

电热解—塞曼原子吸收光谱法用于 总膳食样品中痕量汞的快速测定

王冬梅¹, 岳兵², 李筱薇^{2*}, 赵云峰², 吴永宁²

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘要: **目的** 进一步推进测汞仪在低含量样品总汞含量检测中的运用。**方法** 将标准加入法技术运用到直接测汞仪测定样品总汞含量中, 测定部分总膳食样品。同时, 采用食品安全国家标准中的原子荧光光谱法对同种样品的总汞含量再次测定。**结果** 运用原子荧光光谱法对低汞含量总膳食样品进行检测, 样品总汞含量范围为 1.33~41.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 运用测汞仪标准加入法对低汞含量总膳食样品进行检测, 样品总汞含量范围为 1.32~32.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。测汞仪标准加入法与原子荧光光谱法对同种总膳食样品中总汞含量检测结果接近。**结论** 引入标准加入法技术的测汞仪方法不仅具有省时、快速检测的优势, 而且可以保证测定结果的准确性。

关键词: 痕量汞; 直接测汞仪; 标准加入法; 原子荧光光谱法

Rapid determination of trace mercury in total diet samples by electro pyrolysis atomic absorption spectrometry

WANG Dong-Mei¹, YUE Bing², LI Xiao-Wei^{2*}, ZHAO Yu-Feng², WU Yong-Ning²

(1. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

ABSTRACT: Objectives To promote the use of direct mercury analyzer at low levels of total mercury samples. **Methods** By using direct mercury analyzer standard addition method, the contents of total mercury in part of the total diet samples were detected rapidly. At the same time, the contents of total mercury in these samples were detected by atomic fluorescence spectrometry again. **Results** The total mercury concentrations measured in part of total diet samples ranged from 1.33 to 41.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ by atomic fluorescence spectrometry. The total mercury concentrations measured in part of total diet samples ranged from 1.32 to 32.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ by direct mercury analyzer standard addition method. The detection results of the two methods are similar, and the data are near the same. **Conclusion** Direct mercury analyzer method of combining standard addition technology is rapid, sensitive and accurate, and it is suitable for the demand of detecting total mercury in low levels samples.

KEY WORDS: trace mercury; direct mercury analyzer; standard addition method; atomic fluorescence spectrometry

基金项目: 国家国际科技合作专项食品污染监测与风险评估技术合作研究(2011DFA31770)

Fund: Supported by Food Contamination Monitoring And Risk Assessment Techniques Collaborative Research (2011DFA31770)

*通讯作者: 李筱薇, 副研究员, 主要研究方向为食品安全风险评估。E-mail: lixw@cfsa.net.cn

*Corresponding author: LI Xiao-Wei, Associate Researcher, China National Center for Food Safety Risk Assessment, No.37, Guangqu Road, Chaoyang District, Beijing 100021, China. E-mail: lixw@cfsa.net.cn

1 引言

电热解-原子吸收汞分析仪具有快速、操作简便、无需酸消解、检测成本低等优点广泛应用于生物样品、保健食品、食用菌、土壤、调味品和奶粉等样品中总汞含量的测定^[1-8]。但因其进样量小,要求样品均匀性好等特点,测汞仪在黏稠状样品以及液体样品中的测定并不常见。

大多数食品样品中总汞含量相对较低,但食品种类较多,因此快速筛查食品中的低总汞含量十分必要。总膳食样品,作为一类液体样品,如何发挥测汞仪快速测定的优势并准确定量成为本次研究的重点。标准加入法技术一般适用于组份较复杂的未知样品,能消除一些基本成份对测定的干扰^[9,10]。总膳食样品种类较多,基体较复杂^[11]。因此本研究将标准加入法技术与测汞仪结合对部分总膳食样品进行测定,并与原子荧光光谱法的测定结果进行比较,为直接测汞仪在低含量液体食品样品总汞测定的适用性上作推广。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

