

湿法消解-原子荧光光谱法同时检测海产品中的总砷与总汞

李文廷¹, 欧利华¹, 洪雪花¹, 张秀清¹, 蒋孟圆^{2*}

(1. 昆明市疾病预防控制中心, 昆明 650228;

2. 云南民族大学民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室, 昆明 650500)

摘要: **目的** 建立湿法消解-原子荧光光谱法同时测定海产品中总砷、总汞含量的分析方法。**方法** 采取硝酸、高氯酸和硫酸混合体系的冷消解及热消解结合的方法, 并采用电炉高温短时间加热的优化条件进行消解样品, 利用氢化物原子荧光光谱法同时进行总砷、总汞的测定。**结果** 砷在 0~40 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内呈良好线性关系, 汞在 0~12 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内呈良好线性关系, 相关系数均大于 0.999。砷的检出限为 0.037 $\mu\text{g/L}$, 回收率为 94.36%~96.62%, 精密度为 0.86%~1.36%, 汞的检出限为 0.048 $\mu\text{g/L}$, 回收率为 93.33%~95.28%, 精密度为 0.88%~2.62%。通过对能力验证 HMRL1601 海鱼粉中总汞、总砷的检测, 检测结果总汞为 0.30 mg/kg, 总砷为 2.06 mg/kg, 均为满意结果, 黄鱼、紫菜质控样的检测值均在参考值允许范围内。**结论** 该方法操作简便、准确灵敏, 适用于每一个实验室开展海产品中总砷总汞的同时测定。

关键词: 海产品; 同时测定; 总砷; 总汞; 湿法消解; 原子荧光光谱法

Simultaneous determination of total arsenic and total mercury in seafood by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry

LI Wen-Ting¹, OU Li-Hua¹, HONG Xue-Hua¹, ZHANG Xiu-Qing¹, JIANG Meng-Yuan^{2*}

(1. Kunming Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China; 2. Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of total arsenic and total mercury in seafood by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry. **Methods** Samples were digested by combination of cold digestion and heat digestion with mixed acid (nitric acid, perchloric acid and sulfuric acid), and adopting the improved condition of short time heating with high temperature. Total arsenic and total mercury were simultaneously determined by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Results** There were good linear relationships of arsenic and mercury within the concentration ranges of 0~40 $\mu\text{g/L}$ and 0~12 $\mu\text{g/L}$, respectively, and correlation coefficients were greater than 0.999. The limits of detection of arsenic and mercury were 0.037 $\mu\text{g/L}$ and 0.048 $\mu\text{g/L}$, the recovery rates were 94.36%~96.62% and 93.33%~95.28%, and the precisions were 0.86%~1.36% and 0.88%~2.62%, respectively. According to the proficiency test of total mercury and total arsenic of HMRL1601 sea fish powder, the detection results of total mercury and total arsenic were 0.30 mg/kg and 2.06 mg/kg, which were

*通讯作者: 蒋孟圆, 博士, 副教授, 主要研究方向为药物化学及药物分析。E-mail: jmy0778@163.com

*Corresponding author: JIANG Meng-Yuan, Ph.D, Associate Professor, Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China. E-mail: jmy0778@163.com

both satisfied, and the detection values of yellow croaker and laver quality control samples were within the reference ranges. **Conclusion** The established method is simple, accurate and sensitive, which is suitable for each laboratory to carry out the simultaneous determination of total arsenic and total mercury in seafood.

KEY WORDS: seafood; simultaneous determination; total arsenic; total mercury; wet digestion; atomic fluorescence spectrometry

1 引 言

海产品已经越来越成为人们餐桌上必不可少的美味佳品,但由于水质受到不同程度的重金属污染,海产品体内也会有不同程度的蓄积,所以对海产品中总汞、总砷的检测是不可缺少的监控项目^[1-4]。砷、汞是常见的重金属有害元素,自然界的砷、汞以不同的化学形态存在,包括无机形态和有机形态,对人体有蓄积作用的危害,日本发生的震惊世界的水俣病就是由于居民长期食用了水俣湾中汞含量较高的海产品所致^[5-7]。目前原子荧光光谱法由于操作简单、分析速度快、灵敏度高、检出限低而成为测定砷、汞的常用方法^[8,9]。

