

测汞仪快速测定保健食品中的总汞含量

陈岩¹, 杨慧¹, 王富华^{1,2}, 朱影³, 耿安静¹

(1. 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广东广州 510640) (2. 农业部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广东广州 510640) (3. 湖北省食品药品监督检验研究院, 湖北武汉 430064)

摘要: 建立了一种固、液体食品中总汞含量快速检测方法。通过测汞仪内置的模块化干燥、热分解、催化还原、金汞齐化、冷原子吸收等组件对样品中汞进行一站式的检测, 无需对样品进行传统的前处理, 避免了样品中汞的污染与损失。该法根据汞浓度建立了高、低两条浓度范围 (0~20 ng 和 20~800 ng) 的标准曲线, 具有检出范围宽 (0~800 ng)、检出限低 (LOD=0.06 μg/kg) 等特点。采用该法测定了固、液态等 6 种保健食品中总汞的含量, 并与现行的食品中总汞的测定国家标准方法进行了比较, 两种方法的检测结果无显著性差异, 通过对标准物质的测定验证表明该法测定结果准确可靠。高、中、低三个浓度水平回收实验测得回收率为 93.20~106.00%, 回收结果令人满意。该方法可推荐作为食品、农产品等国家食品安全抽检工作的快速检测方法。

关键词: 测汞仪; 汞; 快速检测; 食品安全

文章编号: 1673-9078(2014)2-285-289

The Rapid Determination of Total Mercury in Health Food by Direct Mercury Analyzer

CHEN Yan¹, YANG Hui¹, WANG Fu-hua^{1,2}, ZHU Ying³, GENG An-jing¹

(1. Public Monitoring Center for Agro-product, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou 510640, China) (2. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510640, China) (3. Hubei Institute for Food and Drug Control, Wuhan 430064, China)

Abstract: An analytical method for rapid determination of total mercury in different forms of functional food is described. The proposed method employed the inner drying, thermal decomposition, catalytic reduction, gold amalgamation and atomic absorption modules of direct mercury analyzer to determine the total mercury of samples. Moreover, the pretreatment of the samples were unneeded during the analytical procedure, which avoided the exogenous pollution and loss of mercury in samples. Two standard curves with different concentration ranges (0~20 ng and 20~800 ng) were established in the method, which exhibited the characteristics of broad detectable concentration range (0~800 ng) and low detection limit (0.06 μg/kg). The developed method was applied in the analysis of total mercury content in six solid and liquid forms of functional food and the analytical results were compared to the commonly used national standard method-atomic fluorescence spectroscopy, which showed that the two methods had no significant difference. Verification on the recommended value of standard reference material showed that this method was accurate and reliable. Recoveries of the samples at three spiked levels (high, medium and low) were in the range of 93.20% to 106.00%. The method was suggested as a ready-to-use analytical method in safety inspection of food and agricultural products.

Key words: direct mercury analyzer; mercury; rapid determination; food safety

汞是一种常见的全球污染物, 它可通过天然或人类活动的释放进入到水、大气、土壤等环境中, 并且通过皮肤接触、呼吸以及食物链等途径进入人体, 对

收稿日期: 2013-09-24

基金项目: 广东省科技计划项目 (2012A020100002); 广东省促进科技服务业发展计划项目 (2012B040302012); 广东省教育部产学研结合项目 (2010A090200084)

作者简介: 陈岩 (1982-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量安全与检测技术

通讯作者: 王富华 (1962-), 男, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全

人体健康产生严重危害^[1-2]。因此在食品安全检测工作中, 汞是重点监测的重金属元素之一。目前, 汞的常见测试方法有氢化物发生器原子荧光法^[3]、溶出伏安法^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法^[5]、冷蒸气原子吸收光谱法^[6]、分光光度法^[7]、传感器法^[8]等多种分析方法。不同的分析方法均存在着一定的缺陷与不足, 如氢化物发生器原子荧光法、冷蒸气原子吸收光谱法、分光光度法等光谱分析方法均需要对样品进行样品消解、样品稀释等复杂的前处理过程^[3, 6], 这些前处理过程控制的好坏直接影响到测定结果的准确性。电感耦