Lumex RA-915+ 电热解-塞曼原子吸收汞分析仪,带RP-91C 附加装置(俄罗斯LUMEX 分析仪器公司);A11 冷冻研磨机(德国IKA 公司);MS104S 万分之一天平(瑞士梅特勒-托利多)。AFS-9780 双道原子荧光分析仪(北京海光仪器);Mars5 微波消解仪(CEM 公司)。

GBW08617(100 μg/mL 汞标准溶液)(国家标准物质研究中心);鱼肉标准参考物质(GBW10029);牡蛎标准参考物质(NIST 1566b)

2.2 方法

测汞仪直接进样法:取样前将总膳食样品进行

充分搅匀,必要时用球磨机进一步碾磨,称取 100 mg 左右样品于石英进样舟中(进样舟在每次使用前后进行灼烧去掉本底值),对于肉类、蛋类等背景值干扰较大的样品,在样品上还需覆盖一层氢氧化钙:碳酸钠(1:1, v:v)粉末,再将样品舟推入测汞仪进行测定。

测汞仪标准加入法:准确称取 100 mg 总膳食样品于进样舟,分别向其中添加 50 μg/L 汞标准溶液 10、20、30 和 40 μL,使得样品加标浓度分别为 5、10、15 和 20 μg/kg,再将样品舟推入测汞仪进行测定。

原子荧光光谱(atomic fluorescence spectrometer)法:将总膳食样品充分搅匀,取谷类、豆类、薯类、肉类等样品 1 g 左右于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 硝酸,浸泡过夜,微波消解仪消解。微波消解参考条件见表 1。将原子荧光光谱仪调至最佳状态,导入待测溶液进行检测。

3 结果与amp;讨论

3.1 测汞仪直接进样测定部分总膳食样品

运用测汞仪直接进样测定部分总膳食样品,并将测定结果与原子荧光光谱法测定结果进行比较,结果列于表 2。从表 2 中可以看出对于低含量样品运用测汞仪直接进样方法,样品测量时没有明显峰,无测定结果。对于含量范围 5~15 μg/kg 的样品,两种方法测定结果差异较大。对于含量范围达到 15 μg/kg 以上的样品,两种方法测定结果差异较小。

3.2 测汞仪标准加入法测定部分总膳食样品

运用测汞仪标准加入法测定部分总膳食样品,并将测定结果与原子荧光光谱法测定结果进行比较,结果列于表 3。

表 1 微波消解仪参考条件

Table 1 Microwave digestion system reference conditions

程序	功率(W)	升温时间(min)	温度(°C)	保持时间(min)
1	1600 100%	5	120	3
2	1600 100%	8	160	5
3	1600 100%	5	190	15

表2 部分总膳食样品测定结果
Table 2 Analyze results of part of the total diet samples

样品名称	AFS法($\mu\text{g}/\text{kg}$)	直接进样法($\mu\text{g}/\text{kg}$)
北京谷类	2.90 ± 0.2	-
广东谷类	2.20 ± 0.5	-
上海豆类	3.40 ± 0.3	-
江西水产	6.12 ± 0.7	3.00 ± 0.1
宁夏水产	8.76 ± 0.9	3.10 ± 0.3
浙江水产	15.76 ± 1.6	8.45 ± 0.2
河北水产	30.15 ± 1.8	20.70 ± 0.7
湖北水产	41.14 ± 1.1	35.75 ± 0.9

