

微波消解 - 原子荧光法测定夏蝉总汞检测

李奕霄, 曹源源, 罗 怡*

西华师范大学生命科学学院, 四川 南充

收稿日期: 2024年11月15日; 录用日期: 2024年12月29日; 发布日期: 2025年1月3日

摘 要

本研究采用微波消解 - 原子荧光法测定夏蝉体内汞的含量。5 g夏蝉样品经过微波消解后, 载流为5%的硝酸溶液, 还原剂为0.5%氢氧化钾+0.01%硼氢化钠, 利用原子荧光光度计检测。结果显示, 检出限为 $0.045 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2 \geq 0.9998$, 回收率为84.2%~116.40%, $RSD \leq 2.15\%$, 所得出的汞标准曲线呈现良好的线性关系。该方法准确、可靠, 适用于夏蝉体内汞含量检测。

关键词

微波消解, 原子荧光法, 夏蝉, 汞, 植食性昆虫, 土壤重金属

Detection of Total Mercury by Microwave Digestion-Atomic Fluorescence Method

Yixiao Li, Yuanyuan Cao, Yi Luo*

College of Life Sciences, China West Normal University, Nanchong Sichuan

Received: Nov. 15th, 2024; accepted: Dec. 29th, 2024; published: Jan. 3rd, 2025

Abstract

This study utilized microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry to determine the mercury content in Cicada (summer cicada) samples. After microwave digestion of 5g cicada samples, a 5% nitric acid solution was used as the carrier, and a reducing agent mixture of 0.5% potassium hydroxide and 0.01% sodium borohydride was applied. Detection was performed using an atomic fluorescence spectrophotometer. The results showed a detection limit of $0.045 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, with $R^2 \geq 0.9998$. The recovery rate ranged from 84.2% to 116.40%, and the relative standard deviation (RSD) was less than or equal to 2.15%. The mercury standard curve exhibited good linearity. This method is accurate and reliable, making it suitable for detecting mercury content in cicadas.

*通讯作者。

Keywords

Microwave Digestion, Atomic Fluorescence Method, Summer Hopper, Mercury, Herbivorous Insect, Soil Heavy Metal

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着城市化和工业化进程的持续发展以及自然环境污染问题的持续恶化,土壤重金属污染已然成为了世界各国亟待解决的环境问题之一[1]。重金属污染不仅会加剧自然生态环境的持续恶化,还会对生物多样性造成难以估计的破坏。重金属通过植物对土壤中营养和水分的吸收在各食物链中传递和积累,对食物链各物种的代谢和遗传产生深远影响,最终威胁人类的健康[2][3]。植食性昆虫以植物组织、产物为食,是植物的一大消费者。因此,植食性昆虫对于土壤重金属在食物链中的传递起着重要的媒介作用[1][4]。此外,长期处于重金属污染环境中的植食性昆虫,可能会产生适应性进化以应对逆环境。这可能会提升其对杀虫剂等其他逆环境的耐受性[5],从而引发害虫种群大爆发,进而影响农林业的发展[6]。

重金属污染被认为是土壤理化性质遭到破坏的主要因素之一,而汞是最具毒性的重金属污染物的代表。在长期的工业化建设中,由于大量的利用和开采汞,以及各种含汞的化工产品、农药等的使用,导致自然环境中被排放了大量的汞[7]。汞作为典型的剧毒性重金属污染物,具有长期存在于自然环境中的特性,难以被降解[8]。环境中的汞会通过植食性昆虫、鸟类等在食物链中传递并积累,尤其是有机汞,给人类生命健康安全带来了威胁。

夏蝉在破土之前的幼虫时期,生活在土壤下,以吸食植物根部枝叶为生,破土后又以植物枝干的汁液为生[9],相比于目前已有的对蟑螂、蚂蚱、蜘蛛等常见昆虫的研究[10][11],夏蝉体内的汞含量更能体现其与生长环境中汞污染的长期互作效应。以往测量汞含量的常用方法有自动化汞分析仪、冷原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法等[12],但这些方法步骤繁琐且仪器价格普遍昂贵,加大了检测的效率和成本。近年来,原子荧光光谱法(AFS)由于操作简易、高准确度、成本较低等优点被广泛应用于汞检测[8][13]。本研究利用微波消解技术并结合原子荧光光谱法来检测夏蝉体内汞含量,以求为环境保护和重金属元素检测提供有效支持。

2. 材料与方法

2.1. 仪器与试剂

2.1.1. 仪器

AFS-921型原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)、微波消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

2.1.2. 仪器参数

负高压 270 V,汞灯电流 30 mA,原子化器温度室温,原子化器高度 8 mm,载气流量 400 mL/min,屏蔽气 800 mL/min,读数时间 7 s,延迟时间 0.5 s,测定方式为标准曲线法,读数方式为峰面积。

2.1.3. 试剂

1000 µg/mL 汞标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 5%硝酸溶液,取 50 mL 硝酸于超

