

低温敞口溶解-ICP-MS测定植物样中的汞

彭磊, 张沐 (江苏省地质调查研究院, 江苏南京 210018)

摘要 [目的]探讨在低温敞口条件下更高效地检测植物样品中的汞。[方法]首先在低温敞口环境下溶解植物样品,然后利用电感耦合等离子质谱仪测定其中的汞元素,对比分析几种组合溶剂分解样品后的检测结果。[结果]试验表明, HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 组合分解植物样品检测效果最佳,植物样中汞的检出限可达到 0.1 ng/g ,相对标准偏差小于10%,回收率在92%~107%。[结论]该试验建立的方法完全可满足实验室检测要求,且电感耦合等离子质谱测定植物样中汞元素,灵敏度和检出限与原子荧光光谱相当,记忆效应不明显,还可实现自动进样。

关键词 电感耦合等离子质谱;组合溶剂;汞

中图分类号 S41 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)12-096-02

Mercury Detection in Plant Sample by Low-temperature Exposure Dissolution-ICP-MS

PENG Lei, ZHANG Mu (Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018)

Abstract [Objective] To decompose plant sample and to detect the mercury content under the environment of low-temperature exposure dissolution. [Method] Mercury content was detected by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The results were detected by comparing the samples decomposed by several kinds of combination solvents. [Result] HNO_3 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ combination had the optimal detection effects. The detection limit of mercury in plant sample reached 0.1 ng/g , the relative standard deviation was less than 10%; and the recovery rate was between 92% and 107%. [Conclusion] Detecting mercury content by ICP-MS shows equivalent sensitivity and detection limit to Atomic Fluorescence Spectroscopy, its memory effect is not obvious, and it can realize automatic test.

Key words ICP-MS; Combination solvent; Mercury

汞是具有蓄积作用的有害元素,汞及汞化合物毒性较大,已被国际癌症组织确认为致癌物,它在地质中的分布和农业上的应用,使得痕量汞广泛分布在环境中。重金属汞污染主要来源于煤化工、钢铁冶制、电力生产的废水以及排放的废气^[1]。当土壤长期处于污染区,就会造成土壤和植物的污染。植物既可以吸收土壤中各种形态的汞,也可以吸收大气中的单质汞,结果不仅可以造成植物死亡甚至可以通过生物累积、传递效应对人类健康造成危害。

目前,测定植物样品中汞的方法主要是氢化物发生-原子荧光光谱法,该方法样品前处理简单,仪器成本低,测定结果准确,一直是测汞最常用的方法。使用电感耦合等离子质谱测定汞元素的文献不多见,田富饶等采用微波消解-电感耦合等离子质谱法测定化妆品中汞、铅、砷、镉,汞的检出限为 $0.088\text{ }\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为1.18%^[2]。植物样品前处理,通常采用微波消解,因为汞元素在加热条件下容易挥发损失。笔者探讨低温敞口条件下处理植物样品,一方面是为了避免汞在高温加热时损失,另一方面,则可以简化处理过程;使用电感耦合等离子质谱仪来测定植物样中汞元素,则为了利用该仪器的诸多优势,如检测浓度范围宽、仪器自动化程度高、检出限低、抗干扰能力强等,来实现更高效的检测。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂和原料。硝酸(优级纯),重铬酸钾(优级纯)溶液: 2 mg/mL ,盐酸 HCl (优级纯),超纯水($18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,由Milli-Q超纯水系统制得),无水乙醇,汞标准溶液,植物

样(国家标准物质):玉米(GSB-3)、圆白菜(GSB-5)、茶叶(GSB-7)、柑橘叶(GSB-11)。5 ng/mL铱(Ir)溶液:市场上购买高浓度的内标溶液,用超纯水稀释到指定浓度。2%乙醇溶液:乙醇和超纯水按体积比2:98混合均匀。

1.1.2 主要仪器。X Series 2电感耦合等离子质谱仪,仪器参数:功率为1 200 W,雾化气流量为 0.92 L/min ,辅助气流量为 0.70 L/min ,冷却气流量为 13.00 L/min ,采样锥孔径为1.0 mm,截取锥孔径为0.7 mm,扫描次数为45次,样品间隔冲洗时间为29 s,测量方式为跳峰。

