

直接进样测汞法测定生鲜乳中汞含量

谭炜^{1,2}, 盛娟^{1,2}, 张咪咪^{1,2}, 安虹^{1,2*}

(1. 安徽省食品药品检验研究院, 合肥 230051; 2. 国家农副加工食品监督检验中心, 合肥 230051)

摘要: 目的 建立直接进样测汞法测定生鲜乳中汞的分析方法。**方法** 分别以测汞仪的分解温度、分解时间以及进样量为变量考察其对检测信号的影响, 在最优测试条件下, 测试并计算该方法的线性关系、检出限、精密度及加标回收率。**结果** 确定最优的仪器测试参数为: 分解温度 750 °C、分解时间 2 min、进样量 0.10 g。在 0~40 ng 范围内呈良好的线性关系, 相关系数(r^2)为 0.9986, 方法的检出限为 0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在 5~20 ng/g 添加浓度范围内, 方法的平均回收率在 93.1%~103.2%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)小于 5%。**结论** 该方法具有准确、可靠、简洁、高效等优点, 适用于生鲜乳样品中汞的检测。

关键词: 直接进样测汞法; 生鲜乳; 汞含量; 检测条件

Determination of mercury content in fresh milk by direct injection mercury determination

TAN Wei^{1,2}, SHENG Juan^{1,2}, ZHANG Mi-Mi^{1,2}, AN Hong^{1,2*}

(1. Anhui Institute for Food and Drug Control, Hefei 230051, China; 2. National Agriculture Vice-processing Food Surveillance Test Center, Hefei 230051, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of mercury in fresh milk by direct injection mercury determination. **Methods** The influence of decomposition temperature, decomposition time and injection volume of the detection signal were investigated. Under the optimal testing conditions, the linearity, detection limit, precision and recovery rate of the method were tested and calculated. **Results** The optimal parameters were determined as follows: Decomposition temperature 750 °C, decomposition time 2 min, injection volume 0.10 g. There was a good linear relationship in the range of 0–40 ng, and the correlation coefficient (r^2) was 0.9986, and the limits of detection were 0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries were 93.1%–103.2% at the standard addition concentration of 5–20 ng/g. The relative standard deviations (RSDs) were less than 5%. **Conclusion** This method has the advantages of accuracy, reliability, simplicity and high efficiency. It is suitable for the determination of mercury in raw and fresh milk samples.

KEY WORDS: direct injection mercury determination; fresh milk; mercury content; detection conditions

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划项目(202004a07020023)、2019年度安徽省市场监管局科技计划项目(2019MK041)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Anhui Province (202004a07020023), and the Science and Technology Plan Project of Anhui Market Supervision Bureau in 2019 (2019MK041)

*通信作者: 安虹, 高级工程师, 主要研究方向为食品、农产品检测分析。E-mail: 806441876@qq.com

*Corresponding author: AN Hong, Senior Engineer, Anhui Institute for Food and Drug Control, No.13, Yan'an Road, Hefei 230051, China. E-mail: 806441876@qq.com

0 引言

汞元素是构成地壳的成分之一,在岩石、土壤、大气和水中广泛分布^[1]。人类的活动使得大气中的汞正以1.5%的速率逐年增长,被汞污染的土壤和水源通过植物和牲畜代谢进入人类的食物链中,并在食物链中不断累积,对人体具有非常强的毒性,一旦其进入人体,可对神经和肾脏为主的器官造成多系统复合损害,它还能透过胎盘屏障及血脑屏障,造成胎儿神经系统畸形^[2]。汞是临床领域最关注的有毒金属之一,其对健康的影响是多种多样的,这取决于所遇到的汞的形式以及暴露的严重程度和持续时间^[3]。

牛奶素有“大自然赋予人类最接近完美的食物”的美称^[4-5]。人们生活水平的不断提高,对乳制品的需求也越来越多。我国乳类总产量一直呈稳步增长趋势。2008—2015年,乳制品加工量和消费量年平均增长率均在6.0%以上^[5]。国家市场监督管理总局2019年曾报道,我国乳制品产量近10年增长近50%。牧场生鲜乳的质量直接决定乳制品质量安全,从源头上把控生鲜乳的质量安全对保证乳制品质量安全意义重大。GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对生鲜乳中汞的限量做了明确规定,其限量标准为0.01 mg/kg。