合等离子体法虽然灵敏度高,然而它不仅需要上述复杂的前处理过程,而且仪器价格昂贵,维护费用高,操作复杂^[5]。电化学方法如溶出伏安法仅能够测定具有氧化还原价态的重金属离子,不能测定重金属的总量^[4]。因此,寻求一种灵敏度高、干扰因素少的重金属汞含量快速检测方法成为食品安全检测工作中的迫切需求。

DMA-80型测汞仪是一种集热分解、催化、汞齐化及原子吸收光度计于一体的样品中总汞含量测定的仪器,由于它克服了样品前处理的繁琐步骤,能够对样品中的汞进行快速准确的测量,美国国家环保署(EPA)专门为其认证了EPA方法^[9]。目前,采用测汞仪对样品中汞的测定已经在环境监测及科研领域受到广泛的关注与应用^[10]。然而,在我国食品安全检测工作中,国家推荐标准仍首选原子荧光光谱法^[11]。费时、耗酸的样品消解前处理过程给食品安全监督抽查检验、应急检验工作带来了极大的工作量,甚至可能因此带来交叉污染。本文分别以3种固体和3种液体样品为例,采用DMA-80型测汞仪对不同形态食品中总汞含量进行测定,并将测定结果与传统的原子荧光光谱法进行比较,获得了比较满意的检测结果,该法可以作为食品及农产品等安全监测工作的批量快速检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

DMA-80直接测汞仪,意大利Milestone公司;AFS-3100原子荧光光度计,北京海光仪器公司;Mars微波消解仪,美国CEM公司;MS204S型电子天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司。

螺旋藻片、保健茶、润喉糖、氨基酸口服液、补锌口服液、保健饮料均购自商场或大型超市。汞单元素标准溶液(GBW08617, 1000 μg/mL)来自中国计量科学研究院;杨树叶成分分析标准物质(GBW07604)来自地矿部物化探研究所;生物成分分析标准物质-圆白菜(GBW10014)来自地球物理化学勘查研究所;浓硝酸(优级纯)、30%过氧化氢(优级纯)、浓盐酸(优级纯)购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水为一级水。

1.2 实验方法

1.2.1 测汞仪法(DMA法)

1.2.1.1 仪器参考条件

干燥温度 200 °C,干燥时间 60 s;催化温度

650 °C,催化时间 60 s;分解温度 650 °C,分解时间 120 s;齐化温度 650 °C,齐化时间 12 s;信号采集时间 24 s,清洗时间 60 s。

1.2.1.2 标准曲线的绘制

准确吸取一定量的汞单元素标准溶液,以5%硝酸稀释成所需浓度的汞标准使用溶液。再分别移取少量汞标准使用溶液于石英样品舟中,使得标准系列中汞的含量为0 ng、2.50 ng、5.00 ng、10.0 ng、15.00 ng、20.00 ng、30.00 ng、50.00 ng、100.00 ng、150.00 ng、200.00 ng、300.00 ng、500.00 ng、800.00 ng,置于测汞仪中分别进行测定,绘制标准曲线。

1.2.1.3 测定

准确称取约0.2 g样品于测汞仪配备的样品舟内,样品通过自动进样盘进入测汞仪,经过干燥、热分解、催化、汞齐化等过程后,最后由内置的原子吸收光度计模块测定出样品中汞的含量。每个样品重复测定三次取平均值。

1.2.2 原子荧光法(AFS法)

1.2.2.1 样品前处理

取待测固体样品20~30 g用清洁的粉碎机打碎并充分混合,若为液体样品则称前摇匀。称取约0.5 g混合均匀的样品于50 mL聚四氟乙烯消解管中,加入6 mL浓硝酸和1 mL 30%过氧化氢,于110 °C的电热板上预消解1 h,冷却后拧紧盖子,置于微波消解仪上消解,消解完毕后赶酸,将消解液转入25 mL比色管中,用蒸馏水定容,备用。

1.2.2.2 仪器参考条件

微波消解程序:功率为1600 W,115 °C升温10 min,维持10 min;150 °C升温10 min,维持10 min;185 °C升温10 min,维持10 min。原子荧光条件:负高压280 V,原子化器高度10 mm,载气流速400 mL/min,屏蔽器流速900 mL/min,灯电流30 mA,积分方式为峰面积。

