

茶叶中总汞含量测定的样品前处理研究

陈旭^{1,2*}

(1. 四川大学化学工程学院, 成都 610065; 2. 攀枝花市产品质量监督检验所, 攀枝花 617000)

摘要: **目的** 研究优化茶叶中总汞含量测定时的样品前处理。**方法** 参照 GB 5009.17-2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》前处理过程, 采用正交试验对影响微波消解的温度、时间和功率因素进行研究, 获得较优的样品前处理参数, 以此对盲审样品进行验证。**结果** 测定茶叶中总汞含量时, 可采用样品与硝酸直接加热方式进行预处理, 微波消解过程对总汞回收率影响的因子由大到小为温度、功率和时间; 最佳微波消解参数为温度 80 ℃、时间 8 min 和功率 1200 W, 微波消解后的样品不需挥发酸操作可直接定容测定; 在最优前处理工艺参数条件下, 盲审样品测定结果与其公布值基本一致。**结论** 此样品前处理方式基本满足茶叶中总汞含量测定的需求。

关键词: 总汞; 前处理; 微波消解

Sample pretreatment during determination of total mercury in tea

CHEN Xu^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. Panzihua Commodity Inspection Bureau, Panzihua 617000, China)

ABSTRACT: Objective To optimize pretreatment during determination of total mercury in tea. **Methods** According to GB 5009.17-2014 *National food safety standard Determination of total mercury and organic mercury in food*, the conditions of microwave digestion including temperature, time and power were optimized by the orthogonal experiment, then optimal parameters of sample pretreatment were obtained and were applied to validate the blind review sample. **Result** When determining total mercury content in tea, the processing of sample pretreatment was fit to directly heat with nitric acid. The temperature was the major influencing factor of microwave digestion, followed by power and time. Optimized parameters of microwave digestion were as follows: temperature was 80 ℃, time was 8 min and power was 1200 W. The process of volatile acid could be concealed without the capacity after microwave digestion. Under the condition of the optimal pretreatment process parameters, the result of evaluation system of sample was satisfied with the proclamation value. **Conclusion** The method of sample pretreatment is appropriate for determination of total mercury in tea.

KEY WORDS: total mercury; pretreatment; microwave digestion

基金项目: 攀枝花市级科技计划项目(2015CY-S-20)

Fund: Supported by Panzihua Science and Technology Plan Projects (2015CY-S-20)

*通讯作者: 陈旭, 工程师, 主要研究方向为食品检测与安全。E-mail: 378536067@qq.com

*Corresponding author: CHEN Xu, Engineer, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China. E-mail: 378536067@qq.com

1 引言

汞是一种剧毒元素,广泛存在于各类环境介质和食物链中。若长期食用被汞污染的食品,由于重金属的富集作用可引起汞中毒症状,故需严格控制食品中的汞含量^[1-5]。在现行国家标准 GB 2762-2012^[3]中规定了 10 大类食品中重金属汞的污染限量值。由于汞在常温下即可蒸发,前处理方式不当则很容易造成汞元素的损失或检测进样干扰,故国家标准 GB 5009.17-2014^[6]中规定样品需采用密封方式进行处理,目前前处理常用方式主要有压力罐消解法、微波消解法和回流消解法 3 种。微波消解法相对其他 2 种消解法具有速率快、效率高等优点,故使用最为广泛^[7-9]。

国家标准 GB 5009.17-2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》对样品的前处理过程为:称取一定量样品与过量酸混合后,放置过夜,然后置于微波消解器内进行微波消解。因高压密封条件造成了消解过程酸无法挥发排除,造成消解后样品中酸量过高,根据标准该样品可直接进样测定,但如此高的酸度是否会对测定结果带来影响,目前尚未见文献报道。故本研究以茶叶样品为研究对象,对影响样品前处理的主要因素进行研究,并根据最优前处理结果对某次茶叶粉末的盲审考核样品进行测定,以验证方法的适用性。

2 材料和方法

2.1 仪器和试剂

PRO 微波消解仪(奥地利安东帕(中国)有限公司); AR2140 电子天平(美国奥豪斯仪器(上海)有限公司); JF-946A 恒温电热板(东莞市长安金锋电子工具厂); AFS9780 原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司)。

硝酸(优级纯,国药集团化学试剂厂);氢氧化钾(优级纯,国药集团化学试剂厂);硼氢化钾(优级纯,国药集团化学试剂厂);重铬酸钾(优级纯,成都科龙化学厂)。

汞标准液(GSB 04-1729-2004, 1 g/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

茶叶粉末盲审样品(四川省食品药品监督管理局);茶叶试样(国胜茶厂)。

2.2 试验方法

2.2.1 仪器条件

原子荧光光度计中参照表 1 的参数对样品中的汞含量进行测定。

2.2.2 标准曲线绘制

10 μg/mL 汞标准中间液配制:吸取 1.0 mL 汞标准溶液(1000 μg/mL)于 100 mL 容量瓶中,用重铬酸钾的硝酸溶液(0.5 g/L)稀释至刻度,混匀。