海产品的前处理消解方法主要有干法消解、湿法消解、微波消解等,微波消解具有操作便捷、工作效率高、元素损失少等特点成为常用的消解方法^[10-12],但砷在海产品中较多以亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基砷酸盐、二甲基砷酸盐、砷甜菜碱和砷胆碱等有机形态方式存在,微波消解不能将砷完全消解,干法消解又难以控制易挥发的汞元素,目前对于砷、汞的前处理方法分别为各自独立的消解方法^[13,14],由于汞特别易挥发,一般在密闭容器中或回流状态下消解以尽可能减少损失,本研究采用优化的湿法消解法同时消解海产品中的总砷、总汞,并同时上机测定其含量^[15],探讨在满足总砷的检测情况下是否也能同时满足总汞的测定要求。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

AFS-230E 非色散原子荧光光度计(北京海光仪器公司,配备专用砷空心阴极灯和专用汞空心阴极灯);EG20B 电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司);BS223S 电子天平(德国 Sartorius 公司)。

砷单元溶液标准物质(GBW08611, 1000 μg/mL, 中国计量科学研究院);砷环境标准样品(GSBZ 50004-88, 200439, (0.110±0.007) mg/L, 环境保护部标准样品研究所);汞单元溶液标准物质(GBW(Z)080124-16032, 100 μg/mL, 中国计量科学研究院);汞环境标准样品(GSB 07-3173-2014, 202039, (4.69±0.47) μg/L, 环境保护部标准样品研究所);黄鱼质控样(GBW08573, 国家海洋局第二

海洋研究所),含总砷(5.08±0.39) mg/kg、总汞(0.169±0.018) mg/kg;紫菜质控样(GBW08521, 中国计量科学研究院),含总砷(41±3) mg/kg。

实验用水均为 CENTRA R-200 实验室中央纯水系统处理的超纯水,所有玻璃器皿均用 10%硝酸浸泡后再用超纯水冲洗干净。

硝酸、硫酸、盐酸(优级纯,西陇化工股份有限公司);高氯酸(优级纯,天津市鑫源化工有限公司);硫脲(优级纯,天津市光复精细化工研究所);氢氧化钾、硼氢化钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 样品来源

样品为 HMRL1601 海鱼粉(国家食品安全风险评估中心、国家食品安全风险监测广东中心)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

分别称取考核样约 0.25 g、GBW08573 黄鱼鱼粉约 0.25 g、GBW08521 紫菜约 0.25 g(精确到 0.01 g)于锥形瓶中,同时做 2 份试剂空白。加入硝酸-高氯酸(4:1, V:V)25 mL,硫酸 2.5 mL,摇匀后冷消解放置过夜,次日置于电热板上加热消解,低温开始加热至冒棕色烟,继续加高温使之微微沸腾。若消解液处理至 10 mL 左右仍有未分解物质或色泽变深,取下放冷,补加硝酸 5~10 mL,再消解至 10 mL 左右观察,如此反复 2~3 次,注意避免炭化,最后转移至电炉上加热,持续蒸发至瓶口高氯酸的大量浓白烟散尽,同时瓶内硫酸的白烟开始冒出,取下冷却,加水 25 mL,再加热蒸发至瓶内硫酸白烟冒出,取下冷却,用水将内容物转移至 50 mL 容量瓶中,加入 50 g/L 硫脲 5.0 mL,加超纯水至刻度,摇匀放置 30 min 备测。

2.3.2 仪器条件

仪器条件见表 1。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Instrument working conditions

仪器参数	数值	仪器参数	数值
光电倍增管负高压(V)	230	加热温度(℃)	200
原子化器高度(mm)	8	载气流量(mL/min)	400
砷灯电流(mA)	80	屏蔽气流量(mL/min)	1000
汞灯电流(mA)	20	读数时间(s)	10

2.3.3 标准系列的制备

通过砷、汞标准物质逐级稀释至 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 混合标准使用液, 根据考核盲样的初步检测结果配制一系列标准溶液, 取 100 mL 容量瓶 6 支, 依次准确加入 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 混合标准使用液 0 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 1.0 、 1.2 mL (各相当于砷、汞浓度 0 、 4.0 、 6.0 、 8.0 、 10.0 、 $12.0\text{ }\mu\text{g/L}$), 各加硫酸水溶液 ($1:9$, $V:V$) 50.0 mL , 50 g/L 硫脲 10.0 mL , 加超纯水至刻度, 混匀备测。