表3 部分总膳食样品测定结果
Table 3 Analyze results of part of the total diet samples

样品名称	标准加入法拟合方程	标准加入法测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)	AFS法测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)	两种方法间变异系数(%)
广东谷类	$Y=33.6X+63.333$	当 $Y=0, X=1.88$	2.20 ± 0.5	14.55
江苏谷类	$Y=43.52 X+86.5$	当 $Y=0, X=1.98$	2.14 ± 0.2	7.48
北京谷类	$Y=43.92 X+101$	当 $Y=0, X=2.35$	2.90 ± 0.2	20.88
辽宁谷类	$Y=40.72 X+77.5$	当 $Y=0, X=1.90$	2.40 ± 0.3	20.83
上海谷类	$Y=42.96 X+87.5$	当 $Y=0, X=2.03$	2.61 ± 0.2	22.22
上海薯类	$Y=49.4 X+169$	当 $Y=0, X=3.38$	3.53 ± 0.1	4.25
福建薯类	$Y=42.86 X+111$	当 $Y=0, X=2.59$	2.81 ± 0.2	7.83
北京薯类	$Y=45.44 X+124.5$	当 $Y=0, X=2.74$	3.45 ± 0.3	20.58
江西薯类	$Y=41.14 X+88$	当 $Y=0, X=2.14$	2.65 ± 0.4	19.25
黑龙江薯类	$Y=47.1 X+108$	当 $Y=0, X=2.29$	2.18 ± 0.1	5.05
浙江蛋类	$Y=57.7 X+348$	当 $Y=0, X=6.03$	8.38 ± 1.1	28.04
黑龙江蛋类	$Y=42 X+82$	当 $Y=0, X=1.95$	2.61 ± 0.9	25.29
河南蛋类	$Y=47.08 X+373.5$	当 $Y=0, X=7.93$	9.31 ± 0.4	14.82
河南肉类	$Y=38.2 X+166.67$	当 $Y=0, X=4.36$	5.42 ± 0.6	19.56
河北肉类	$Y=39.9 X+163.5$	当 $Y=0, X=4.10$	5.05 ± 0.7	18.81
上海蔬菜	$Y=50.66 X+80.5$	当 $Y=0, X=1.59$	1.53 ± 0.6	3.92
广东蔬菜	$Y=49.26 X+65$	当 $Y=0, X=1.32$	1.33 ± 0.5	0.75
上海豆类	$Y=49.2 X+142.5$	当 $Y=0, X=2.90$	3.40 ± 0.3	14.71
江西水产	$Y=63.8 X+330.33$	当 $Y=0, X=5.18$	6.12 ± 0.7	15.36
宁夏水产	$Y=59.7 X+382.17$	当 $Y=0, X=6.40$	8.76 ± 0.9	26.86
黑龙江水产	$Y=54.8 X+663$	当 $Y=0, X=12.10$	13.64 ± 0.5	11.29
浙江水产	$Y=54.729 X+752.71$	当 $Y=0, X=13.75$	15.76 ± 1.6	12.75
湖北水产	$Y=37.571 X+1205$	当 $Y=0, X=32.07$	41.14 ± 1.1	22.04

从表中,我们可以看出,所有拟合曲线线性良好, $R > 0.990$, 表明运用结合标准加入法技术的测汞仪法可以很好地检测低浓度膳食样品中的汞含量,而且测定结果与原子荧光光谱法接近,适用于快速筛查食品中的总汞含量。

3.3 测汞仪标准加入法和原子荧光光谱法测定结果比较

表4中分别列出了测汞仪法和原子荧光光谱法的检出限、精密度以及回收率数据。两种方法检出限均较低,回收率与精密度也较好。满足一般食品中总汞的测定要求,尤其是固体样品或粉末状样品。而本研究中的对象为总膳食样品,因为总膳食样品在烹饪过程中添加了去离子水,存在一定的稀释作用,为液体类样品。对此类样品运用测汞仪直接进样可能样品含量在检出限以下,不能准确定量。

分别用结合标准加入法技术的测汞仪法和 AFS 法对不同种类的 23 个总膳食样品进行检测。所有样品总汞含量用此两种方法均可检出。运用 EXCEL 对同一份样品两种方法所得数据进行拟合,拟合曲线线性良好, $R = 0.995$, 说明两种方法检测结果相似。拟合曲线如图 1 所示。

表 4 两种方法回收率、精密度及检出限
Table 4 Recoveries, precision and the detection limit of two methods