表 1 原子荧光光度计测定参数

Table 1 Parameters of atomic fluorescence spectrometry

参数	单位	控制值
光电倍增管负高压	V	260
汞空心阴极灯电流	mA	30
原子化器温度	℃	200
载气流速	mL/min	300
屏蔽气流速	mL/min	800

50 ng/mL 汞标准使用液配制:吸取 0.5 mL 汞标准中间液(10 μg/mL)于 100 mL 容量瓶中,用重铬酸钾的硝酸溶液(0.5 g/L)稀释至刻度,混匀。

分别吸取浓度为 50 ng/mL 的汞标准使用液: 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00 和 2.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 10%硝酸溶液稀释至刻度,混匀。各自相当于汞浓度为 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00 和 2.00 ng/mL。参照表 1 参数进行原子荧光光谱法测定。按式 1 可计算出样品中的汞含量。

$$X_{Hg} = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1000} \tag{1}$$

其中, X_{Hg} 为试样中总汞含量, mg/L; c 为试样中总汞含量, ng/mL; c_0 为空白样中总汞含量, ng/mL; m 为试样质量, g。

同时,通过样品测定的回收率来评价测定结果的准确性,样品测定回收率按式 2 进行计算。

$$\eta = \frac{c}{c_1 + c_2} \times 100 \tag{2}$$

其中, c 为试验测定值, ng/mL; c_1 为本底值, ng/mL; c_2 为补加量值, ng/mL。

2.2.3 样品前处理

为考察预处理参数对样品测试结果的影响,首先称取 0.2~0.5 g 茶叶试样各 15 份,按 3 份一组分别加入微波消解内罐中,各加入 6 mL 浓度为 10%的硝酸。然后各组按表 2 的参数对样品进行预处理。然后转移至微波消解器中在 180 ℃条件下消解 10 min 后,取下样品,按表 2 温度进行挥酸操作,消解内罐中的液体接近 0.5 mL 时,取下内罐,将消解液转移至 10 mL 塑料容量瓶中,用纯水定容至刻度,然后转移至原子荧光光度计中按表 1 参数测定样品中汞含量。

表 2 试样前处理条件

Table 2 Pretreatment conditions of sample

序号	预处理温度/℃	预处理时间/min	挥酸温度/℃
1 [#]	室温	放置过夜	/
2 [#]	80	25	未挥酸
3 [#]	80	25	80
4 [#]	100	25	100
5 [#]	120	25	100

2.2.4 正交实验设计及验证实验

为考察微波消解参数对样品中汞含量测定的影响,对影响微波消解的温度(60、80、100 ℃)、时间(5、8 和 12 min)和功率(800、1000 和 1200 W)3 个因子开展 4 因素 3 水平的正交实验(L₉(3⁴))。茶叶试样预处理按表 2 中 3[#]样品方式进行处理。

根据样品理处理和微波消解实验的结果,选择最优的前处理和微波消解条件对盲审考核样品中的汞含量进行测定,然后与盲审样品最终公布结果进行对照。

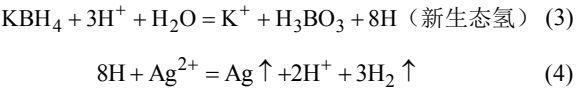
3 结果与分析

3.1 样品预处理对检测结果的影响

样品预处理参数对检测结果的影响见表 3。

由表 3 可知,本次试验对样品共进行了 4 种方式的预处理,其中,1[#]样品参照国家标准 GB 5009.17-2014 进行放置过夜处理,但在微波消解过程中产生大量泡沫,并溢出消解内罐,导致样品报废,而未进行放置过夜处理则未出现样品溢出现象,其原因为微波消解温度条件下,硝酸将还会与样品中的含碳或含氮物质反应,生成 CO₂ 或氮氧化物溢出,造成消解过程样品溢出^[10,11]。故其他 4 个样品采用直接加热方式进行预处理,对比 4 个样品可见,在预处理和挥酸温度为 80~120 ℃ 范围内,随着温度的升高,样品回收率急剧降低,当温度达 120 ℃ 时,样品回收率仅为