目前报道总汞的检测方法主要有3种,冷原子吸收光谱法(cold atomic absorption spectrometry, CAAS)^[6-10]、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[11-14]及电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[15-20]。这些方法在运用到生鲜乳中总汞的检测时,有几个弊端,如:这些方法均需对样品进行高温消解处理,易使得汞蒸气挥发,造成损失;另外这些方法前处理过程烦琐、时间消耗长^[21-23],而生鲜乳保质期短,需要非常快的检测速度,检测效率显得尤为重要。全自动测汞仪,具有分析速度快、检测成本低等优点,已有学者将其应用于大米、鱼类、鸡肉等食品中的汞含量的检测^[21],但用于生鲜乳中汞含量的检测还未见报道,因此本研究拟采用全自动测汞仪直接进样,建立一种高效、准确且适用于生鲜乳中汞含量的直接进样测汞法,以期对乳制品质量控制及监督检验提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

实验生鲜乳:采自安徽某某乳业有限公司。

1.1.2 主要试剂

汞单元素标准溶液(100 mg/L,中国计量科学研究院);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用超纯水(电阻率 ≥ 18.2 M Ω ·cm,自制)。

1.2 仪器与设备

HydraIIC 全自动测汞仪(中国利曼公司); DuoPUR 酸亚沸蒸馏纯化系统(北京莱伯泰科仪器有限公司); AL204 型电子分析天平(感量 0.0001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

1.0 mg/L 汞标准使用溶液:用刻度吸管准确移取 1.0 mL 汞标准溶液至 100 mL 容量瓶中,用 5%硝酸溶液定容至刻度。

1.3.2 样品前处理及上机实验

开始实验前,将空样品舟置于马弗炉,以 800 °C 高温灼烧 10 min;上机测试前打开仪器,预热 10 min,设定仪器条件,进空白样品舟几次,待信号强度稳定且吸光值小于 0.0003 后,称取适量样品均匀装于镍样品舟中,将装好样品的样品舟置于自动进样器中进行测定。

1.3.3 仪器条件优化

(1)分解温度优化

取同一均匀样品,称取相同质量,设定分解时间 2 min,将分解温度分别设在 450、550、650、750、850、950 °C,上机测定并计算样品中汞含量。

(2)分解时间优化

取同一均匀样品,称取相同质量,分解温度设为 850 °C,对样品设定时间 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 min 分别上机测定并计算试样中汞含量。

(3)进样量优化

取同一均匀样品,分别称取质量为 0.01、0.05、0.10、0.12、0.15 g 的样品,置于相同的仪器条件下,上机测定并计算试样中汞含量。

1.3.4 线性关系与检出限

配制 0.01、0.05、0.10、0.20、0.40 mg/kg 汞标准溶液,分别称取 0.1 g 系列汞标准工作溶液于样品舟中,使样品舟中对应的汞量分别为 0、1、5、10、20、40 ng。将实验条件设置最佳,测定信号强度并绘制校准曲线。将空样品舟作为空白样,连续测定 11 次,计算直接测汞仪对汞元素的检出限。

1.3.5 精密度与回收率实验

在 3 份鲜乳试样中分别加入汞标准使用溶液,使其浓度依次到达 5、10、20 ng/g。设置仪器条件为最佳,依次测定 3 个加标样浓度,每个样品测定 6 次。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

2.1.1 分解温度优化

随着分解温度从 450 °C 升到 750 °C 过程中,测得的仪

器的相对信号强度逐渐增加, 当分解温度从 750 °C 升到 950 °C 时, 仪器的相对信号强度逐渐下降, 当分解温度在 750 °C 时, 仪器相对信号强度最高。因此仪器最佳分解温度应设为 750 °C。

2.1.2 分解时间优化

分解时间时长从 0.5 min 升至 2 min 时, 仪器响应信号强度逐渐升高, 而分解时间时长从 2 min 升至 3 min 时, 仪器响应信号强度出现小幅下降, 由此可见, 当分解时间设置为 2 min 时, 仪器状态达到最佳。因此选择 2 min 作为分解时间。