1.2.2.3 标准曲线的绘制

将汞单元素标准溶液用2%稀硝酸逐级稀释得到100 μg/L的汞标准使用液,再分别吸取不同量的汞标准使用液于50 mL容量中,各加入2.5 mL浓盐酸,用纯水定容,摇匀,得到0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.60、2.00 μg/L汞系列标准溶液,按原子荧光光谱仪操作程序进行标准曲线的绘制。同法进行待测样品的测定,每个样品测定三次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

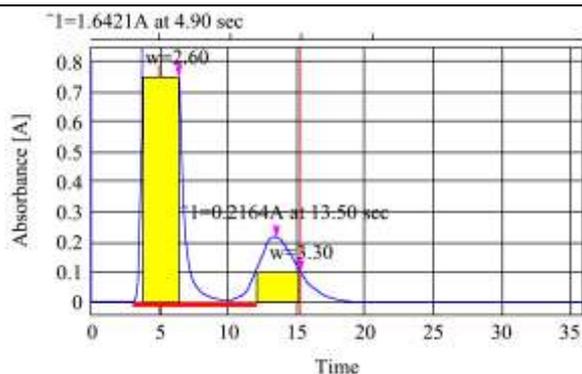


图1 测汞仪测定典型样品的光谱图

Fig.1 The spectrogram of typical sample determined by direct mercury analyzer

测汞仪具有两个吸收池。在样品测量过程中，汞蒸气首先被带入长的吸收池中，然后被带入短的吸收池中。根据汞蒸气进入长短两个吸收池的时间的先后顺序，同一样品读取两次吸收值（见图1）。根据被测标准溶液系列中汞的含量的高低，测汞仪自动选择不同量程的标准曲线进行拟合，相应的标准曲线如图1所示。在标准曲线的绘制过程中有多种拟合方式，两组浓度范围均采用最佳相关系数的拟合方式进行拟合，低浓度范围为0~20 ng，相关系数R=0.9996；高浓度范围为20~800 ng，相关系数R=0.9998。可见本方法对汞的测定浓度范围宽，无论是高浓度还是低浓度范围，测汞仪均具有良好的拟合特征。

2.2 校正因子

由于测定样品浓度范围宽，在标准曲线绘制过程中需要较多的标准浓度点来进行拟合，十分费时，不利于样品的快速测定。为了克服这一缺点，本方法引入了校正因子这一术语。校正因子在色谱分析中应用最为普遍，通过引入校正因子，可以对无标准对照品的组分进行归一化的准确定量分析^[12]。由于测汞仪的检测是将样品置于全封闭的模块组件中，若仪器的催化装置、原子吸收灯等硬件不发生老化、更换等情况，现有的标准曲线可以稳定很长一段时间。因此只需在高、低浓度量程内各取一个典型校正点进行标准曲线校准测试，得出对应的校正因子，从而求出校正后样品中汞的含量。比较研究发现，在现有标准曲线绘制完成1 d、3 d、5 d、7 d、15 d、20 d、30 d后，校正因子始终维持在0.88~0.98，表明标准曲线稳定性良好。若校正因子低于0.80或高于1.20则建议重新绘制新的标准曲线。

2.3 检出限与精密度

以50 μL 2%硝酸作为空白，连续测定11次，测

得空白吸光度值分别为0.0004、0.0003、0.0003、0.0001、0.0003、0.0001、0.0002、0.0003、0.0004、0.0003、0.0004，对应汞的含量分别为0.0469 ng、0.0450 ng、0.0450 ng、0.0412 ng、0.0455 ng、0.0412 ng、0.0431 ng、0.0450 ng、0.0469 ng、0.0450 ng、0.0469 ng，标准偏差S=0.002 ng，3S=0.006 ng，故本方法检出限为0.006 ng。以0.1 g样品计，则该法最低检出浓度为0.06 μg/kg。在国家标准中原子荧光法的最低检测浓度为0.15 μg/kg，本次对比实验中原子荧光法的检出限为0.18 μg/kg，可见测汞仪法具有比原子荧光法更低的检出限。对其中1份样品进行6次平行测定试验，测试结果RSD=1.38%，符合GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范，食品理化检测》的规定，表明该方法精密度良好^[13]。

