

3 结论

结果表明,本方法简单、快速、准确,绝大部分除草剂在5、10和20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平下的回收率在70.0%~120.0%之间,*RSD*小于14.0%;方法灵敏度高,定量限均在10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下;方法选择性好,能有效消除基质干扰,适于测定各种蔬菜基质中65种除草剂的残留量。

参考文献

- [1] 朱伟娟,路鹏,孙叔宝.我国化学除草剂的研发、生产和使用[J].中国农药,2011(9):19-24.
- [2] 储晓刚,雍炜,凌云,等.超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定大豆中107种除草剂残留[J].分析化学,2008,36(3):325-329.
- [3] Environmental Protection Agency of United States. List of Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential [R]. U. S: EPA,2012.
- [4] 王建华,郭翠,陈世山,等.植物性食品中除草剂类农药及其代谢产物的多残留检测技术及研究进展[J].化学分析计量,2010,19(2):92-94.
- [5] 谢丽琪,蓝芳,林黎,等.气相色谱-质谱法同时测定粮谷及油籽中多种酰胺类除草剂残留量[J].分析测试学报,2007,26(3):365-367.

- [6] 张敬波,姜文凤,董振霖,等.气相色谱法同时测定玉米中12种三嗪类除草剂的残留量[J].色谱,2006,24(6):648-651.
- [7] Nguyen T D, Han E M, Seo M S, et al. A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 619: 67-74.
- [8] González-Rodríguez R M, Rial-Otero R, Cancho-Grande B, et al. Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1196-1197: 100-109.
- [9] Zhao R S, Diao C P, Wang X, et al. Rapid determination of amide herbicides in environmental water samples with dispersive liquid-liquid microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 391: 2915-2921.
- [10] Pang G F, Liu Y M, Fan C L, et al. Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384: 1366-1408.
- [11] 林国斌,倪蕾,林升清.气相色谱法同时测定蜂蜜中多种拟除虫菊酯类农残的方法研究[J].中国食品卫生杂志,2012,24(2):116-119.

实验技术与方法

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

赵馨,周爽,马兰,尚晓虹,赵云峰

(国家食品安全风险评估中心,北京 100021)

摘要:目的 研究测汞仪固体直接进样方法测定保健食品中总汞,通过与国标方法比较验证结果的可靠性。方法 采用测汞仪固体直接进样和原子荧光光谱法两种方法对保健食品中的总汞进行测定。结果 几种不同浓度加标的保健食品测汞仪测定的总汞结果与原子荧光法测定结果相符,回收率在88%~116%之间,*RSD*<10%。结论 测汞仪直接固体进样测定保健食品中总汞的方法具有准确、快捷、运行成本低、无环境污染等优点,和现有国标原子荧光法测定同一样品,测定结果具有可比性,方法具有可推广性。

关键词:总汞;保健食品;固体进样;直接测汞仪;原子荧光光谱法;食品安全

中图分类号:R155;O614.243;O657.31 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)03-0245-04

Development and validation of mercury analyzer direct solid sampling method for determination of total mercury in health food

Zhao Xin, Zhou Shuang, Ma Lan, Shang Xiaohong, Zhao Yunfeng

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To validate the mercury analyzer direct solid sampling method for determination of total mercury in

收稿日期:2013-03-15

基金项目:国家高技术研究发展计划(2010AA023003-01)

作者简介:赵馨 女 主管技师 研究方向为食品卫生检验 E-mail:jingjiangxuan@126.com

通信作者:周爽 女 助理研究员 研究方向为分析化学 E-mail:szhoupk@gmail.com

health food. **Methods** Mercury analyzer direct solid sampling and atomic fluorescence spectrometry were used for determination of total mercury in health food. **Results** The results were consistent between the two methods in health food spiked with different concentrations of mercury. The recovery was 88% ~ 116% with $RSD < 10\%$. **Conclusion** Determination total mercury by mercury analyzer direct solid sampling method in health food was accurate, fast, low cost and without pollution. The method was comparable to the national standard method and could be applied nationwide.