1.2 方法

1.2.1 玻璃器皿处理。烧杯、比色管:皆分别用自来水、蒸馏水冲洗3次,热硝酸浸泡30 min,超纯水冲洗3次,烘干。

1.2.2 样品预处理方法。准确称取 1.0000 g 样品于100 mL烧杯中,加入一定量分解试剂,盖上表面皿,放置12 h以上,补加一定量分解试剂,然后将烧杯转移至低温电热板($150\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$),加热至小体积,稍冷,加入5 mL 1:1盐酸煮沸,取下,冷却后转移至25 mL比色管中,用超纯水定容。

植物样品分解方法主要试剂和用量^[3-5]如下:方法①, HNO_3 15 mL和 H_2O_2 3~5滴;方法②, HNO_3 和15 mL HClO_4 1 mL;方法③, HNO_3 15 mL和 K_2CrO_7 溶液(2 mg/mL) 1 mL。样品分解后有悬浮物的,测定时先过滤。

1.2.3 标准曲线配制。按照标准溶液曲线点浓度,计算好汞标准溶液用量,标准系列浓度分别为0、0.100、0.200、0.400、0.600、0.800、1.000 ng/mL,介质为10%的王水。

1.2.4 试验内容。按照“1.2.2”的分解方法,运用电感耦合等离子质谱仪分别进行了准确度试验、精密度试验、记忆效应试验、加标回收试验等。

2 结果与分析

2.1 仪器测定条件选择 参照仪器默认的条件微调了仪器

作者简介 彭磊(1981-),男,湖南益阳人,工程师,硕士,从事岩石矿物、土壤检测工作。

收稿日期 2016-03-28

的各项参数,使得仪器的稳定性和信号强度能满足汞的测定,部分参数如“1.1.2”所示。内标元素选择^[6]:根据质核比相近原则,铱(Ir)的质核比和汞比较接近,因此,采用 5 ng/mL 浓度的铱作为内标溶液与样品同时进样测定。

2.2 使用不同分解试剂处理后汞标样的测定结果 选取 4 种植物标准样品,采用“1.2.2”的方法分解植物样,用等离子质谱仪测定汞的含量,结果见表 1。

表 1 3 种分解方法汞测定结果

Table 1 Detection results of mercury content by three decomposition methods				
分解方法 Decomposition method	植物样品 Plant sample			
	GSB-3	GSB-7	GSB-5	GSB-11
①	7.72	16.40	11.75	127
②	1.31	3.82	9.55	134
③	1.55	4.25	11.30	145
标准值 Standard value	1.60	3.8±0.8	10.9±1.6	150±20

注:表中各植物标样汞含量测定值为同一样品 3 份平行样的平均值。
Note:The detection value of mercury content were the mean value of three parallel samples.

从表 1 中数据可以看出,HNO₃和 H₂O₂ 组合分解样品得到的结果与标准值对比,GSB-3 和 GSB-7 这 2 个标样结果相差较大,其原因可能是双氧水空白值较高,与低含量的汞数量级接近。HNO₃和 HClO₄组合分解样品时,测定结果相对要好些,标样测定值都低于标准值,可能原因是高氯酸分解样品不充分,一部分汞残留在残渣内,在做重复性分析时也发现,准确性不好的结果,平行性测定结果也不理想。HNO₃和 K₂CrO₇组合分解样品结果最理想,从表 1 中数据可知,标样浓度梯度从低到高,其测定结果和标准值接近。在线加入乙醇改进剂后^[7],再测定上述溶液,对汞的测定结果稍有改良,但总体趋势未变(表 2)。

表 2 在线加入乙醇改进剂时汞测定结果

Table 2 Detection results of mercury after adding ethanol improver				
分解方法 Decomposition method	植物样品 Plant sample			
	GSB-3	GSB-7	GSB-5	GSB-11
①	5.57	6.75	10.50	134
②	1.35	5.61	9.82	137
③	1.58	4.42	11.15	153
标准值 Standard value	1.60	3.8±0.8	10.9±1.6	150±20

综合上述测定结果可以看出,采用 HNO₃和 K₂CrO₇ 组合分解植物样品,用等离子质谱仪测定汞是可行的。

2.3 记忆效应试验 配制一高浓度汞溶液和空白交替测定,发现前一高浓度对空白值检测强度影响很小,由此判断电感耦合等离子质谱法测汞记忆效应不明显。

2.4 空白试验和检测限 铱做内标,ICP-MS 连续测定同一样品空白溶液多次,得到汞的测定结果如下:11 次连续测定汞的测定值依次为 0.024、0.021、0.019、0.019、0.023、0.021、0.022、0.023、0.020、0.021、0.024 ng/mL。从测定结果看,空白测定值重现性良好,比较稳定,理论检出值和原子荧光光谱法为同一数量级。

