气、止呕止咳、健胃镇痛等功效。临床上主要用于治疗气滞胸痛、胃痛腹胀、呕吐反胃、风寒咳嗽等疾

* 收稿日期: 2003-03-04

基金项目: 陕西省教委重点课题(00JK005)

作者简介: 胡本祥, 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 硕士, 1984 年毕业于陕西中医学院药学系, 同年留校任教, 一直从事中药鉴定学和药用植物学的教学和科研, 现在进行太白山珍稀药用植物的开发研究。