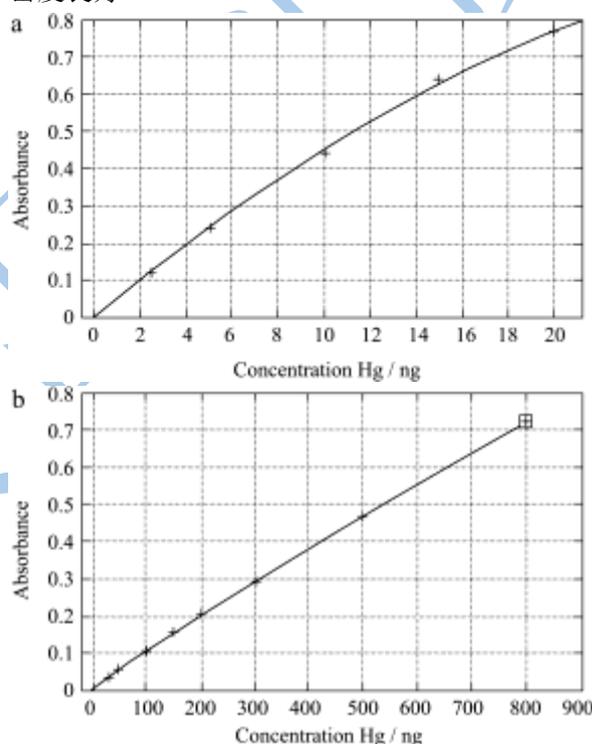


图2 不同汞浓度下的标准曲线

Fig.2 The standard curves under different Hg concentration

注：a: Calibration Cell 1, b: Calibration Cell 2.

2.4 回收率试验

为了验证测定实际样品时该法的可行性，本研究分别选取了固体样品和液体样品进行高、中、低3种水平的加标回收实验和重复性试验，每种水平加标平行操作3次，具体结果见表1。结果表明，无论是固体样品还是液体样品，本次高、中、低水平的加标回收率在93.20~106.00%范围内，回收效果满意。该法具有较高的回收率可能与样品不需要任何前处理有关，从而避免了前处理过程中的损耗与污染。

表 1 测汞仪法测定食品中汞含量加标回收实验结果

Table 1 The experimental results of Hg recovery in food determined by direct mercury analyzer

样品名称	样品中汞的浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	称样量/g	加标量/ng	测定值/ng	回收率/%	RSD/%
固体样品 (润喉糖)	1.17	0.2023		4.94	94.00	
		0.2038	5.00	4.90	93.20	2.47
		0.2051		5.12	97.60	
		0.2046		51.15	101.82	
		0.2532	50.00	52.30	104.00	2.59
		0.2062		49.62	98.76	
		0.2043		492.36	98.42	
		0.2012	500.00	491.55	98.26	0.54
		0.1996		487.40	97.43	
		0.2175		6.90	100.00	
液体样品 (补锌口服液)	8.72	0.2119	5.00	7.15	106.00	4.72
		0.2059		6.63	96.60	
		0.2124		51.00	98.30	
		0.2098	50.00	53.08	102.50	2.79
		0.2037		53.62	103.68	
		0.2004		498.74	99.40	
		0.2147	500.00	529.87	105.60	3.12
		0.2085		521.81	104.00	

2.5 不同形态食品中总汞含量的对比测定

目前国家标准中食品中总汞的测定第一法为原子荧光光谱分析法^[1]。为了研究测汞仪法对不同形态食品中汞的测定结果的可靠性。本次实验选取 3 种固态、3 种液态保健食品，分别于测汞仪和原子荧光光度计上按照相应的测试程序进行对比分析（结果见表 1）。

研究发现，除了样品 3 和样品 4 两种分析方法存在着较大的相对误差外，其余 4 个样品两种分析方法测定结果的相对误差维持在 5% 以内，测定结果无显著性差异。而样品 3 和样品 4 测定结果相对误差较大是因为这两个样品测得的含汞量极低，仅略高于测汞仪和原子荧光法的检出限，其中样品 4 以原子荧光法检测汞值为未检出，因此以相对误差值计算存在较大偏差。