19.2%。其原因为在酸性条件下,硼氢化钾将与样品中的汞离子发生式 3 和式 4 的反应^[12-14]。



由于生成的液态汞蒸汽压大,随着温度升高,汞的挥发增大,造成样品中汞含量降低,造成汞回收率急剧降低。故在考虑反应效率和汞回收率条件,样品预处理和挥酸温度设定为 80 ℃。

同时,对比 2[#]和 3[#]样品,样品未挥酸操作的回收率较挥酸操作高,表明进行挥酸操作将对样品测定结果产生一定影响,由式 3 可见,由于进行挥酸操作后,体系酸性降低,硼氢化钾酸化速率降低,造成样品中汞离子反应不完全,引起汞回收率的降低。故微波消解后的样品不需要进行挥酸操作。

3.2 影响微波消解的关键因素

微波消解参数对样品回收率影响的正交试验结果见表 4。

由表 4 可见,微波消解过程影响样品回收率的影响因子由大到小分别为:温度、功率和时间。由于样品消解过程主要发生式 3 和式 4 的反应,反应活性主要受温度的影响,但温度过高会带来汞的挥发增加,造成样品回收率降低。最优的微波消解条件为:温度 80 ℃、时间 8 min 和功率 1200 W。

表 3 样品预处理对测定结果的影响(n=3)
Table 3 Effect of sample pretreatment on testing results (n=3)

序号	挥酸时间(h)	本底值(ng/mL)	加入量(ng/mL)	测得值(ng/mL)	测得平均值(ng/mL)	平均回收率(%)	RSD/%
1 [#]	/	/	/	/	/	/	/
				36.32			
2 [#]	未挥酸	16.12	20	36.55	36.53	101.1	0.20
				36.72			
				35.17			
3 [#]	24	20.72	20	36.03	35.34	86.8	0.62
				34.82			
				10.83			
4 [#]	19	4.35	20	6.9	7.82	32.1	2.67
				5.74			
				4.98			
5 [#]	12	5.72	20	3.26	4.94	19.2	1.66
				6.57			

注: 1[#]样品消解时产生大量泡沫,并溢出消解内灌,造成样品报废。

表 4 正交实验结果
Table 4 Result of orthogonal experiment

因素	温度(℃)	时间(min)	功率(W)	空白	回收率(%)
实验 1	60	5	800	1	76.2
实验 2	60	8	1000	2	78.3
实验 3	60	12	1200	3	79.4
实验 4	80	5	1200	3	85.1
实验 5	80	8	800	1	96.7
实验 6	80	12	1000	2	94.7
实验 7	100	5	1000	2	90.2
实验 8	100	8	1200	3	89.7
实验 9	100	12	800	1	88.6
均值 1	77.97	83.83	86.87	87.17	
均值 2	92.17	88.23	84.00	87.73	
均值 3	89.50	87.57	88.77	84.73	
极差	14.20	4.40	4.77	3.00	

表 5 盲审样品测定结果(n=3)
Table 5 Determination result of blind review sample (n=3)

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	平均	RSD/%	公布结果
汞含量(ng/mL)	15.9	15.4	14.8	15.4	0.55	15.0

3.3 稳定性试验

对盲审样品在 80 ℃条件下预处理 25 min 后, 转移至微波消解室内, 按消解温度为 80 ℃和功率 1200 W 条件下消解 8 min, 然后定容直接进入原子荧光光谱仪中, 样品中汞含量的测定结果见表 5。

由表 5 可见, 盲审样品中汞含量测定值与其公布值比较接近, 且测定结果标准方差仅为 0.55%, 满足≤2%的要求^[14,15], 表明样品前处理方式能满足样品中汞含量的测定要求。由于参照国家标准(GB 5009.17-2014)时, 需要茶叶样品与硝酸混合放置过夜操作, 然后直接消解, 由于放置过夜温度低, 硝酸与茶叶样品反应不充分, 其在微波消解条件下反应剧烈, 易造成样品溢出。故测定茶叶中总汞含量时, 可将茶叶样品与硝酸进行预处理, 然后直接进行微波消解, 此方法还可缩短样品测定周期。

4 结 论

测定茶叶中总汞含量时, 可采用样品与硝酸直接加热方式进行预处理, 预处理温度 80 ℃为宜。微波消解过程对总汞回收率影响的因子由大到小为温度、功率和时间,

最佳微波消解参数为温度 80 ℃、时间 8 min 和功率 1200 W, 微波消解后的样品不需挥酸操作可直接定容测定。控制样品最优前处理工艺参数条件下, 盲审样品测定结果与其公布值基本一致, 此样品前处理方式基本满足样品中总汞含量测定的需求。

参考文献

[1] 杨惠芬, 韩玉莲, 黄流生. 我国部分地区食品中汞含量的调查[J]. 卫生研究, 1994, (2): 95-96.
Yang HF, Han YL, Huang LS. Survey of mercury contamination of food in some areas of China [J]. J Hyg Res, 1994, (2): 95-96.

