

# 原子荧光光谱法同时测定粮食中砷汞总量的条件选择及干扰控制

姚晶<sup>1</sup> 任蓉<sup>1</sup> 樊婷<sup>1</sup> 苏春燕<sup>1</sup> 汪海峰<sup>2</sup>

(1 苏州市吴中区粮油质量监测中心, 江苏 苏州 215156;

2 南京财经大学食品科学与工程学院, 南京 210003)

**摘要** 通过优化原子荧光光谱仪的原子化高度、负高压、灯电流和载气流量等4个主要工作条件,并对仪器产生干扰的因素环境温度、光源稳定性、试剂进行研究,并用加标回收率实验对方法的准确度进行验证,确定了原子荧光光谱法同时测定粮食中砷汞总量时的最优条件和有效的干扰控制方法。结果显示,在最优条件下,As的检出限为0.0247 ng/mL,相对标准偏差(RSD)为0.37%,线性相关系数 $r=0.9999$ ;Hg检出限为0.0015 ng/mL,相对标准偏差(RSD)为0.44%,线性相关系数 $r=0.9999$ ,仪器检测稳定性好,灵敏度高,各项指标均优于标准规定,且检测结果精密度高、准确性好。

**关键词** 原子荧光光谱法;砷;汞;条件选择;干扰控制

中图分类号:O657.34;TH744.15 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)04-0000-00

## Selection of Working Conditions and Interference Control for Simultaneous Trace Analysis the Content of As and Hg in Grain by AFS

YAO Jing<sup>1</sup>, REN Rong<sup>1</sup>, FAN Ting<sup>1</sup>, SU Chunyan<sup>1</sup>, WANG Haifeng<sup>2</sup>

(1. Suzhou Wuzhong Grain and Oil Quality Inspection Center, Suzhou, Jiangsu 215156, China;

2. College of Food Science & Engineering of NUFE, Nanjing, Jiangsu 210003, China)

**Abstract** The stability and sensitivity of AFS with working conditions such as atomization height, negative high voltage, lamp current and carrier gas flow rate were investigated and optimized. The interference factors, such as ambient temperature, light source stability and reagent were studied, the accuracy of the experiment was carried out by recovery experiments, the optimum conditions and effective interference control methods for simultaneous determination of arsenic and mercury in grain by atomic fluorescence spectrometry were determined. The results show that under the optimum conditions, the detection limit of As is 0.0247 ng/mL, the relative standard deviation (RSD) is 0.37%, the linear correlation coefficient  $r=0.9999$ ; the detection limit of Hg is 0.0015 ng/mL, the relative standard

收稿日期:2019-02-19 修回日期:2019-04-09

基金项目:东吴技能大师工作室项目

作者简介:姚晶,男,工程师,主要从事粮油质量检验研究。E-mail:yaojing05@sina.com

本文引用格式:姚晶,任蓉,樊婷,等.原子荧光光谱法同时测定粮食中砷汞总量的条件选择及干扰控制[J].中国无机分析化学,2019,9(4):1-3.

YAO Jing, REN Rong, FAN Ting, et al. Selection of Working Conditions and Interference Control for Simultaneous Trace Analysis the Content of As and Hg in Grain by AFS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 1-3.

deviation (RSD) is 0.44%, and the linear correlation coefficient  $r=0.999$ . The instrumentation has good stability, high sensitivity, and each index is superior to the standard, and the test results have high precision and accuracy.

**Keywords** atomic fluorescence spectroscopy(AFS); As; Hg; conditions optimized; interference control

## 前言

目前,砷汞总量测定方法为现行国家标准方法 GB 5009.17—2014 和 GB 5009.11—2014,均为原子荧光光谱法<sup>[1-2]</sup>,其原理是在一级反应器中,被测金属元素与初生态氢 H\* 反应生成气态的氢化物,在气液分离器内,气态氢化物逸出,在原子化器被检测器检测到产生信号<sup>[3]</sup>,此方法操作简便、干扰少、检出限低、灵敏度高<sup>[4-6]</sup>被广泛使用。虽然仪器推荐的使用条件相似,但是,在实践测定过程中,针对不同的测定要求,应选择最适的工作条件,同时,还应充分考虑到干扰对仪器的稳定性和灵敏度的影响,特别是在检测过程中气相干扰和液相干扰因素带来的影响,而国内关于干扰因素的研究少有报道。因此,本文通过考察不同工作条件,对仪器工作条件进行优化,同时研究对仪器稳定性和灵敏度的影响,分析归纳相关规律,以期通过有效控制,获得更好的稳定性和灵敏度,保证测试结果的准确。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