净水中定容至 1000 mL 并混匀(成都市科龙化工试剂厂); 盐酸(成都市科龙化工试剂厂); 0.5%氢氧化钾 + 0.01%硼氢化钠, 取 0.05 g 硼氢化钠溶于 500 mL 0.5%氢氧化钾溶液并混匀(成都市科龙化工试剂厂)。实验用水为超纯水, 溶液试剂均为优级纯。

2.2. 试验方法

2.2.1. 样品采集

实验过程所用的夏蝉均为 2024 年 7 月于四川省南充市西华师范大学校园中捕获。捕获的夏蝉样本保存于浓度为 75%的乙醇溶液中, 用于检测其总汞含量。

2.2.2. 样品制备及消解

将保存的夏蝉样品用超纯水进行离心洗涤, 去除其表面的杂质并用无尘纸吸干表面水分。最后将样品置于冷冻干燥机中干燥最少 24 小时, 直至恒重。

本实验选取了于四川省南充市西华师范大学中捕获的夏蝉作为样品。称取 0.5 g 夏蝉样品置于微波消解罐中, 加入 0.4 mL 超纯水、5 mL 盐酸、2 mL 硝酸, 轻摇使其混合均匀, 静置 1 h。按照表 1 的程序步骤进行消解, 待消解程序完成且消解罐温度降至 40℃后将其取出, 用超纯水洗净消解罐盖处残留的废液。将消解液置于 25 mL 定容瓶, 用超净水将其定容并混匀静置后, 用 0.45 μm 滤膜进行过滤, 待测。

Table 1. Microwave digestion program

表 1. 微波消解程序

步骤	功率(W)	温度(℃)	升温时间(min)
1	1500	120	7
2	1500	120	3
3	1800	180	10
4	1800	180	15

2.3. 标准曲线的绘制及样品测定

汞灯预热结束后, 将汞标准使用液、样品溶液、样品空白在 2.1.2 的仪器参数下进行测定。选择曲线浓度梯度为 0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 μg/L, 利用仪器自动稀释 1 μg/L 的汞标准溶液, 最终通过仪器软件得到标准曲线。

3. 结果与讨论

3.1. 灯电流和负高压的影响

灯电流和负高压影响仪器检测过程中的精确度和噪声。负高压很大程度上影响原子荧光空白值, 尤其是空白值过高的情况下, 负高压能起到调节作用[14], 使测量结果更加精确可靠。但是更高的负电压也会使机器在工作时的噪音变大。为保证实验仪器的精确度及信噪比, 选定 270 V 的负高压, 30 mA 的负电流。

3.2. 载气流量和屏蔽气电流

载气流量和屏蔽气电流会影响荧光信号和氢氩焰的稳定性, 从而影响实验结果的准确性。屏蔽气在氢氩焰周围形成阻隔空气, 可以保持荧光信号和氢氩焰的稳定。为保证实验结果的准确可靠, 选择载气流速为 400 mL/min, 屏蔽气流速为 800 mL/min。

3.3. 原子化器高度

原子化器高度影响仪器的灵敏度。原子化器高度增加，仪器灵敏度降低。原子化器高度降低，会产生气相干扰。为满足实验需求，选定原子化器高度为 8 mm。

3.4. 还原剂的选择

还原剂是由硼氢化钠和氢氧化钾混合配置。硼氢化钠水溶液具有的不稳定性，而氢氧化钾保证还原剂的稳定性。硼氢化钠的浓度会直接影响氢化物的产生效率。过高浓度的硼氢化钠，会产生过多的氢气；浓度过低又会影响其还原能力和灵敏度。为保证实验结果的可靠性，本实验选择 0.5% 氢氧化钾 + 0.01% 硼氢化钠配置还原剂。

3.5. 载流浓度的选择

微波消解一般选择硝酸作为载流。硝酸浓度过高，会导致硼氢化钠水溶液分解；硝酸浓度过低，可能使溶液中的某些杂质离子对实验结果产生干扰。综合以上因素以及减少强酸对仪器的管道的腐蚀[15]，本实验选择 5% 的硝酸溶液作为载流。

3.6. 标准曲线

根据仪器结果显示，标准曲线方程为： $I = 1280.0876 \times C - 17.4698$ ，相关系数 $R^2 \geq 0.9998$ (见表 2)。根据仪器检出限程序，汞含量范围为 80%~120%，连续平行测定空白溶液 11 次，通过 3 倍试剂空白荧光值得到检出限为 $0.045 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Table 2. Table of the fluorescence values of the standard curve

表 2. 标准曲线荧光值数值表

序号	浓度值 C	荧光强度值 I
S1	0.100	100.45
S2	0.200	230.19
S3	0.400	492.96
S4	0.800	1002.85
S5	1.000	1268.93

3.7. 准确度与精密度

取 6 份样品，加注汞标准溶液，进行 7 次平行测定。结果显示回收率为 84.2%~116.40%， $RSD \leq 2.15\%$ ，证明该方法精确且可靠(见表 3)。