根据标准偏差(S)公式可以间接求出该方法的检出限,理论值一般按空白值标准偏差的 3 倍来计算检出限^[8],也有的是按 10 倍来计算的。

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

式中, x_i 为第*i*次测得的汞含量 (ng/mL); $\bar{x}$ 为汞的平均含量 (ng/mL);*n*为测定次数。将汞连续测定的结果数据代入上述公式,计算出该方法的理论检出限约为 0.1 ng/g。

2.5 精密度试验 选取 2 种不同汞含量的植物标准样品,按“1.2.2”方法进行处理,仪器测定结果如表 3 所示。

表 3 精密度试验结果

Table 3 Results of precision test		
植物样品 Plant sample	多次测定值 Multiple measurements // ng / g	相对标准偏差(RSD) Relative standard deviation // %
GSB-7	4.0、3.9、3.6、3.2、3.7、4.0、4.25、4.1、3.6	6.3
GSB-11	153.1、151.7、152.4、155.3、151.5、150.2、152.7、152.9、154.4	1.0

从表 3 可以得出,2 个标样的相对标准偏差都小于 10%,能满足植物样品的测定要求,且含量越高检测偏差越小,重复性越好。

2.6 加标回收试验 在 3 个植物标准样品中分别加入一组标准溶液:GSB-3 中加入汞量分别为 0.4、0.8、1.0 ng,GSB-7 中加入汞量分别为 1.0、2.0、3.0 ng,GSB-11 中加入汞量分别为 50.0、80.0、100.0 ng,按“1.2.2”中样品处理方法步骤操作,做回收率试验,其结果见表 4。

表 4 汞加标回收结果

Table 4 Recovery results of mercury				
标准样品 Standard sample	汞标准值 Standard value of mercury // ng	加入汞量 Added amount of mercury // ng	实测值 Measured value // ng	回收率 Recovery rate // %
GSB-3	1.6	0.4	1.85	92.5
		0.8	2.48	103.3
		1.0	2.63	101.1
GSB-7	3.8	1.0	4.62	96.2
		2.0	6.00	103.4
		3.0	7.24	106.5
GSB-11	150.0	50.0	189.00	94.5
		80.0	225.00	97.8
		100.0	261.00	104.4

表 4 中回收率结果表明,不同含量的汞样品测定时,回收率都在合理范围内,都能适应该方法的检测。

3 结论

该试验结果显示,在低温敞口溶解环境下,使用 HNO₃和 K₂CrO₇ 组合分解植物样品,电感耦合等离子质谱测定不同植物样汞含量,检出限可达到 0.1 ng/g,相对标准偏差小于 10%,回收率范围在 92%~107%。试验表明,该方法测定植物样中汞,准确可靠,重现性好,若能控制好空白强度,则对

促进半夏珠芽形成,能增加块茎数量和大中块茎数比例。单株及块茎鲜重和干重、净产量、增殖率及折干率亦以 9 月下旬(9 月 22 日)左右采收的最高。水溶性浸出物平均含量在 9 月下旬~10 月上旬均较高。表明在该试验区川半夏块茎产量最佳采收时间应为 9 月下旬,即农历“秋分”前后(2015 年秋分为 9 月 23 日)。因为这时半夏块茎在土壤中生长时间相对最长,总块茎数和大、中块茎数较多,粉性足,净产量、增殖率及折干率均最高;水溶性浸出物平均含量高,品质好;加上加工时气温高,鲜半夏块茎发酵快,容易脱皮,晒干也快,加工后商品半夏药材颜色洁白。这一结论与白权等^[9]、侯典云等^[10]的研究结果相似。

3.2 半夏不同采收期主要产量性状的相关性研究 半夏属块根作物,其块茎产量的高低与块茎性状变化关系较为密切。阮培均等^[11]研究提出半夏块茎百粒重是决定其产量的关键。张小斌等^[12]对商洛半夏适宜采收期研究指出,商洛半夏块茎在 9 月中旬~10 月中旬采收,其产量和折干率最高。赵忠堂等^[13]研究表明半夏春播秋收栽培以 9 月中、下旬采收为宜,此时的产量和折干率均达最高,这与该试验的研究结果一致。