6500 型双通道原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司),Topex 微波消解平台(上海屹尧仪器科技发展有限公司),明澈超纯水机(美国默克密理博),FA2004 电子天平(上海衡平仪器仪表厂),空调(广州美的集团),HTC-1 型温湿度计(得力集团)。

盐酸(GR),硝酸(GR),氢氧化钾(GR),硼氢化钾(99%,天津南开允公合成技术有限公司)。

GBW(E)083186 汞标准储备溶液(1 000 mg/mL,5%硝酸)、BW30018-1000-N-50 砷标准溶液(1 000 mg/mL,2%硝酸)均购自坛墨质检标准物质中心;高纯氩( $\omega_{Ar} \geq 99.99\%$ ,苏州金宏气体有限公司);其余试剂均为分析纯,所有试剂均现配现用,实验用水为二次去离子水。

检测样品为稻谷,由苏州市吴中区粮食购销总公司提供。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 检出限和重复性的测定

测定盐酸(5%)空白溶液的荧光强度,连续测定 11 次,计算空白溶液的标准偏差,计算公式:  $S_0 =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_0 - \bar{I}_0)^2}{n-1}}$$

其中  $S_0$  为标准偏差,  $I_0$  为某次测定值,  $\bar{I}_0$  为 11 次测定平均值,  $n$  为测定次数;测定标准空白溶液和标准溶液浓度(As: 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 ng/mL; Hg: 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 ng/mL)的荧光强度  $IF$ ,以线性回归拟合标准曲线,得到线性方程,计算其检出限  $D_L$ ,计算公式:  $D_L = \frac{3S_0}{b}$ ,其中:  $b$  为线性方程斜率。

对标准溶液连续测定 7 次,求其相对标准偏差,计算公式:  $RSD/\% = \frac{S}{\bar{I}} \times 100\%$ ,其中:  $S$  为 7 次测定的标准偏差,  $\bar{I}$  为标准溶液的平均荧光强度。

#### 1.2.2 仪器条件的选择

分别考察原子荧光光谱仪的仪器条件原子化高度(8、9、10、11 mm),负高压(250、260、270、280、290、300 V),灯电流(As 灯 30、40、50、60、70 mA、Hg 灯 10、15、20、25、30 mA),载气流量(200、300、400、500、600 mL/min)等 4 个主要因素对仪器的影响,对同一标准溶液进行自动稀释,自动进样,延迟时间 1 s,读数时间 19 s,峰面积定量,稳定性和灵敏度测试方法同 1.2.1,选择最佳仪器工作参数。

#### 1.2.3 干扰因素的控制

**环境温度干扰:**在最佳的仪器工作条件下,考察不同环境温度对测定的影响。通过空调设定温度,以温度计数值为确定测试温度,待室温到达设定值后,恒温平衡 30 min 后开始测试,保持室温波动在设定值  $\pm 0.5$  °C 以内,依次设定不同温度(16、18、20、22、24、26 °C)对稳定性和灵敏度的干扰,测试方法同 1.2.1。

**光源稳定性干扰:**在最佳的仪器工作条件下,考察不同预热时间测定的影响,依次考察不同预热时间(10~50 min)对稳定性和灵敏度的干扰,测试方法同 1.2.1。

**试剂干扰:**在最佳仪器工作条件下,相同环境最温度预热 30 min 后,依次考察 5%(V/V)不同种类酸(HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HAc)、不同浓度(V/V)酸