Table 3. Sample determination value and spiking recovery rate

表 3. 样品测定值及加标回收率

样品	测定值	加标浓度	加标测定值	回收率
1	0	2	2.928	97.60%
2	1.037	2	3.365	116.40%
3	0.603	2	2.286	84.20%

4. 注意事项

- 1) 汞具有高灵敏度和剧毒性, 极易造成各种污染。实验过程中所使用的玻璃容器、移液管等均需使用超净水进行充分清洗, 并用 1:1 的硝酸溶液浸泡至少 12 h。
- 2) 实验用水使用超纯水, 配制溶液的试剂均为优级纯。
- 3) 还原剂、载流、标准溶液均需现配现用。
- 4) 实验过程中应全程通风, 谨慎使用强腐蚀性溶液, 避免造成实验室污染。
- 5) 实验仪器昂贵, 实验过程中所用的强腐蚀性溶液浓度应合理控制, 以免造成仪器受损。检测高浓度样品时, 应提前稀释样品。
- 6) 汞灯预热时间最少需要 1 h, 用于降低灯漂移产生的误差[16]。
- 7) 夏蝉样品在捕获后需立即去除其表面的杂质和灰尘, 然后移至浓度为 75% 的乙醇溶液中, 在 -18℃ 干燥冷冻机中保存至实验进行。

5. 结语

夏蝉是在各个城市都普遍存在的植食性昆虫, 其独特的生长繁殖条件, 可以很好地反映出它与生长环境中汞污染的长期互作效应。夏蝉的栖息地具有长期性, 样本量大, 易于捕获, 且采取实验所需的样本量不会破坏其种群结构的稳定性。本研究建立了微波消解-原子荧光法检测夏蝉体内的总汞含量, 该方法灵敏、稳定、成本低且易于操作, 适用于夏蝉体内总汞浓度的检测。

参考文献

- [1] 陈瑾, 王建武, 舒迎花. 重金属污染影响植食性昆虫的研究进展[J]. 应用生态学报, 2020, 31(5): 1773-1782.
- [2] Lei, G.J., Sun, L., Sun, Y., Zhu, X.F., Li, G.X. and Zheng, S.J. (2019) Jasmonic Acid Alleviates Cadmium Toxicity in *Arabidopsis* via Suppression of Cadmium Uptake and Translocation. *Journal of Integrative Plant Biology*, **62**, 218-227. <https://doi.org/10.1111/jipb.12801>
- [3] 邓继福, 王振中. 重金属污染对土壤动物群落生态影响的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(2): 1-5.
- [4] 黄江南, 陈雨萌, 黄越, 等. 重金属积累影响植物和植食性昆虫互作研究进展[J]. 农学学报, 2021, 11(5): 42-45.
- [5] 朱潜, 李有志. 农田重金属污染对昆虫行为及种群影响的研究进展[J]. 华中昆虫研究, 2017, 13(0): 90-95.
- [6] Plachetka-Božek, A., Kafel, A. and Augustyniak, M. (2018) Reproduction and Development of *Spodoptera exigua* from Cadmium and Control Strains under Differentiated Cadmium Stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **166**, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.016>
- [7] 樊慧敏. 原子荧光法测定食品添加剂氢氧化钠中汞含量[J]. 供水技术, 2023, 17(6): 54-56.
- [8] 陈钰. 原子荧光双标准夹心法测定食品中的汞含量[J]. 工业微生物, 2024, 54(4): 102-104.
- [9] 李建道. 蝉的习性与人工养殖技术[J]. 科学种养, 2014(8): 54-54.
- [10] Zheng, D.-M., Wang, Q.-C., Zhang, Z.-S., Zheng, N. and Zhang, X.-W. (2008) Bioaccumulation of Total and Methyl Mercury by Arthropods. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **81**, 95-100. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9393-x>
- [11] 张仲胜, 王起超, 郑冬梅, 等. 葫芦岛地区汞在土壤-植物-昆虫系统中的生物地球化学迁移[J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 2118-2124.
- [12] 王超慧, 张晓丹, 朱风华. 两种消解方法——原子荧光法同时测定鸡源性食品中砷、汞、铅的对比研究[J]. 微量元素与健康研究, 2023, 40(3): 56-59.
- [13] 董娜, 罗蕊超, 李伟航, 等. 液相色谱-蒸汽发生-原子荧光灯用技术测定食品中砷、汞的形态[J]. 江苏调味副食品, 2023(4): 30-33.
- [14] 苗建民, 郑百芹, 葛怀礼, 等. 微波消解-原子荧光法检测牛奶中的汞[J]. 中国畜牧兽医, 2013(s1): 55-57.
- [15] 王春燕, 廉伟伟, 白玉, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定栀子中的砷和汞[J]. 安徽农业科学, 2024, 52(8): 177-179, 186.
- [16] 桑语, 罗怡. 微波消解-原子荧光法测定蚂蚁中的总汞[J]. 化工管理, 2021(13): 52-54.