表 2 测汞仪与原子荧光法对样品中总汞含量的测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 2 Comparison of total Hg content determined by direct mercury analyzer and atom fluorescence spectroscopy

测定方法	样品编号/名称					
	1 螺旋藻片	2 保健茶	3 润喉糖	4 氨基酸口服液	5 补锌口服液	6 保健饮料
测汞仪法	10.18±0.24	43.51±0.33	1.17±0.08	0.19±0.06	8.72±0.28	11.13±0.16
原子荧光法	10.73±0.29	41.94±0.36	1.46±0.28	-	8.34±0.26	11.62±0.47
相对误差/%	-5.13	3.74	-19.86	-	4.56	-4.22

表 3 测定值与标准物质的标定值比较

Table 3 Comparison of the determined value and recommended value for two SRMs

标准物质	标定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测汞仪法测定值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原子荧光法测定值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
杨树叶 (GBW07604)	26±3	27.87±2.16	26.44±1.93
圆白菜 (GBW10014)	10.9±1.6	10.51±1.09	11.65±1.32

另外，本研究还选取了两种国家标准物质-杨树叶成分分析标准物质 (GBW07604) 和生物成分分析标准物质-圆白菜 (GBW10014) 分别采用测汞仪法和原子荧光法进行检测，结果如表 3。从表 3 可见，两种分析方法测定汞的含量均在标准物质标定值范围内，

两种方法均准确可靠。

3 结论

本实验研究了测汞仪法测定固、液体等不同形态食品中总汞的含量。与传统的原子荧光光谱相比，测汞仪不仅具有检出限低、重现性好等优点，而且对样品需求量少、不需要任何前处理过程，操作简单，样品基质对测定方法及结果的影响小，特别适合食品及农产品安全监测工作中批量样品的快速准确检测。

参考文献

[1] Li P, Feng XB, Qiu GL, et al. Mercury pollution in Asia: A

- review of the contaminated sites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 591-601
- [2] Syversen T, Kaur P. The toxicology of mercury and its compounds [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2012, 26(4): 215-226
- [3] Silva DG, Portugal LA, Serra AM, et al. Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2013, 137(1-4): 159-163
- [4] Timofeeva DV, Tsapko YV, Ermakov SS. Stripping coulometry determination of lead and mercury at screen-printed electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 660(1): 195-199
- [5] Hellings J, Adeloju SB, Verheyen TV. Rapid determination of ultra-trace concentrations of mercury in plants and soils by cold vapour inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 111: 62-66
- [6] Escudero LB, Olsina RA, Wuilloud RG. Polymer-supported ionic liquid solid phase extraction for trace inorganic and organic mercury determination in water samples by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2013, 116: 133-140
- [7] 王俊平,李家乐,王硕,等.分散液液微萃取分光光度法测定食品中汞含量[J].*食品工业科技*,2012,33(16):57-60
Wang JP, Li JL, Wang S, et al. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the spectrophotometric determination of mercury in food samples [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(16): 57-60
- [8] Yari A, Abdoli HA. Sol-gel derived highly selective optical sensor for sensitive determination of the mercury(II) ion in solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 713-717
- [9] United States Environmental Protection Agency. Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry [DB/OL]. [2007-12]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf>
- [10] Kelly J G, Han XF, Su Y, et al. Rapid Determination of Mercury in Contaminated Soil and Plant Samples Using Portable Mercury Direct Analyzer without Sample Preparation, a Comparative Study [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(5): 2361-2371
- [11] GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S]
GB/T 5009.17-2003. Determination of total mercury and organic-mercury in foods [S]
- [12] 刘云华,易进海,邵华武,等.替代对照品法同时测定川芎中丁苯酞和藁本内酯的含量[J].*药物分析杂志*,2012,32(5): 758-762
Liu YH, Yi JH, Shao HW, et al. Determination of butylphthalide and ligustilide in *Chuanxiong Rhizoma* by substitution method of reference substance [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2012, 32(5): 758-762
- [13] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]
GB/T 27404-2008. Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S]