(1%、3%、5%、7%、9%)、不同浓度  $\text{KBH}_4$  (5、10、15、20、25、30 g/L) 对稳定性和灵敏度的干扰,测试方法同 1.2.1。

#### 1.2.4 样品测试

样品经清理混匀后,经实验磨粉碎过筛后放入广口瓶备用。称取粉碎制样 0.5 g(精确到 0.001 g)至消化内管,加入 5.0 mL 硝酸后进行微波消解,微波消解条件为 10 °C/min 升温至 120 °C,保温 5 min;5 °C/min 升温至 160 °C,保持 5 min;5 °C/min 升温至 180 °C,保持 20 min,消解液冷却后加超纯水定容至 10 mL 待测。加标试样在加入硝酸后加入一定体积标准溶液达到目标浓度,对样品按最佳仪器条件,控制干扰因素稳定情况下进行测定,同时做空白实验和平行实验,加标回收率实验的加标量如表 1 所示。

表 1 加标回收率实验的加标量

Table 1 Recovery test schedule

水平	As 加标量/(ng · mL <sup>-1</sup> )	Hg 加标量/(ng · mL <sup>-1</sup> )
1	1.0	0.1
2	5.0	0.5
3	10.0	1.0

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器条件的选择

为了获得稳定可靠的测定结果,必须对仪器的测定条件进行优化选择。

#### 2.1.1 原子化器高度

表 2 给出了不同的原子化器高度对测定元素的精密度和检出限的影响。

从表 2 数据可知,随着原子化高度的增加,As 的稳定性和灵敏度均渐下降,可知 As 的最佳原子化高度为 8 mm;Hg 的稳定性先降后升,灵敏度均渐下降,当原子化高度为 10 mm 时,Hg 的稳定性和灵敏度最佳。在双通道同时测定时,仅可设置同一高度,因此,选择 10 mm 作为设定值,此时 Hg 已为

最佳,As 的稳定性和灵敏度较最佳时亦下降较小。

表 2 原子化高度的选择

Table 2 Selection of atomizer height

原子化器高度/mm	As		Hg	
	RSD /%	$D_L/((\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}))$	RSD /%	$D_L/((\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}))$
8	0.526	0.008 3	1.351	0.007 2
9	0.536	0.008 0	1.085	0.004 7
10	0.766	0.009 0	0.444	0.003 5
11	1.135	0.009 0	1.283	0.003 5

#### 2.1.2 负高压

负高压是施加在阳极和阴极间的电压,直接决定光电倍增管的放大倍数,负高压增大,灵敏度随之提高,但负高压增大的同时,信号噪声增大,稳定性降低,因此,测定时须选择最合适的负高压,见表 3。

表 3 负高压的选择

Table 3 Selection of negative high voltage

负高压/V	As		Hg	
	RSD/%	$D_L/((\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}))$	RSD/%	$D_L/((\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}))$
250	1.732	0.053 7	1.004	0.013 1
260	1.017	0.048 0	0.971	0.010 8
270	0.784	0.036 8	0.504	0.007 7
280	0.884	0.022 9	1.016	0.005 6
290	0.873	0.017 5	4.321	0.003 4
300	4.727	0.011 8	4.985	0.002 3

从表 3 可以得出,负高压由 250 至 300 V 时,As 和 Hg 的稳定性均先升后降,灵敏度均随着电压增加,不断提高,每增加 20 V,灵敏度约提高一倍。在双通道同时测定时,仅可设置同一负高压,实验选择 270 V 作为设定值,此时 As、Hg 稳定性均为最佳,灵敏度亦较好。

#### 2.1.3 灯电流

灯电流在一定范围内与产生荧光强度存在线性关系,随着灯电流的增加,荧光强度逐渐增强,但电流增大,噪声增大,稳定性下降。因此要根据测定要求,选择合适的灯电流,见表 4。