Key words: Total mercury; health food; solid sampling; direct mercury analyzer; atomic fluorescence spectrometry; food safety

汞是多数保健食品需评价的卫生学指标之一。与普通食品相比,保健食品组方复杂、基质及剂型多样,尽管采用标准化方法可解决保健食品中汞的测定^[1],但面对大量的评价工作,快速、直接的检测方法的研究变得尤为迫切。采用电热解-塞曼效应的直接测汞仪具有测定结果可比、快速、操作简便、无需消解试剂、检测成本低等优势,在食品检测中的应用日益广泛^[2-4],但其在保健食品中的应用还不够普及。本文比较了直接测汞仪与原子荧光法^[5-6]的测定结果,以说明直接测汞法对保健食品中汞的测定的适用性,为进一步完善相关技术规范提供支持。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

RA-915 + 型测汞仪(LUMEX 公司)、AFS-9800 双道(北京科创海光)、分析天平(感量为 0.1 mg)、Mars5 微波消解仪。

桃叶定值参考物质(SRM 1547)、苹果叶定值参考物质(SRM 1515)均购自美国 NIST,芹菜定值参考物质(GBW10048)、大米定值参考物质(GBW10010)均购自地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所,大豆粉定值参考物质(T07103)购自 FAPAS,汞标准溶液(GBW08617)购自中国计量科学研究院。

1.2 方 法

1.2.1 测汞仪工作原理

RA-915 + 型测汞仪的工作原理是基于 Zeeman 效应的原子吸收光谱仪,仪器的光源-汞灯被放置在一个永久磁场中,光源的共振发射波长为 254 nm,共振线在磁场的作用下分裂出极化的 Zeeman 组分 $\sigma +$ 和 $\sigma -$, $\sigma -$ 组分通过吸收池,而 $\sigma +$ 组分从吸收池外部通过。在吸收池未通入汞蒸气时,两个 σ 组分的强度是相等的,而当试样通过热解产生的汞蒸气进入吸收池内时, $\sigma -$ 组分的强度就会随汞蒸气的浓度增大而衰减。 $\sigma +$ 与 $\sigma -$ 组分在强度上的差别与汞蒸气的浓度成正比,经技术处理后得出样品峰面积,经工作标准曲线换算得出总汞值。

1.2.2 样品前处理及测定

测汞仪固体直接进样法:样品经打碎并充分混

匀后,称取 0.050 ~ 0.200 g 于石英进样舟中(石英舟经预先灼烧去除本底值),在样品上均匀覆盖一层 100 ~ 200 mg 分析纯无水碳酸钠粉末,推入测汞仪进行检测。

原子荧光光谱法^[5]:样品经打碎并充分混匀后,称取约 0.3 g 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:功率为 1 600 W,105 °C 升温 10 min,保温 10 min;130 °C 升温 10 min,保温 10 min;170 °C 升温 10 min,保温 10 min)后定容混匀。将原子荧光光谱仪调至最佳状态,导入待测溶液进行检测。

2 结果与讨论

2.1 线性试验

测汞仪采用称取梯度质量的汞定值参考物质建立标准曲线,根据所测样品中总汞的含量选择不同范围的标准工作曲线,线性范围 0.05 ~ 2 000 ng。图 1 为分别称取 23、45、68、90、113 mg 大豆粉定值参考物质(T07103),测定后绘制而成;图 2 为分别称取 13、26、39、52、65 mg 桃叶定值参考物质(SRM 1547),测定后绘制而成。

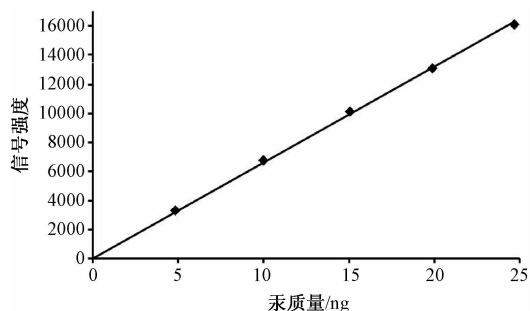


图 1 标准曲线-1

Figure 1 Standard curve-1

2.2 检出限和定量限

根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限和定量限作出的规定,采用本方法在空白样品中加标,测定的吸光度值达到 3 倍信噪比时,对应的加标浓度为检出限;达到 10 倍信噪比时,对应的加标浓度为定量限。当称样量为 0.1 g 时,检出限为 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

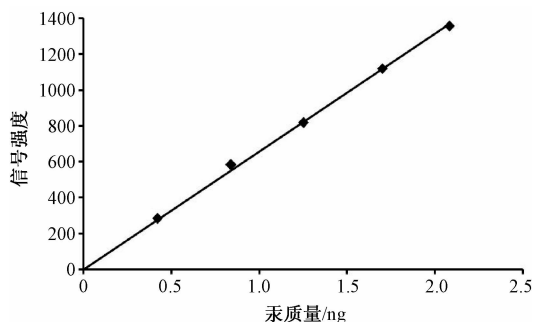


图2 标准曲线-2

Figure 2 Standard curve-2

2.3 样品基质效应的消除

采用测汞仪法测定样品时,部分保健食品在测定过程中会出现强大的背景吸收,造成仪器计数困难并极易出现假阳性。这种现象在其他文献中也有提及^[7],通常的做法是通过降低称样量,将背景降低至可计数范围内进行测定,而称样量太小又会造成测定的准确度和精密度降低、检出限增大等问题。这种背景干扰现象在测定软胶囊时表现尤为突出,为了解决这个问题,本试验在石英进样舟中称量好样品后,再在样品上均匀地覆盖上一层无水