仪器开机预热 30 min 后, 参照仪器条件将仪器调到最佳工作状态, 通过得到载流的稳定空白响应值后, 依次测定标准空白、标准溶液、样品空白、样品溶液, 仪器自动扣除空白后自动绘制标准曲线, 并自动读出样品的检测结果, 测试完后打印测定结果。

3 结果与分析

3.1 消化方法的确定及消化条件的选择

HMRL1601 海鱼粉中总汞、总砷检测能力的验证报告指出, 总汞消解建议为微波消解, 总砷的消解为湿法消解。硝酸的沸点为 $122\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高氯酸的沸点为 $203\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硫酸的沸点为 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, 汞的沸点为 $356.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 砷的沸点为 $613\text{ }^{\circ}\text{C}$, 有机汞小于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下稳定, 有机砷小于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下稳定, 所以在高氯酸浓白烟结束时, 瓶内开始微微出现硫酸的白烟, 样品中砷及汞可以全部消解完全, 并且元素不存在损失, 本研究提供的考核样检测结果、黄鱼鱼粉质控样检测结果、紫菜质控样检测结果以及加标回收率可作为最好的方法验证。样品优化的湿法消解关键步骤为 $2\sim 3\text{ min}$ 的电炉加热, 整个消解时间为 $2\sim 3\text{ h}$, 跟微波消解相比也有较高的消解效率、较短的消解时间, 保证了样品的完全消解, 整体消解过程更为便捷, 经济环保, 所以本研究选择消解方法为湿法消解。

3.2 检测仪器的选择

HMRL1601 海鱼粉中总汞、总砷检测能力的验证报告指出, 总汞的第一个检测方法为直接测汞仪, 第二法为原子荧光光谱法, 总砷的第一法为电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), 第二法为原子荧光光谱法。直接测汞仪准确度高, 操作方便, 但功能单一; ICP-MS 仪器检测范围广, 准确度好, 但价格昂贵, 对汞元素的检测难以进行, 实验室也难以普及。原子荧光光谱法虽然都为第二法, 但此法在实验室较为普及, 其灵敏度及准确度都较好, 所以本研究采取原子荧光光谱法同时测定总汞、总砷。

3.3 标准曲线与线性范围

根据上述仪器工作条件进行测定, 绘制标准曲线, 总砷荧光强度 I_f 与浓度值 C 在线性范围为 $0\sim 40\text{ }\mu\text{g/L}$ 有良好

的线性关系, 回归方程为 $I_f=80.648\times C+31.756$, 相关系数为 0.9994 ; 总汞荧光强度 I_f 与浓度值 C 在线性范围为 $0\sim 12\text{ }\mu\text{g/L}$ 有良好的线性关系, 回归方程为 $I_f=192.12\times C-31.611$, 相关系数为 0.9995 , 具体数据见图 1、图 2。