表 4 灯电流的选择

Table 4 Selection of lamp current

As 灯电流/mA	As RSD/%	As $D_L/((\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}))$	Hg 灯电流/mA	Hg RSD/%	Hg $D_L/((\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}))$
30	0.734	0.029 8	10	0.983	0.005 3
40	1.025	0.021 0	15	0.592	0.002 6
50	1.057	0.022 2	20	0.712	0.001 9
60	0.953	0.010 9	25	0.882	0.001 8
70	1.981	0.005 2	30	1.492	0.001 8

从表 4 可以得出,随着灯电流增大,As、Hg 的检出限不断提高,但稳定性不断下降,当 As 灯电流 60 mA,Hg 灯电流 15 mA 时,灵敏度分别为 0.010

9、0.002 6 ng/mL,已满足检测要求,且稳定性较好,灯电流继续提高,虽然灵敏度仍有所提高,但稳定性显著下降,在满足分析灵敏度的要求下,应尽量

选择较小的灯电流作为工作电流,以延长灯的使用寿命,因此,As、Hg 灯电流分别设置为 60 mA、15 mA。

#### 2.1.4 载气流量

由于载气流量的大小直接影响 Ar-H<sub>2</sub> 火焰的形状、大小,对仪器的灵敏度和稳定性均有较大的影响,因此,在测定时应选择合适测定的载气流量,见表 5。

表 5 载气流量的选择

Table 5 selection of carrier gas flow

载气流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	As RSD /%	As D <sub>L</sub> /(ng·mL <sup>-1</sup> )	Hg RSD /%	Hg D <sub>L</sub> /(ng·mL <sup>-1</sup> )
200	1.243	0.0122	0.853	0.003 6
300	0.719	0.003 3	0.368	0.001 3
400	0.782	0.011 1	0.504	0.002 3
500	1.039	0.013 2	0.543	0.002 4
600	0.932	0.026 8	0.962	0.003 7

从表 5 数据可知,载气从 200 逐渐增大至 600mL/min 时,稳定性和灵敏度均呈现先升后降的趋势,载气流量小时,火焰焰型圆矮,稳定性和灵敏度均较低,随着载气增大,火焰焰型逐渐变直变高,稳定性和灵敏度提高,在载气流速为 300 mL/min, As、Hg 的稳定性和灵敏度均为最佳,载气流量继续增大,稳定性和灵敏度又开始下降。

## 2.2 干扰因素的控制

### 2.2.1 环境温度的干扰控制

根据原子荧光光谱仪工作原理可知,环境温度在测定过程中,主要影响氢化物的发生效率,氢化物的逸出、传输及其热稳定性,会同时引起液相干扰和气相干扰,因此,测定时应对环境温度要严格控制,避免引起干扰,见表 6。

表 6 环境温度的干扰

Table 6 Disturbance of ambient temperature

环境温 度/℃	As				Hg			
	空白 IF	RSD/%	D <sub>L</sub> /(ng·mL <sup>-1</sup> )	r	空白 IF	RSD/%	D <sub>L</sub> /(ng·mL <sup>-1</sup> )	r
16	168.600	2.146	0.022 2	0.997 8	273.726	1.251	0.009 3	0.997 6
18	169.585	1.473	0.011 7	0.998 1	327.639	1.147	0.008 7	0.997 8
20	171.333	0.766	0.015 1	0.999 6	527.481	0.538	0.006 5	0.999 4
22	174.098	0.591	0.006 4	1.000 0	966.543	0.502	0.005 5	0.999 9
24	172.175	0.665	0.006 3	0.999 9	1217.071	0.551	0.005 5	1.000 0
26	186.391	0.986	0.007 7	0.999 8	1532.964	1.021	0.006 5	0.999 8

从表 6 可知,当环境温度低于 20℃ 时,反应不充分,氢化物发生效率偏低,稳定性较差,灵敏度不高,线性达不到测定要求;当环境温度达到 20℃ 以上时,稳定性、灵敏度较好,且线性符合测定要求;当环境温度达到 26℃ 时,空白荧光强度增高,噪声增大,灵敏度和标准曲线线性较好,但稳定性已有所下降,虽然目前国内仪器标识的工作环境温度范围较宽,在实际测定中,应控制在 20~25℃ 为宜。

