

石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中痕量铍

甘杰, 王盛才, 罗岳平, 万小卓, 黄懿, 于磊
(湖南省环境监测中心站, 湖南 长沙 410014)

摘要: 采用石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中痕量铍, 比较了微波消解和电热板消解两种前处理方法, 选择了基体改良剂。方法在 $0 \mu\text{g/L} \sim 4.00 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 微波消解法和电热板消解法的检出限分别为 0.002 mg/kg 和 0.0002 mg/kg 标样平行测定的 RSD 为 $2.4\% \sim 4.1\%$, 农产品加标回收率为 $80.0\% \sim 95.0\%$ 。

关键词: 铍; 微波消解; 电热板消解; 石墨炉原子吸收光谱法; 农产品

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)06-0053-03

Detem ination of Trace Beryllium in the Agricultural Products by the Graphite Furnace A tom ic AbsorptionM ethod

GAN Jie, WANG Sheng-cai, LUO Yue-ping, WAN X iao-zhuo, HUANG Y i, YU Lei
(Hunan Environmental M onitoring Center, Changsha, Hunan 410014 China)

Abstract The trace Beryllium in agricultural products was detem ined by graphite furnace atom ic absorption spectrometry. The two treatment methods were compared between microw ave digestion and electric heating board digestion. A matrix improver was chosen. A good linearity was in range from $0 \mu\text{g/L}$ to $4.00 \mu\text{g/L}$. The detection limits of microw ave digestion and electro-thermal board digestion were 0.002 mg/kg and 0.0002 mg/kg respectively. Parallel standard samples test results of RSD were in range from 2.4% to 4.1% . Spike recovery of agricultural products samples ranged from 80.0% to 95.0% .

Key words Beryllium; Microw ave digestion; Electric heating board digestion; Graphite furnace atom ic absorption; Agricultural products

铍及其化合物毒性极强, 极少量便会伤害皮肤、黏膜, 使结膜、角膜发生炎症, 引起肺气肿、肺炎等。铍的毒性持续作用很强, 痕量即可使人中毒, 因而其检测具有重要意义。农产品中铜、铅、锌、镉等元素的测定均有报道^[1-5], 而铍的测定报道较少。环境样品中铍的分析方法有分光光度法、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法^[6]、ICP-AES法、ICP-MS法等^[7]。今分别采用微波密闭消解和电热板湿法消解两种方法对农产品进行前处理, 用石墨炉原子吸收光谱法^[8]测定其中痕量铍, 获得了满意结果。

计、铍空心阴极灯, 美国 Varian 公司; 智能消解器, 湖南金蓉园仪器设备有限公司; ETHOS1 型微波消解仪, 意大利 M ILESTONE 公司; 调压型不锈钢电热板, 北京中兴伟业仪器有限公司。

500 mg/L 铍标准储备液: 准确称取 0.5000 g 光谱纯金属铍 (99.99%) 于 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸, 微热溶解, 定容至 1000 mL , 混匀; $10.0 \mu\text{g/L}$ 铍标准使用液: 用 0.5 mol/L 硝酸溶液将铍标准储备液逐级稀释而成; 4 g/L 抗坏血酸溶液; 钙盐 (氯化钙 + 硝酸); 硝酸镁、硝酸铝、硝酸锶, 分析纯; 硝酸、高氯酸、过氧化氢, 优级纯; 试验用水为亚沸蒸馏水。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Varian AA 880Z 型石墨炉原子吸收分光光度

收稿日期: 2009-06-02 修订日期: 2009-09-17

作者简介: 甘杰 (1982-), 男, 江西丰城人, 助理工程师, 硕士, 从事光谱与色谱分析。

1.2 样品预处理

将农产品洗净,放入 40℃~60℃干燥箱中烘干,去除灰尘和杂物,经切碎机切碎后,用无污染粉碎机粉碎至 80 目(孔径 0.21 mm)过筛,储存于磨口玻璃广口瓶中备用。

1.3 样品消解

1.3.1 微波消解

称取样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于消解罐中,加入 7 mL 硝酸和 3 mL 过氧化氢,拧紧罐盖,设定控制压力为 400 kPa,微波消解程序为 200 W 120 s 300 W 300 s 400 W 480 s 开始消解。消解结束,待冷却后取出消解罐,将消解液转移至聚四氟乙烯坩埚中,在消解器上蒸发至近干,冷却后转移至 25.0 mL 比色管中定容待测,同时制作试剂空白。