2.1.3 进样量优化

配制汞含量分为 0.60、0.12、0.06、0.05、0.04 mg/kg 的生鲜乳作为测试样, 依次称取 0.01、0.05、0.10、0.12、0.15 g 样品, 使其最终汞量固定为 6 ng, 在相同的仪器条件下, 进样测试, 重复 3 次, 结果见表 1。

由表 1 可知, 当进样量在 0.01 g 时, 测得相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)最大, 为 4.40%, 而进样量在 0.15 g 时相对平均误差最大, 为 4.02%。这表明在进样量偏小时, 仪器的稳定性变差, 而进样量偏大时, 仪器的准确度变低。当进样量在 0.10 g 时, 相对标准偏差及相对平均误差均最低, 仪器的稳定性及准确度都达到最佳,

因此最佳进样量应为 0.10 g。

2.2 线性关系与检出限

以进样汞量分别为 0、1、5、10、20、40 ng 对仪器检测信号强度绘制标准曲线。

在进样汞量为 0~40 ng 的范围内, 测得标准曲线的回归方程为: $Y=17386X+17064$, 线性相关系数 r^2 为 0.9986, 呈现较好的线性关系。通过 11 次的空白样品测试, 以空白样品信号值的标准偏差乘以 3 再除以标准曲线斜率作为本方法的最低检出限, 当进样量为 0.10 g 时, 检出限为 0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 表明该方法的灵敏度非常高。

2.3 精密度与回收率

以 GB 2762—2017 中规定的生鲜乳汞的限量 0.01 mg/kg 为参照, 分别选取低于、等于、高于限量值(5、10、20 ng/g) 3 个水平进行精密度及回收率实验。每个水平重复 6 次, 计算不同添加水平下的精密度及添加回收率, 结果见表 2。

由表 2 可知, 在低于、等于、高于国家标准规定的限量水平下, 平均回收率均在 93.1%~103.2%之间, RSD 均低于 5%, 表明该方法准确性和稳定性都很好, 非常适合应用于生鲜乳中汞的测定。

表 1 不同进样量对测试结果影响($n=3$)
Table 1 Influences of different injection volume on test results ($n=3$)

进样质量/g	0.01	0.05	0.10	0.12	0.15
样品 1	6.1689	6.0258	6.0368	5.9258	5.7211
样品 2	5.7746	5.8864	5.9125	6.0663	5.8554
样品 3	5.7026	5.7933	6.0158	5.9625	5.7003
平均值	5.8820	5.9018	5.9884	5.9849	5.7589
相对标准偏差/%	4.40	2.02	1.11	1.22	1.48
相对平均误差/%	1.97	1.64	0.19	0.25	4.02

表 2 不同添加水平下精密度及平均回收率测试结果($n=6$)
Table 2 Test results of precision and average recoveries at different adding standard levels ($n=6$)

样品号	添加水平/(ng/g)	平均回收率/%	RSD/%	添加水平/(ng/g)	平均回收率/%	RSD/%	添加水平/(ng/g)	平均回收率/%	RSD/%
1	5	96.4		10	100.5		20	96.8	
2	5	93.1		10	97.4		20	98.3	
3	5	98.2	3.58	10	98.6	2.05	20	101.5	1.74
4	5	100.8		10	102.2		20	100.6	
5	5	97.2		10	98.7		20	98.6	
6	5	103.2		10	96.8		20	100.0	