方法	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	精密度(%)
测汞仪	1.5	90~102	1.4~5.1
原子荧光光谱法	0.15	88~116	1.9~7.3

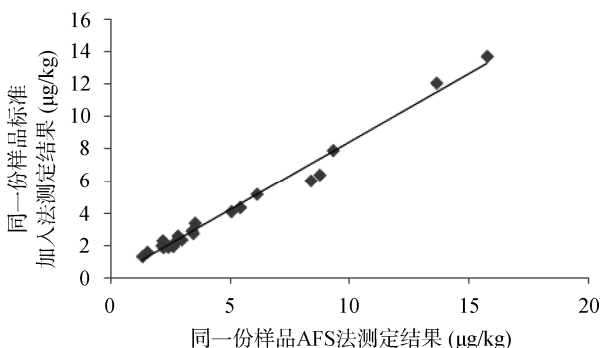


图 1 拟合曲线

Fig. 1 Fitting curve

3.4 讨论

3.4.1 样品基质效应

总膳食样品种类较多,试样组成复杂,部分试样基体对测定结果有明显干扰,如蛋类、肉类、水产类样品。即使减少此类样品称样量,背景干扰仍然较大,影响测定结果准确性。为了解决这个问题,本次实验在称量样品于进样舟后,再在样品表面覆盖一层氢氧化钙:碳酸钠(1:1)粉末。利用掩蔽剂吸收样品燃烧时产生的酸性物质并阻挡烟雾中的大分子颗粒来降低背景吸收对测定结果产生的不良影响。

3.4.2 原子荧光光谱法与测汞仪法优缺点比较

原子荧光光谱法,样品称样量可达 1 g,特别稀的样品可以称取 2 g。样品于密闭的聚四氟乙烯消解罐中微波消解,消解完后的样品呈液态,均匀性好,易于上机检测,仪器检出限低。但是样品前处理过程复杂,耗费时间长,检测成本高。测汞仪法,取样量小,样品均匀性欠佳,仪器检出限高。但是测汞仪具有快速、操作简单、检测成本低等优点,适合大量样品的快速筛查。

3.4.3 不同总汞含量样品检测方法选择

不同的样品种类所含总汞量是不一样的。一般水产类样品容易富集甲基汞而造成总汞检测值较高。人发、指甲、血液等样品中也有报道含有较高含量的总汞。国家标准 GB/T5009.17-2003 中指出一般食品类样品均可采用原子荧光光谱法。原子荧光光谱法检出限低,为 $0.15 \mu\text{g}/\text{kg}$, 满足多种食品种类检测需求。原子荧光光谱法虽然检出限低,但测定周期相对较长,样品需要经过冷消化,再消解的过程,不适合快速测定。测汞仪法在近年来因其快速、成本低而得到充分运用。测汞仪法检出限为 $1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 $4.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 是原子荧光光谱法检出限的十倍。如果采用测汞仪直接进样,则要求样品中总汞含量在 $4.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 左右才能够准确定量,不适用于总汞含量低的样品测定。将标准加入法技术与测汞仪方法进行结合,既保留了测汞仪快速检测的优势,缩短检测时间,同时也保证定量准确,可以运用于低汞含量样品的检测,如总膳食样品。

4 结论

本研究采用结合标准加入法技术的测汞仪法测定部分总膳食样品中的总汞含量,样品总汞含量范围为 $1.32 \sim 32.07 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。同时将此样品运用国家标准

规定的原子荧光光谱法进行测定, 样品总汞含量范围为 1.33~41.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。两种方法对同一样品测定的结果进行比较, 检测结果接近, 都可以准确定量总膳食样品中的总汞含量。结合标准加入法技术的测汞仪法不仅可以发挥测汞仪无需进行样品前处理、省时、快速检测的优势, 而且可以保证测定结果的准确性, 有利于测汞仪在低汞含量样品的检测中进一步推广运用。