1.3.2 电热板消解

准确称取 5.0 g(精确至 0.000 1 g)经风干、粉碎、过筛处理后的农产品于三角锥形瓶中,放数粒玻璃珠,加入 20 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸浸泡过夜。在三角锥形瓶口加一短颈小漏斗,于电热板上加热消解,当样品消解至棕黑色时,再加混合酸,直至冒白烟,消解液呈无色透明或略带黄色,放冷。用滴瓶将消解液洗入或过滤入(视消解后样品盐分而定)25.0 mL 比色管中,用水少量多次洗涤锥形瓶,洗涤液合并于比色管中定容待测,同时制作试剂空白。

1.4 仪器工作条件

波长 234.9 nm;狭缝 1.0 nm;灯电流 5.0 mA;石墨炉升温程序:干燥温度 120℃,时间 20 s 灰化温度 1 000℃,时间 8 s~10 s 原子化温度 2 300℃,时间 4 s~5 s 塞曼效应校正背景。

2 结果与讨论

2.1 消解方法比较

农产品中富含矿物质,各成分的物理化学性质差异很大,选择合适的消解方法对于获得准确的测定结果很关键。微波消解通过微波辐射引起的内加热及吸收极化作用达到的较高温度和压力,加快了消解速度,提高了工作效率,减少了氧化剂用量,避免了挥发损失。但由于受称样质量限制(一般 < 1.0 g),检出限较电热板消解法高。在硝酸-过氧化氢消解体系中,过氧化氢分解产生的氧有利于消解有机质,但该体系会导致压力瞬间上升,因而

一般控制过氧化氢加入体积不超过 4 mL,该试验选择加入 3 mL。

农产品中的铍为超痕量,采用电热板湿法消解时,通过较大的称样质量(5.0 g)可以获得更低的检出限。该试验通过在锥形瓶口加一短颈小漏斗,多次加酸,可以避免挥发损失,并使有机碳化物充分分解。

2.2 基体改良剂的选择

加入基体改良剂可以消除干扰,提高灰化温度和分析灵敏度。分别试验了硝酸镁、硝酸铝、硝酸铈、钙盐、抗坏血酸对测定的影响,结果表明,5 种基体改良剂均能改善分析灵敏度,加入 25 mg/L 钙盐时测得铍的吸收信号最大,该试验选择钙盐为基体改良剂。

2.3 标准曲线与检出限

将 10.0 μg/L 铍标准使用液转移至石墨炉原子吸收仪进样杯中,用自动进样器配制成 0 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、3.00 μg/L、4.00 μg/L 标准溶液系列,测定吸光值,绘制标准曲线,回归方程为 $A = 0.1253\rho + 0.0014$ 相关系数 $r = 0.9991$ 。

用该方法平行测定全程序空白($n = 7$),以测定值的 3 倍标准偏差计算检出限为 0.04 μg/L,则微波消解法和电热板消解法的检出限分别为 0.002 mg/kg 和 0.000 2 mg/kg。

2.4 标样测定与精密度试验

用微波消解法和电热板消解法分别测定不同标准物质参考样($n = 6$),测定值均在保证值范围内,结果见表 1。

表 1 标样测定与精密度试验结果

样品	保证值	消解方法	测定均值	RSD
	$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$	%
杨树叶	0.021 ± 0.005	微波消解	0.020	3.2
GBW 07604		电热板消解	0.017	4.1
紫菜	0.115 ± 0.014	微波消解	0.116	2.6
GBW 10023		电热板消解	0.108	2.9
菠菜	0.017 ± 0.002	微波消解	0.018	2.4
GBW 10015		电热板消解	0.015	3.0

2.5 样品测定与加标回收试验

用微波消解法和电热板消解法分别测定菠菜、豆角、茶叶、大米、玉米样品,并做加标回收试验,结果见表 2。

表 2 样品测定与加标回收试验结果

样品	消解方法	测定值 w_1 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量 w_2 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标后测定值 w_3 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 %
菠菜	微波消解	0.015	0.020	0.034	95.0
	电热板消解	0.013	0.020	0.031	90.0
豆角	微波消解	0.012	0.020	0.029	85.0
	电热板消解	0.011	0.020	0.030	95.0
茶叶	微波消解	0.011	0.020	0.029	90.0
	电热板消解	0.010	0.020	0.027	85.0
大米	微波消解	—	0.020	0.018	90.0
	电热板消解	0.002	0.020	0.018	80.0
玉米	微波消解	—	0.050	0.047	94.0
	电热板消解	—	0.050	0.046	92.0

[参考文献]