3 结论与讨论

本研究建立了一种直接进样测汞法测定生鲜乳中汞含量的检测方法,以国家标准规定的限量值为参考,分别在低、中、高 3 个浓度水平考察了该方法的适用性。与传统的原子荧光、ICP-MS 法相比^[1,11-12],该方法无需对样品进行前处理就可以直接进样,操作简便而且具有很好的准确性和稳定性;无需额外的强酸消解,能降低检测成本、减少强酸对仪器设备和人体的腐蚀;与传统的方法比较,其最大的优势在于该方法非常高效,生鲜乳采样环境往往较为复杂,难以做到无菌采样,很容易腐败变质,因此需要在很短的时间内检测完毕,该方法非常契合生鲜乳的这一特质,能完全满足生鲜乳中汞含量的检测,尤其适用于大样本量的快速检测。本方法不足之处在于适用范围较窄,对样品要求高,汞元素需在样品中分布均匀,否则结果非常不稳定;另外该方法线性范围较窄,当最大进样汞量在 20 ng 时,相关系数为 0.9996,最大进样汞量为 40 ng 时相关系数为 0.9986,到 50 ng 时相关系数降为 0.9974。进样汞量过高时,仪器响应值偏低,标准曲线形状向下弯曲,不成线性,对于汞含量很高的样品,分析结果不理想。再者,受限于全自动测汞仪的特点,无法与其他仪器联用,因此该方法只能检测样品中的总汞,对于汞在样品中的价态分布无法检测。

参考文献

- [1] 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, 40(S1): 55-57.
MIAO JM, ZHENG BQ, GE HL, *et al.* Determination of mercury in raw milk by microwave digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chin Anim Husb Vet Med*, 2013, 40(S1): 55-57.
- [2] 张妮娜, 王小艳, 刘丽萍, 等. 直接测汞仪法快速测定婴幼儿配方乳粉中汞[J]. 卫生研究, 2015, 44(1): 129-131.
ZHANG NN, WANG XY, LIU LP, *et al.* Rapid determination of mercury in infant formula milk powder by direct mercury meter [J]. *J Hyg Res*, 2015, 44(1): 129-131.
- [3] SOMMER YL, WARD CD, PAN Y, *et al.* Long-term stability of inorganic, methyl and ethyl mercury in whole blood: Effects of storage temperature and time [J]. *J Anal Toxicol*, 2016, 40(3): 222-228.
- [4] 张震, 张俊, 赵新芳, 等. 液相色谱-质谱/质谱法检测生鲜乳中雌二醇方法的建立[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2018, (21): 226-229.
ZHANG Z, ZHANG J, ZHAO XF, *et al.* Determination of estradiol in fresh milk by liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [J]. *Heilongjiang Anim Sci Vet Med*, 2018, (21): 226-229.
- [5] 冯小慧, 连海飞, 康博洋, 等. 生鲜乳中苯甲酸的测定与分析[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2018, (11): 224-225.
FENG XH, LIAN HF, KANG BY, *et al.* Determination and analysis of benzoic acid in fresh milk [J]. *Heilongjiang Anim Sci Vet Med*, 2018, (11): 224-225.
- [6] 王晓琳, 郑永杰, 张榕, 等. 窄谱带光源冷原子吸收测汞仪的研制及应用[J]. 分析实验室, 2017, 36(12): 1468-1471.
WANG XL, ZHENG YJ, ZHANG R, *et al.* Development and application of narrow band light source a cold vapor atomic absorption mercury analyzer [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 36(12): 1468-1471.
- [7] 刘景龙. 水消解-冷原子吸收光谱法测定土壤中汞[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 32-37.
LIU JL. Determination of mercury in soil by cold atomic absorption spectrometry with aqua regia digestion [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2020, 10(1): 32-37.
- [8] ARNON T, RATANA S, YUTHAPONG U, *et al.* Immobilized activated carbon as sorbent in solid phase extraction with cold vapor atomic absorption spectrometry for the preconcentration and determination of mercury species in water and freshwater fish samples [J]. *Int J Jap Soc Anal Chem*, 2019, 35(11): 1195-1202.
- [9] OSMAN Ç, GÖKHAN EŞ, AYŞEN H, *et al.* Use of an aminated Amberlite XAD-4 column coupled to flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry for mercury speciation in water and fish tissue samples [J]. *Food Chem*, 2019, 274: 487-493.
- [10] LU X, ZHAO J, LIANG X, *et al.* The application and potential artifacts of zeeman cold vapor atomic absorption spectrometry in mercury stable isotope analysis [J]. *Envir Sci Technol Lett*, 2019, 6(3): 165-170.
- [11] 杨珍, 贺攀红, 杨有泽, 等. 以水为载体-原子荧光光谱法测定大米中的痕量砷、汞[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(9): 989-993.
YANG Z, HE PH, YANG YZ, *et al.* Determination of trace arsenic and mercury in rice by atomic fluorescence spectrometry with water as carrier [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2020, 56(9): 989-993.
- [12] 秦祎芳, 张红云, 高敬铭, 等. 原子荧光光谱法和快速测汞仪法测定粮食中汞的对比研究[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 282-285.
QIN YF, ZHANG HY, GAO JM, *et al.* Comparative study on the determination of mercury in grain by atomic fluorescence spectrometry and rapid mercury test [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(8): 282-285.
- [13] 高向阳. 原子荧光双标准夹心法快速测定食品中的汞[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 535-539.
GAO XY. Rapid determination of mercury in food by atomic fluorescence with double standard sandwich method [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(2): 535-539.
- [14] DENG X, LI R, DENG S. Determination of the total content of arsenic, antimony, selenium and mercury in Chinese herbal food by chemical vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Fluorescence*, 2020, 30(4): 949-954.
- [15] 马恩亮. 电感耦合等离子体质谱法测定大米中的铅、镉、铬、砷、汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(22): 2705-2707.
MA EL. Determination of lead, cadmium, chromium, arsenic and mercury in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2020, 30(22): 2705-2707.
- [16] 颜巧丽, 李梧庆, 刘天一, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定汞元素校准曲线线性探讨[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(11): 202-204.
YAN QL, LI WQ, LIU TY, *et al.* Discussion on the linearity of calibration curve for determination of mercury by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2020, 48(11): 202-204.
- [17] KRATA AA, WOJCIECHOWSKI M, VASSILEVA E, *et al.* Reference measurements of mercury species in seafood using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Comp Anal*,