3.3 半夏不同采收期主要有效成分含量的研究 梁娴等^[14]研究指出半夏不同采收期的总生物碱含量存在差异,10 月中旬采收的总生物碱含量最高。曾建红等^[15]研究得出半夏生物碱含量以 8 月下旬采收的为最高,单株平均生物碱产量以 10 月下旬~11 月上旬采收的为最高,半夏最佳采收期为 10 月下旬~11 月上旬。李西文等^[16]分析认为半夏在春播夏收的,应选在第 1 次倒苗初期采收,此时的总生物碱含量和单株产量达到最高水平,以叶黄而未枯萎倒下时最佳;

第 2 次倒苗过程不宜采收。该研究结果表明,川半夏 9 月下旬~10 月中上旬采收的水溶性浸出物含量最高,与李西文等^[16]、曾建红等^[15]的研究结果不尽相同,但与梁娴等^[14]的研究结果一致。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2015 年版(一部)[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:119,202.
- [2] 万德光. 四川道地中药材志[M]. 成都:四川科学技术出版社,2005:204.
- [3] 蔡鹏,彭正松,罗成科,等. 三叶半夏组培苗生长情况调查[J]. 现代中药研究与实践,2006(2):16-19.
- [4] 王海玲,王孝华,梅艳,等. 喀斯特温和气候区半夏不同采收期研究[J]. 耕作与栽培,2010(3):8-9.
- [5] 李西文,马小军,宋经元,等. 半夏规范化种植、采收研究[J]. 现代中药研究与实践,2005,19(2):29-34.
- [6] 张晓伟,王小峰,张兴翠. 半夏研究概况[J]. 现代中药研究与实践,2006(6):57-61.
- [7] 曾小群,彭正松. 野生半夏人工栽培条件下的生长与繁殖[J]. 中国中药杂志,2008,33(8):878-883.
- [8] 汪安,柯发桂. 半夏丰产的关键措施[J]. 现代中药研究与实践,2004,18(2):6-7.
- [9] 白权,李敏,贾敏如,等. 半夏采收加工标准探讨[J]. 中国药师,2006(5):417-419.
- [10] 侯典云,徐虹,施江,等. 组培半夏适宜采收期研究[J]. 江苏农业科学,2011,39(3):329,332.
- [11] 阮培均,梅艳,王孝华,等. 喀斯特山区半夏产量与 4 个经济性状的关联研究[J]. 中国农学通报,2009,25(24):200-203.
- [12] 张小斌,王新军,唐养璇,等. 商洛半夏适宜采收期研究[J]. 四川中医,2007,25(3):45-46.
- [13] 赵忠堂,袁燕东,手学军,等. 半夏不同收获期的折干率与产量的探讨[J]. 基层中药杂志,2000,14(2):46-47.
- [14] 梁娴,罗充,姚红艳,等. 半夏不同采收期鸟苷、总生物碱含量的变化[J]. 安徽农业科学,2010,38(9):4967-4968.
- [15] 曾建红,彭正松. 不同采收期半夏生物碱含量的变化规律[J]. 中南林学院学报,2004,24(4):109-111.
- [16] 李西文,马小军,宋经元,等. 半夏不同生长发育时期总生物碱含量动态变化的研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(8):687-688.

(上接第 97 页)

于更低含量汞也可以准确测定。

参考文献

- [1] 李聪,王文华,韩秀云,等. 宁东能源化工基地土壤中汞污染现状与分布特征[J]. 安徽农业科学,2015(33):207-208,238.
- [2] 田富饶,杨兰花,叶旭炎,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定化妆品中的汞、铅、砷、镉[J]. 化学研究,2011,22(5):91-94.
- [3] 倪张林,唐富彬,屈明华. 不同前处理方法测定植物油中重金属的研究[J]. 中国油脂,2012,37(7):85-87.
- [4] 沈敏强,赵丽丽,吴江,等. 不同消解方法下植物中汞的测定及比较

[C]//第三届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 天津:中国农业生态环境保护协会,2009.

- [5] 马伟. 两种土壤消解方法测定汞元素的验证[J]. 青海环境,2011,21(4):188-190.
- [6] 谢云欣,李东雷,左宇昕. ICP-MS 检测饮用水中汞的方法研究[J]. 生命科学仪器,2009,7(9):19-21.
- [7] 李艳香,梁婷,汤行,等. 乙醇基体改进 ICP-MS 法直接测定植物中的痕量 As, Se, Sb 和 Te[J]. 分析实验室,2010(5):29-32.
- [8] 马道明,杜耀伟,岳曼,等. ICP-MS 测定饮用水中汞[J]. 广州化工,2012,40(13):121-123.