碳酸钠粉末,无水碳酸钠可以吸收样品燃烧时产生的一些酸性物质如硫化物、氮氧化物等,同时阻挡住烟雾中的一些大分子颗粒,减少其引发的光散射,从而降低了背景吸收对测定结果产生的不良影响。以一个叶黄素软胶囊样品为例,如不覆盖无水碳酸钠粉末,当称样量达到 30 mg 时,背景吸收峰就已经超过允许范围,无法进行计数;而当在此样品上覆盖一层无水碳酸钠粉末后,称样量为 100 mg 时几乎不产生干扰;当称样量达到 150 mg 时,仍可正常计数,其产生的背景值仅相当于称样量为 25 mg 不覆盖无水碳酸钠粉末的背景值。进而本试验考察了覆盖无水碳酸钠粉末对该样品加标回收率的影响,具体结果见表 1。结果显示,在汞含量较高时,二者结果基本一致,但汞含量较低时,不覆盖无水碳酸钠粉末样品由于称样量少,干扰较大,其回收率和标准偏差均明显落后于覆盖无水碳酸钠粉末的样品。在样品上覆盖一层无水碳酸钠粉末不但不会影响测定的准确性,而且可以有效地降低样品的背景吸收,减少干扰,保证结果测定的准确度和精密度。

表1 无水碳酸钠对软胶囊中汞测定影响($n=6$)

Table 1 Role of anhydrous sodium carbonate

加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	覆盖无水碳酸钠粉末			不覆盖无水碳酸钠粉末		
	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD(%)	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD(%)
5.0	4.9	92.0~110.0	7.1	5.6	86.0~128.0	12.6
50.0	47.6	92.4~97.0	2.2	48.5	92.2~103.9	4.8
300.0	283.9	91.4~96.9	2.0	288.7	91.7~106.3	5.2

2.4 方法的准确度和精密度

2.4.1 实际样品加标试验

为验证测定实际样品时两种方法的可比性,本

试验选取了常见的不同成分、不同剂型的保健食品,进行了低、中、高 3 种水平的加标回收率和重复性试验,具体结果见表 2。结果证明此两种方法在

表2 样品加标试验结果($n=6$)

Table 2 Recovery of the sample

样品名称	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测汞仪法				原子荧光法			
		本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)	RSD (%)
颗粒剂 (营养补充剂)	5.0		5.0	88.0~110.0	8.2		5.3	98.0~118.0	7.5
	50.0	<1.5	48.2	93.2~101.8	3.4	<1.0	47.1	89.4~101.6	5.2
	300.0		292.1	94.7~99.6	1.7		295.5	92.7~104.5	4.6
包衣片 (螺旋藻)	5.0		5.2	96.0~108.0	5.0		5.1	90.0~112.0	9.0
	50.0	<1.5	50.8	96.8~105.2	3.3	<1.0	52.4	98.4~109.4	5.0
	300.0		296.6	94.6~104.1	3.7		290.1	93.1~101.6	4.5
糖衣片 (蜂产品)	5.0		5.2	92.0~116.0	8.8		5.1	94.0~110.0	6.3
	50.0	<1.5	48.7	93.4~106.6	5.1	<1.0	46.6	87.4~105.2	5.9
	300.0		298.9	95.8~104.3	3.3		295.3	95.8~102.1	2.8
硬胶囊 (灵芝)	5.0		11.4	94.0~106.0	2.0		11.9	108.0~118.0	3.5
	50.0	6.3	54.6	93.6~99.6	2.1	6.2	57.1	96.4~108.0	4.9
	300.0		300.0	91.5~105.5	5.1		310.2	91.7~109.6	6.7
软胶囊 (叶黄素)	5.0		4.9	92.0~110.0	7.1		5.2	90.0~114.0	7.7
	50.0	<1.5	47.6	92.4~97.0	2.2	<1.0	52.8	93.4~112.4	8.1
	300.0		283.9	91.4~96.9	2.0		295.4	92.5~104.0	5.0

测定实际样品时,不论是低浓度样品还是高浓度样品均能得到令人满意的结果,经配对 t 检验,差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。