[2] 李艳静, 汪光, 李开明, 等. 不同饮食习惯下食品中汞的生物可给性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(12): 1122-1124.
Li YJ, Wang G, Li KM, et al. Effects of Various dietary habits on the concentration and bioaccessibility of mercury in foods [J]. J Environ Health, 2013, 30(12): 1122-1124.

[3] GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012 National food safety standard the maximum allowable amounts of contaminants in food [S].

[4] 周宇, 贾宏新, 郑凤娥, 等. 测汞仪直接测定食品中总汞[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 5-7.
Zhou Y, Jia HX, Zheng FE, et al. Direct determination of total mercury in food by mercury analyzer [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2015, 5(3): 5-7.

- [5] 廖惠玲, 梁志华, 陈德云, 等. 食品中总汞测定的前处理方法探讨[J]. 职业与健康, 2004, 20(7): 39–40.
- Liao HL, Liang ZH, Chen DY, *et al.* Discuss on the pretreatment of determination of total mercury in food [J]. Occup Health, 2004, 20(7): 39–40.
- [6] GB 5009.17-2014 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定[S]. GB 5009.17-2014 National food safety standard Determination of total mercury and organic mercury in food [S].
- [7] 李文生, 冯晓元, 闫国华, 等. 微波消解-原子荧光法同时测定果品中的砷和汞[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(2): 143–145.
- Li WS, Feng XY, Yan GH, *et al.* Simultaneously determination of As and Hg residuals in fruits by combined atomic fluorescence spectrometry and microwave digestion [J]. Food Res Dev, 2008, 29(2): 143–145.
- [8] 李书香, 詹桂源. 压力罐消解原子荧光光谱法测定进口食品中的总汞[J]. 中国公共卫生, 1999, 15(5): 449–450.
- Li SX, Zhan GY. The determination of total mercury in imported food using high-pressure digestion and atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin Public Health, 1999, 15(5): 449–450.
- [9] 姜丽华, 翁少梅, 陈洁. 冷凝回流消解—原子荧光光谱法测定枸杞中汞[J]. 上海预防医学, 2010, 22(5): 257–258.
- Jiang LH, Weng SM, Chen J. The determination of mercury in Chinese wolfberry using reflux cooler digestion and atomic fluorescence spectrometry [J]. Shanghai J P Med, 2010, 22(5): 257–258.
- [10] 陈宏靖. 微波消解技术测定食品中微量元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 577–578.
- Chen HJ. Determination of trace elements in food using microwave digestion-spectrophotometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2002, 12(5): 577–578.
- [11] 骆胜超, 杨素林, 陈华中. 微波消解冷原子荧光法测定食品中汞含量[J]. 公共卫生与预防医学, 2008, 19(4): 69–70.
- Luo QC, Yang SL, Chen HZ. Determination of mercury in food by microwave digestion-cold atom fluorescence spectrometry [J]. J Public Health Prev Med, 2008, 19(4): 69–70.
- [12] 张小军, 杨继朋. 食品中砷和汞的微波消解-原子荧光光谱测定法[J]. 职业与健康, 2009, 25(19): 2052–2053.
- Zhang XJ, Yang JP. Determination of arsenic and mercury in foods by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry [J]. Occup Health, 2009, 25(19): 2052–2053.
- [13] 林晶, 黄玲. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定食品中的As和Hg[J]. 海南大学学报自然科学版, 2005, 23(2): 117–121.
- Lin J, Huang L. Simultaneous determination of arsenic and mercury in food stuffs by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. J Hainan Univ (Nat Sci Ed), 2005, 23(2): 117–121.
- [14] 张红英, 王丽, 曹丽玲, 等. DMA-80型直接测汞仪测定食品中汞[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(1): 84–85.
- Zhang HY, Wang L, Cao LL, *et al.* Direct determination of total mercury in food by DMA-80 mercury analyzer [J]. PTCA Part B: Chem Anal, 2008, 44(1): 84–85.
- [15] 杨娟芬, 任飞, 金婉芳, 等. 微波消解-冷原子吸收光谱法测定食品中汞的讨论[J]. 光谱实验室, 2008, 25(2): 65–68.
- Yang JF, Ren F, Jin WF, *et al.* Study on determination of total mercury in food by microwave digestion and cold vapor generation-atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2008, 25(2): 65–68.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



陈旭, 工程师, 主要研究方向为食品检测与安全。

E-mail: 378536067@qq.com