### 2.2.2 光源稳定性

光源的稳定性对原子荧光光谱会产生一定影响,这是原子光度光谱仪的光学结构所决定的,由于国产的仪器光路系统是无色散系统,一般采用日盲光电倍增管检测荧光信号,当光源不够稳定,荧光信号比发射和吸收信号更弱,此时检测器则容易受到散射光的干扰,因此,可通过提前预热,使工作灯稳定来避免干扰,见表 7。

表 7 光源稳定性的干扰

Table 7 Disturbance of light source stability

稳定时间/ min	As				Hg			
	空白 IF	RSD/%	D <sub>L</sub> /(ng·mL <sup>-1</sup> )	r	空白 IF	RSD/%	D <sub>L</sub> /(ng·mL <sup>-1</sup> )	r
10	97.401	1.860	0.065 0	0.988 3	211.561	0.741	0.009 4	0.983 9
20	156.63	0.553	0.010 3	0.990 4	232.545	0.566	0.006 5	0.989 7
30	168.600	0.561	0.010 2	0.999 8	327.726	0.538	0.006 3	0.999 6
40	169.585	0.591	0.011 7	0.999 8	327.639	0.520	0.006 7	0.999 8
50	167.391	0.586	0.012 0	0.999 8	325.964	0.521	0.006 5	0.999 8

从表 7 可知,当预热时间不足时,稳定性较差,灵敏度不高,线性系数低,仪器达不到测定要求,经

过 30 min 预热后,各项指标均得到了明显的改善,此时,稳定性、灵敏度、线性相关系数均较好,符合测

定要求。因此,在操作时,为了保证光源稳定性,至少使仪器稳定 30 min 再开始测定,可以有效避免光源不稳定带来的干扰。

### 2.2.3 试剂的干扰

酸和硼氢化钾是反应体系重要的试剂,不同的试剂在反应过程中会影响还原态氢的生成速率、氢

化物的逸出等,易造成气相干扰和液相干扰,因此,根据测定元素,应选择合适的试剂,并确定最佳的反应浓度。

#### 2.2.3.1 酸种类的选择

不同酸种类对测定的影响见表 8。

表 8 酸种类的干扰

Table 8 Disturbance of acid types

酸	As				Hg			
	空白 <i>IF</i>	RSD/%	$D_L/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r$	空白 <i>IF</i>	RSD/%	$D_L/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r$
HCl	154.098	1.473	0.006 4	1.000 0	966.543	0.417	0.003 5	0.999 9
HNO <sub>3</sub>	70.519	1.509	0.006 5	0.999 9	494.273	1.039	0.003 2	0.999 8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82.284	1.946	0.007 6	0.999 7	433.741	1.816	0.003 7	0.999 7
HA <sub>C</sub>	56.321	2.627	0.008 3	0.999 6	317.98	2.392	0.005 5	0.999 7

从表 8 可知,在相同浓度下,不同种类的酸对稳定性和灵敏度均有一定影响。在与还原剂反应时,有机酸多为弱酸,随着反应的进行,质子 H<sup>+</sup> 逐步电离,分级参与反应,而无机酸则是完全电离,全部参与反应,还原态 H<sup>\*</sup> 的产生速率不同,因此,无机酸 HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对稳定性和灵敏度的干扰明显小于有机酸 HA<sub>C</sub>,而背景空白均低于有机酸 HA<sub>C</sub>; HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 同为无机强酸,HCl 带来的干扰略好于 HNO<sub>3</sub>,但 HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 测定时的空白

荧光值明显低于 HCl,而 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应时由于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在,易与被测元素形成微溶性盐类,导致稳定性和灵敏度下降,带来的干扰大于 HCl、HNO<sub>3</sub>,因此,在反应过程中,HCl 应作为首选用酸,但若基底复杂导致空白荧光值偏高或存在微溶沉淀干扰时,可选择 HNO<sub>3</sub> 进行反应。