- 2020, 86: 103381.
- [18] 林少美, 林彩琴, 郑三燕, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定苦丁茶中的铅、镉、砷、汞和铬[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1): 18–20.
LIN SM, LIN CQ, ZHENG SY, *et al.* Determination of lead, cadmium, arsenic, mercury and chromium in kudingcha by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2020, 30(1): 18–20.
- [19] 李琼, 林毅韵, 李樾, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法与测汞仪法测定茶叶中总汞含量的比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4261–4265.
LI Q, LIN YY, LI L, *et al.* Comparison of determination of total mercury content in tea by ultra microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry and mercury vapourmeter method [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4261–4265.
- [20] 熊善波, 肖全伟, 何鲇, 等. 微波萃取结合高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析测定干制食用菌中汞的形态[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(22): 252–256.
XIONG SB, XIAO QW, HE J, *et al.* Determination of mercury speciation in dried edible fungi by microwave extraction combined with HPLC-ICP-MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(22): 252–256.
- [21] 夏环, 张宏斌, 张子磊, 等. 直接测汞法快速检测鸡肉中的总汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(21): 3087–3088.
XIA H, ZHANG HB, ZHANG ZL, *et al.* Rapid determination of total mercury in chicken by direct mercury analyzer [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(21): 3087–3088.
- [22] 赵翔, 祁婷. 原子荧光光度计和直接测汞仪测定奶粉中汞含量的方法比较研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(3): 331–332.
ZHAO Y, QI T. Comparison of the determination methods for mercury content in milk powder with atomic fluorescence spectrometer and direct mercury analyzer [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, 27(3): 331–332.
- [23] 张慧敏, 方亚敏, 朱圆圆, 等. 电感耦合等离子体质谱法和直接测汞仪法测定人全血和尿中汞的比较研究[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(8): 777–780.
ZHANG HM, FANG YM, ZHU YY, *et al.* Comparison of ICP-MS and direct mercury analyzer method for determination of mercury in human whole blood and urine [J]. *J Environ Occup Med*, 2019, 36(8): 777–780.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



谭 炜, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品及农产品质量安全与营养。
E-mail: 48329738@qq.com



安 虹, 高级工程师, 主要研究方向为食品、农产品检测分析。
E-mail: 806441876@qq.com