参考文献

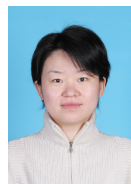
- [1] 黄汝锦, 庄峙厦, 魏金锋, 等. 固体热解塞曼原子吸收光谱法用于中药和生物样品中痕量汞的快速测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1708-1710.
Huang NJ, Zhuang SX, Wei JF, *et al.* Determination of total mercury in medicine and biological samples with electric pyrogenation-zeeman atomic absorption spectrometry [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2005, 25(10): 1708-1710.
- [2] 赵馨, 周爽, 马兰, 等. 测汞仪固体直接进样测定保健食品中总汞的方法研究及方法比较[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(3): 245-248.
Zhao X, Zhou S, Ma L, *et al.* Development and validation of mercury analyzer direct solid sampling method for determination of total mercury in health food [J]. Chin J Food Hyg, 2013, 25(3): 245-248.
- [3] 吴庆晖, 黄伯熹, 方军, 等. 电热解—原子吸收光谱法快速测定食用菌中汞[J]. 食品工业科技, 2011, 3: 103.
Wu QH, Huang BX, Fang J, *et al.* Rapid determination of mercury in edible fungi by electropyrolysis - atomic absorption spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 3: 103.
- [4] 王丹红, 吴文晞, 涂满娣. 用直接测汞法快速测定土壤中总汞含量[J]. 化学工程与装备, 2010, 8: 065.
Wang DH, Wu WX, Tu MD. Rapid Determination of total mercury in soil with the direct mercury analyzer [J]. Chem Eng Eq, 2010, 8: 065.
- [5] 谢科, 韩枫, 宫智勇, 等. 电热解—塞曼原子吸收光谱法测定调味品中的总汞[J]. 武汉工业学院学报, 2013, 32(2): 77-81.
Xie K, Han F, Gong ZY, *et al.* Determination of total mercury flavoring with electric pyrogenation-zeeman atomic absorption spectrometry [J]. J Wuhan Polytech Univ, 2013, 32(2): 77-81
- [6] 刘俊妮, 魏静, 王冠. 使用 AFS 和 DMA-80 直接测汞仪测定奶粉中汞含量的方法比较[J]. 食品安全导刊, 2012, 9(9): 36-37.
Liu JW, Wei J, Wang G. Compared the determination of total mercury in milk with AFS and DMA-80 direct mercury analyzer [J]. China Food Saf Mag, 2012, 9(9): 36-37.
- [7] Maggi C, Berducci MT, Bianchi J, *et al.* Methylmercury determination in marine sediment and organisms by direct mercury analyser [J]. Anal Chim Acta, 2009, 641(1): 32-36.
- [8] Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, *et al.* Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples [J]. Fuel Process Technol, 2004, 85(6): 473-485.
- [9] 陈宁, 于彦彬, 刘嵘. 离子色谱法测定氯化物的干扰及其消除[J]. 理化检验: 化学分册, 2000, 36(2): 70-71.
Chen N, Yu YB, Liu R. Elimination of the interference in the determination of Fluoride by Ion Chromatography [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Ana, 2000, 36(2): 70-71.
- [10] 宋丹丹, 姚胜来, 宋丰, 等. 标准加入法在仪器分析中的应用[J]. 高等函授学报: 自然科学版, 1998, 1: 10.
Song DD, Yao SL, Song F, *et al.* Application of the standard addition method in instrumental analysis [J]. J Higher Correspond Educ (Nat Sci), 1998, 1: 10.
- [11] 李筱薇, 高俊全, 陈君石. 总膳食研究: 一种使食品更安全的方法[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(3): 254-255.
Li XW, Gao JQ, Chen JS. Total Diet Study: A method to make food safer [J]. Chin J Food Hyg, 2006, 18(3): 254-255.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



王冬梅, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: wdm1108618@163.com



李筱薇, 副研究员, 主要研究方向为食品安全风险评估。
E-mail: lixw@cfsa.net.cn