#### 2.2.3.2 HCl 浓度的选择

不同 HCl 浓度对测定的影响见表 9。

表 9 HCl 浓度的干扰

Table 9 Disturbance of HCl concentration

HCl 浓度 (V/V)/%	As				Hg			
	空白 <i>IF</i>	RSD/%	$D_L/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r$	空白 <i>IF</i>	RSD/%	$D_L/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r$
1	45.275	1.523	0.041 6	0.993 0	936.543	0.841	0.006 3	0.997 9
3	71.519	0.915	0.015 6	0.995 4	944.273	0.730	0.005 2	0.999 8
5	154.098	0.573	0.006 4	0.999 8	966.543	0.714	0.005 3	0.999 9
7	167.321	0.602	0.006 3	0.999 9	977.98	0.729	0.005 5	1.000 0
9	172.842	0.597	0.005 9	0.999 9	982.85	0.703	0.005 7	0.999 9

从表 9 可知,不同 HCl 浓度对 As、Hg 测定的干扰不同。随着 HCl 浓度的增加,测 As 时,空白荧光强度、RSD、 $D_L$  和线性相关系数  $r$  逐渐提高,在浓度达到 5%(V/V)时开始趋于稳定;而测 Hg 时,各项指标并未有较大波动,可见 HCl 浓度变化对测 Hg 带来的干扰不大。因此,在反应时,浓度应不低

于 5%(V/V)的 HCl 浓度,此时 As、Hg 的稳定性、灵敏度和线性相关系数都较好,特别是当反应体系中存在过渡金属元素干扰时,可选用较高的酸浓度,以克服液相干扰。

#### 2.2.3.3 KBH<sub>4</sub> 浓度选择

不同浓度 KBH<sub>4</sub> 对测定的影响见表 10。

表 10 KBH<sub>4</sub> 浓度的干扰

Table 10 Disturbance of KBH<sub>4</sub> concentration

KBH <sub>4</sub> / (g · L <sup>-1</sup> )	As				Hg			
	空白 <i>IF</i>	RSD/%	$D_L/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r$	空白 <i>IF</i>	RSD/%	$D_L/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r$
5.0	63.379	—	—	—	376.288	0.494	0.001 6	0.999 8
10	77.663	0.154	0.036 3	0.992 7	427.595	0.455	0.001 2	0.999 8
15	161.368	0.330	0.026 9	0.999 9	445.500	0.435	0.001 6	0.999 9
20	174.098	0.391	0.026 4	1.000 0	466.543	0.502	0.005 5	0.999 9
25	147.200	0.400	0.026 4	0.999 7	461.158	0.680	0.005 4	0.999 8
30	136.105	0.420	0.026 5	0.999 1	432.058	0.680	0.006 0	0.999 3

从表 10 可知,还原剂  $\text{KBH}_4$  浓度对 As 的影响较 Hg 的影响大,当  $\text{KBH}_4$  浓度为 5.0 g/L 时,As 的稳定性、灵敏度和线性相关系数均无法测得,但 Hg 已可以稳定测得,且满足测定要求,随着  $\text{KBH}_4$  浓度的增大至 15~20 g/L 范围内时,As、Hg 的稳定性、灵敏度和线性相关系数为最佳,当还原剂浓度继续增大,灵敏度较为稳定,但稳定性和线性系数开始下降。还原剂的作用是与酸反应后提供初生态的  $\text{H}^*$  和被测元素形成金属氢化物,还原剂的浓度过大会带来液相干扰,容易引起过度元素的干扰,同时还原剂浓度过高,生成的大量氢,荧光强度变幅增大,导致稳定性下降,灵敏度变差,因此,还原剂

$\text{KBH}_4$  浓度较低为宜,应控制在 15~20 g/L。

### 2.3 样品精密度和加标回收实验

国家标准<sup>[7]</sup>中规定,双道仪器的线性相关系数不小于 0.997,As、Hg 的重复性指标小于 2%,检出限分别为 0.06、0.005 ng/mL<sup>[4]</sup>,1.2.4 中的稻谷样品在最佳仪器条件、控制干扰因素稳定情况下进行测定,As 的浓度为 0.20 ng/mL,检出限为 0.004 7 ng/mL,RSD 为 0.37%,线性相关系数  $r=0.999 9$ ; Hg 的浓度为 0.023 ng/mL,检出限为 0.001 5 ng/mL,RSD 为 0.44%,线性回归系数  $r=0.999 9$ ,各项指标均优于标准规定,见表 11。