2.4.2 定值参考物的测定

为了进一步比对测汞仪法和原子荧光法两种检测方法的准确度和精密度,试验选择了保健食品基质以外的5种定值参考物:桃叶(SRM 1547)、苹果叶(SRM 1515)、芹菜(GBW10048)、大米

(GBW10010)及大豆粉(T07103)。对其中的总汞进行多次重复性测定,测汞仪法的精密度在1.4%~5.1%之间,原子荧光法精密度在1.9%~7.3%之间,测定结果与定值参考值一致,经配对 t 检验,两种方法测定结果间差异无统计学意义 ($P > 0.05$),表明测汞仪法测定结果与传统方法具有可比性,具体结果见表3。

表3 定值参考物的测定结果 ($n=6$)

Table 3 Analyze results of standard reference materials

标准物质名称	标示值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测汞仪法		原子荧光法	
		测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD(%)	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD(%)
桃叶(SRM1547)	31 \pm 7	31.8	5.1	33.4	6.9
苹果叶(SRM1515)	44 \pm 4	43.1	2.9	43.2	4.1
芹菜(GBW10048)	14.6 \pm 2.4	14.0	5.7	15.7	4.4
大米(GBW10010)	5.3 \pm 0.5	5.3	1.6	4.9	7.3
大豆粉(T07103)	221(132~309)	221.7	1.4	225.0	1.9

3 小结

在有效消除基质背景影响的基础上,通过测汞仪法与原子荧光法的比对试验,可见固体进样测汞仪适合于保健食品中总汞的测定。该方法无需对样品进行酸消解,降低了前处理可能造成的测定损失,且操作简便,快速准确,适合于保健食品中汞的高通量分析,是值得推广使用的快速测定法。

参考文献

- [1] 杨杰,王竹天,杨大进. 食品中总汞检测方法的研究进展[J]. 中国食品卫生杂志,2008,20(4):346-351.
[2] Chen B, Wang X R, Lee F S C. Pyrolysis coupled with atomic

absorption spectrometry for the determination of mercury in Chinese medicinal materials[J]. Anal Chim Acta,2001,447(1-2):161-169.

- [3] 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 Processing Technology,2004,85(6-7):473-485.
[4] 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]. 食品工业科学,2011,3(32):396-398.
[5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.17—2003 食品中总汞及有机汞的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
[6] Douglas G da S, Lindomar A P, Antonio M S, et al. Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry[J]. Food Chemistry,2013(14):159-163.
[7] 吴庆晖,黄伯熹,张志军,等. 食用螺旋藻粉中痕量汞的分析[J]. 食品研究与开发,2010,31(12):172-175.

《中国食品卫生杂志》编委会名单

主任委员:严卫星

副主任委员:陈君石 刘秀梅

委员:

陈国忠(福建)	陈君石(北京)	丛黎明(浙江)	戴昌芳(广东)	邓峰(广东)	高卫平(陕西)
高志贤(天津)	顾清(天津)	顾振华(上海)	关联欣(山西)	郭红卫(上海)	郭丽霞(山西)
郭子侠(北京)	郝敬贡(新疆)	何来英(北京)	胡小红(湖南)	胡晓抒(江苏)	黄建生(北京)
姬红蓉(青海)	稽超(北京)	计融(北京)	金培刚(浙江)	金少华(安徽)	李宁(北京)
李蓉(北京)	李援(辽宁)	李冠儒(辽宁)	李西云(云南)	李小芳(北京)	林玲(四川)
林升清(福建)	刘华(陕西)	刘玮(江西)	刘毅(北京)	刘秀梅(北京)	刘砚亭(天津)
罗雪云(北京)	马福海(宁夏)	南庆贤(北京)	倪方(北京)	钱蔚(广东)	石阶平(北京)
孙长颢(黑龙江)	孙秀发(湖北)	唐细良(湖南)	唐振柱(广西)	田惠光(天津)	涂晓明(北京)
汪思顺(贵州)	王历(新疆)	王跃进(河北)	王竹天(北京)	魏海春(海南)	吴雯卿(甘肃)
吴永宁(北京)	徐海滨(北京)	严隽德(江苏)	严卫星(北京)	杨钧(青海)	杨国柱(吉林)
杨明亮(湖北)	杨小玲(重庆)	叶玲霞(安徽)	易国勤(湖北)	于国防(山东)	张丁(河南)
张理(山东)	张强(甘肃)	张立实(四川)	张连仲(内蒙古)	张荣安(河北)	张伟平(河南)
张永慧(广东)	赵生银(宁夏)	周树南(江苏)	周双桥(辽宁)		