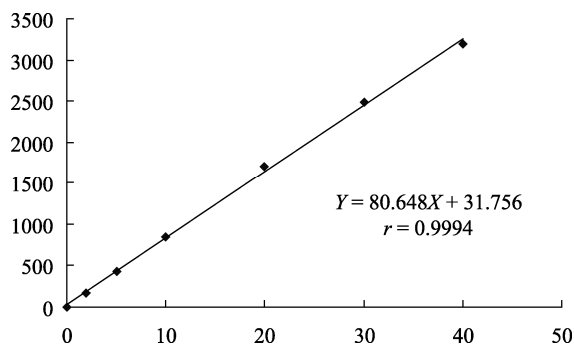


图 1 砷的标准曲线图

Fig. 1 The standard curve of arsenic

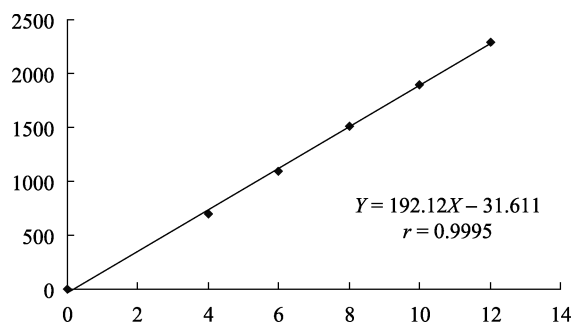


图 2 汞的标准曲线图

Fig. 2 The standard curve of mercury

3.4 检出限与精密度实验

分别对仪器 2 个通道即砷灯和汞灯连续测定 11 次空白溶液, 根据 3 倍标准偏差所对应的浓度计算总砷、总汞的检出限分别为 $0.037\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $0.048\text{ }\mu\text{g/L}$ 。连续测定 11 次砷标准溶液系列浓度点 $15.0\text{ }\mu\text{g/L}$, 得到精密度 RSD 分别为 0.50% 、 0.68% 。

3.5 准确度实验

HMRL1601 海鱼粉考核样的总砷、总汞检测值分别为 2.06 mg/kg 、 0.30 mg/kg , 指定值分别为 1.965 mg/kg 、 0.330 mg/kg , 2 个检测值均为满意结果, Z 比分数值分别为 0.47 、 -0.81 。黄鱼鱼粉、紫菜质控样检测值均在标准参考值允许范围内。

准确称取 HMRL1601 海鱼粉考核样、黄鱼鱼粉质控样、紫菜质控样各 6 份, 按照 2.3.1 样品前处理方法处理样品, 按照上述仪器工作条件进行检测, 由于荧光强度跟样品的取样量有关, 直接用检测浓度值计算 RSD 值。具体数据见表 2。

表 2 HMRL1601 海鱼粉、黄鱼中总砷和总汞及紫菜中总砷的检测值(mg/kg, n=6)

Table 2 Determination values of total arsenic and mercury in HMRL1601 sea fish and yellow croaker, and total arsenic in laver (mg/kg, n=6)

实验对象	元素	1	2	3	4	5	6	均值	参考值	RSD(%)
HMRL1601 海鱼粉	总砷	2.07	2.06	2.05	2.03	2.07	2.08	2.06	1.965	0.86
	总汞	0.296	0.303	0.299	0.302	0.298	0.301	0.30	0.330	0.88
黄鱼鱼粉	总砷	5.11	4.91	5.03	4.96	5.02	5.03	5.01	5.08±0.39	1.36
	总汞	0.165	0.165	0.174	0.175	0.168	0.167	0.169	0.169±0.018	2.62
紫菜(测砷)	总砷	39.85	40.06	40.54	40.72	40.96	40.39	40.42	41±3	1.02

表 3 总砷、总汞的加标回收率(n=3)

Table 3 Standard addition recoveries of total arsenic and mercury (n=3)

元素	本底值(μg)	加标量(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)
总砷	0.0	0.25	94.36	94.65
	0.0	0.50	95.20	96.62
总汞	0.0	0.25	93.33	93.62
	0.0	0.50	94.40	95.28

3.6 加标回收率实验

通过质控样的消解及检测确认样品已经消解完全,并且基本无损失;再通过样品空白的加标回收实验确定两种元素在裸露情况下的损失程度。选取 6 个干净的锥形瓶,按照 2.3.1 样品前处理方法加入硝酸-高氯酸 25 mL,硫酸 2.5 mL,其中 3 份都加入 0.25 mL 混合标准使用液,另 3 份加入 0.50 mL 混合标准使用液,按照优化的湿法消解方法进行消解,按照上述仪器工作条件进行检测。加标回收率数据见表 3。

4 结 论

本研究建立原子荧光光谱法同时测定海产品中总砷、总汞的含量,探索优化的湿法消解方法在满足于总砷的消解情况下是否适合于总汞的消解,试验表明,通过优化的湿法消解方法,总砷、总汞均能完全消解且损失较少,考核样的检测值得到满意结果,质控样的检测值均在参考值允许范围内,验证了该方法的准确可靠。砷的检出限为 0.037 μg/L,回收率为 94.36%~96.62%,汞的检出限为 0.048 μg/L,回收率为 93.33%~95.28%。该方法简单快速,试剂用量较少,灵敏度高,检出限低,并且实验获得较好的回收率和精密度,适用于批量海产品样品中总砷、总汞的测定。

参考文献

[1] 龚亮,熊珺. 海产品中总砷的测定研究[J]. 广东化工, 2015, 13(42): 257-258, 266.