表 11 精密度和加标回收实验结果

Table 11 Precision and recovery test results

As					Hg				
加标量/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	实测值/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	平均值/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	变异系数 CV/ %	回收率/ %	加标量/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	实测值/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	平均值/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	变异系数 CV/ %	回收率/ %
1.0	1.13	1.12	0.84	91.50	0.1	0.11	0.11	0.75	87.00
	1.12					0.12			
	1.12					0.10			
	1.10					0.11			
	1.11					0.11			
	1.12					0.10			
5.0	5.09	5.09	0.75	97.77	0.5	0.51	0.51	0.63	97.40
	5.08					0.51			
	5.10					0.51			
	5.08					0.50			
	5.09					0.51			
5.11	0.52								
10.0	9.67	9.68	0.98	94.78	1.0	1.08	1.10	0.55	106.70
	9.66					1.09			
	9.68					1.09			
	9.69					1.11			
	9.71					1.12			
	9.70					1.12			

粮食中 As、Hg 的测定,属于痕量分析,一般情况下被测物质含量小于 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,国家标准<sup>[8]</sup>规定,变异系数应小于 43%,加标回收率范围满足 60%~120%,如表 11 显示,三组实验的变异系数均小于 1.00%,的,As 加标回收率满足的为 95%~105%,Hg 的回收率为 80%~110%,均高于标准规定。

## 3 结论

通过考察主要工作条件对仪器稳定性和灵敏度的影响,研究分析归纳相关规律,并进行了优化,得出最佳工作条件为:原子化高度 10 mm,负高压 270 V、

As 灯电流 60 mA、Hg 灯电流 1 5mA、载气流量 300 mL/min。在此基础上对产生干扰因素进行了研究,研究表明:环境温度应控制在 20~25  $^{\circ}\text{C}$ 、至少预热 30 min、首选 HCl 作为反应酸,浓度应不低于 5%(V/V),还原剂浓度应控制在 15~20 g/L,可获得更好的仪器测试效果;最后进行了三水平加标实验,结果显示,仪器经条件优化后,干扰因素在有效控制下,As 的浓度为 0.20 ng/mL,检出限为 0.024 7 ng/mL,RSD 为 0.37%,线性相关系数  $r=0.999 9$ ; Hg 的浓度为 0.023 ng/mL,检出限为 0.001 5 ng/mL,RSD 为 0.44%,线性相关系数  $r=0.999 9$ ,且稳定性好,灵敏度高,各项指标均优于标准规定。

## 参考文献

- [1]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定:GB 5009.17—2014 [S]. 北京:中国标准出版社, 2012.
- [2]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定:GB 5009.11—2014[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.
- [3]刘新密, 罗国安, 张新荣, 等. 仪器分析. 第2版[M]. 北京:清华大学出版社, 2002.
- [4]孙建刚, 吴亚波, 刘丽萍, 等. 氢化物发生—原子荧光光谱法同时测定纺织品中痕量砷和汞[J]. 光谱实验室 (*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*), 2004, 21(6): 1088—1092.
- [5]段旭, 韩张雄, 白新悦, 等. 赶酸对微波消解—氢化物发生—原子荧光法测定谷物中砷元素的影响[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018, 8(6): 5—8.
- [6]吴雪英, 魏雅娟, 江荆, 等. 氯化亚锡还原—原子荧光光谱法测定银精矿中汞[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018, 8(2): 1—4.
- [7]全国工业过程测量和控制标准化委员会分析技术委员会. 原子荧光光谱仪:GB/T 21191—2007 [S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [8]全国认证认可标准化技术委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404—2008 [S]. 北京:中国标准出版社, 2008.