3 结语

采用石墨炉原子吸收光谱法测定农作物中痕量铍, 方法灵敏度高, 精密度与准确度均符合要求。分别用微波消解和电热板消解两种方法前处理样品, 前者耗时短, 试剂用量少, 避免了样品污染和挥发损失, 后者可通过较大的称样质量获取更低的检出限。

(上接第 19 页)

- [28] BRYAN G W, GIBBS P E, HUMMERSTONE L G, et al Uptake and transformation of ^{14}C -labelled tributyltin chloride by the dogwhelk, *Nucella lapillus* in portance of absorption from the diet [J]. *Mar Environ Res* 1989, 28: 241–245
- [29] HARNO H, FUKUSHIMA M, KAWAI S. Accumulation of butyltin and phenyltin compounds in various fish species [J]. *Arch Environ Contam Toxicol* 2000, 39: 13–19
- [30] RÜDEL H, MÜLLER J, STEINHAUSEN J, et al Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: results from the German environmental specimen bank [J]. *Chemosphere* 2007, 66: 1884–1894
- [31] KANNAN K, TANABE S, IWATA H, et al Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries [J]. *Environ Pollut* 1995, 90: 279–290
- [32] STRAND J, JACOBSEN J A. Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters [J]. *Sci Total Environ*, 2005, 350: 72–85
- [33] ROULEAU C, GOBEL C, TJALVE H. Pharmacokinetics and distribution of dietary tributyltin and methylmercury in the snow crab (*Chionoecetes opilio*) [J]. *Environ Sci Technol* 1999, 33: 3451–3457
- [34] HONGXIA L, GUOLAN H, SHUGUID. Toxicity and accumulation of tributyltin chloride on Tilapia [J]. *Appl Organomet Chem*, 1998, 12: 109–119
- [35] HAGGERA J A, DEPLEDGE M H, GALLOWAY T S. Toxicity of tributyltin in the marine mollusc *Mytilus edulis* [J]. *Mar Pollut Bull* 2005, 51: 811–816

- [1] 高芹, 邵劲松. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中铅、镉 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2005(6): 725–726
- [2] 蔡艳荣. 微波消解-原子吸收光谱法测定蔬菜中金属元素 [J]. *光谱实验室*, 2006(5): 1054–1058
- [3] 宋慧慧. 密闭微波消解法测定蔬菜中铅、镉 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2005(4): 435–436
- [4] 郭瑞娣. 简便快速测定尿铅的石墨炉原子吸收法 [J]. *环境监测管理与技术*, 2007, 19(6): 57–58
- [5] 武攀峰, 吴为. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定蔬菜中痕量铅和镉 [J]. *环境监测管理与技术*, 2006, 18(5): 29–30, 46
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [7] REIMANN C, BJORVATN K, FRENGSTAD B, et al Drinking water quality in the ethiopian section of the east African rift valley: data and health aspects [J]. *The Science of the Total Environment* 2003(311): 65–80
- [8] 李小英, 曾念华, 罗方若, 等. 微波炉溶样恒温平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定沉积物中痕量铍 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2000, 36(11): 493–494
- [36] VOGT C, NOWAK C, DIOGO J B, et al Multigeneration studies with *Chironomus riparius*: effects of low tributyltin concentrations on life history parameters and genetic diversity [J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 2192–2200
- [37] OH JIM, ARAI T, MIYAZAKI N. Acute toxicity of tributyltin to the Caprellidea (Crustacea: Amphipoda) [J]. *Mar Environ Res* 2005, 59: 197–201
- [38] KWOK K W H, LEUNG K M Y. Toxicity of antifouling biocides to the intertidal harpacticoid copepod *Tigriopus japonicus* (Crustacea: Copepoda): effects of temperature and salinity [J]. *Mar Pollut Bull* 2005, 51: 830–837
- [39] AZENHA M, VASCONCELOS M T. Butyltin compounds in Portuguese wines [J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50: 2713–2716
- [40] CHIEN L C, HUNG T C, CHOANG K Y, et al Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan [J]. *Sci Total Environ* 2002, 285: 177–185
- [41] PENNINKS A H. The evaluation of data derived safety factors for bis (tributyltin) oxide [J]. *Food Addit Contam*, 1993, 10: 351–361
- [42] CARDWELL R D, KEITHLY J C, SMMONDS J T. Tributyltin in US market-bought seafood and assessment of human health risks [J]. *Human Ecol Risk Assess* 1999, 5: 317–335
- [43] KEITHLY J C, CARDWELL R D, HENDERSON D G. Tributyltin in seafood from Asia, Australia, Europe, and North America: assessment of human health risks [J]. *Human Ecol Risk Assess* 1999, 5: 337–354

本栏目责任编辑 姚朝英