Gong L, Xiong J. Study on determination of total arsenic in seafood [J].

Guangdong Chem Ind, 2015, 13(42): 257-258, 266.

[2] 王 瑛,陈苗苗,谭婷婷,等. 海产品中的砷及其代谢机制的研究进展[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 256-265.

Wang Y, Chen MM, Tan TT, et al. Research progress on arsenic species in seafood and their metabolic mechanisms [J]. Mod Food Sci Technol, 2014, 30(11): 256-265.

[3] 童永彭,朱志鹏. 近海海域海产品汞、铅和砷污染状况的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(23): 301-306.

Tong YP, Zhu ZP. A review on Hg, Pb and As contamination of coastal seafood [J]. Food Sci, 2015, 36(23): 301-306.

[4] 赵宇航,陈 敏,涂 瑞,等. 舟山地区海产品汞含量及居民汞暴露风险[J]. 生态学杂志, 2017, 36(5): 1419-1425.

Zhao YH, Chen M, Tu R, et al. Mercury concentrations in seafood and health risks of human mercury exposure in Zhou-shan area [J]. Chin J Ecol, 2017, 36(5): 1419-1425.

[5] 叶海辉,谢德芳,谢 轶,等. 氢化物-原子荧光光谱法测定英国 FAPAS 鱼罐头中砷汞镉[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(28): 14017-14021.

Ye HH, Xie DF, Xie Y, et al. Determination of As, Hg and Cd in FAPAS canned fish in UK by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2012, 40(28): 14017-14021.

[6] 杨双春,郭泽,王春龙,等. 国内外食品中砷的测定方法研究进展[J]. 中国调味品, 2013, 38(2): 14-16.

Yang SC, Guo Z, Wang CL, et al. Progress of research on determination of arsenic in food [J]. China Cond, 2013, 38(2): 14-16.

[7] 周少贤,庄志瑶,李 红,等. 氢化物发生-原子荧光法测定海产品中的砷和汞[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1): 32-35.

Zhou SX, Zhuang ZY, Li H, et al. Determination of As and Hg in sea food by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2010, 17(1): 32-35.

[8] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷与无机砷的测定[S].

- GB 5009.11-2014 National food safety standard- Determination of total arsenic and abio-arsenic in food [S].
- [9] GB 5009.17-2014 食品安全国家标准 食品中总汞与有机汞的测定[S]. GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total mercury and organic-mercury in food [S].
- [10] 汪婵娜, 舒青青, 高志杰. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定海产品中痕量汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(6): 1250-1252.
Wang LN, Shu QQ, Gao ZJ. Determination of trace mercury in seafoods by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(6): 1250-1252.
- [11] 刘敏敏, 陈俏. 不同消化方法对氢化物发生-原子荧光法测定鱼粉中总砷的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(4): 1041-1042.
Liu MM, Chen Q. Different digestion method of hydride atomic fluorescence method was developed for the determination of total arsenic in fish meal [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(4): 1041-1042.
- [12] 蒋丽. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定海产品中砷、汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(5): 573-574.
Jiang L. Simultaneous determination of arsenic and mercury in seafoods by microwave digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2001, 11(5): 573-574.
- [13] 李漫男, 金华丽. 同时测定海产品中砷和汞方法的优化[J]. 农产品加工·学刊, 2010, 6: 69-72.
Li MN, Jin HL. Simultaneous determination of As and Hg in sea-foods [J]. Acad Period Farm Prod Proc, 2010, 6: 69-72.
- [14] 杨海霞, 汝少国, 王震宇, 等. 原子荧光法同时测定海产品中砷、汞[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(61): 248-251.
Yang HX, Ru SG, Wang ZY, *et al.* Determination of arsenic and mercury in seafood by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Environ Sci Technol, 2012, 35(61): 248-251.
- [15] 李文廷, 洪雪花, 欧利华, 等. 优化的湿法消解-氢化物原子荧光光谱法测定海产品中总砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 27(2): 47-53.
Li WT, Hong XH, Ou LH, *et al.* Determination of total arsenic in seafood by optimized wet digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 27(2): 47-53.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李文廷, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品和水质的理化检验。

E-mail: lwt0883@qq.com



蒋孟圆, 博士, 副教授, 主要研究方向为药物化学及药物分析。

E-mail: jmy0778@163.com