

原子荧光法检测食品中总汞的影响因素分析



鲍晓凤, 李春立*, 赵文君, 吴丰吉, 张淑丽

内蒙古蒙牛乳业科尔沁有限责任公司检测实验室, 内蒙古通辽 028000

摘要: 随着国民对营养健康的重视度提高, 食品质量安全也成为了人们日常关注的重点, 其中汞及其化合物在自然界分布非常广泛, 具有高挥发性、高毒性和有害蓄积的特点。本文对 GB5009.17-2021《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》中第一法原子荧光光谱法在检测食品总汞时对样品前处理关键点、上机检测过程结合检测实验进行了全面分析。前处理关键点的分析主要包括: 样品称量、检测器具的清洗及使用、微波消解过程酸的用量、微波消解程序的优化、设定及微波消解完成后对过量硝酸的消除方法等进行分析研究; 样品在上机检测时对检测设备原子荧光光度计关键参数的分析包括: 仪器参数的设定及优化方式、仪器关键部件的日常维护方式等方面; 通过对整个检测过程各方面分析研究, 找出影响检测结果准确性的主要因素进行改进和固化执行, 进而更有效的提高测定结果的准确性。

关键词: 原子荧光光谱; 总汞; 微波消解; 影响因素

DOI: [10.57237/j.wjfse.2022.01.005](https://doi.org/10.57237/j.wjfse.2022.01.005)

Analysis of Influencing Factors for the Detection of Total Mercury in Food by Atomic Fluorescence

Bao Xiaofeng, Li Chunli*, Zhao Wenjun, Wu Fengji, Zhang Shuli

Testing Laboratory, Inner Mongolia Mengniu Dairy Horqin Co., Ltd., Tongliao 028000, China

Abstract: With the increase of people's attention to nutrition and health, food quality and safety have also become the focus of people's daily attention, among which mercury and its compounds are widely distributed in nature, with high volatility, high toxicity and harmful accumulation. In this paper, the first method of atomic fluorescence spectroscopy in GB5009.17-2021 "National Food Safety Standard - Determination of Total Mercury and Organic Mercury in Food" was comprehensively analyzed in the detection of total mercury in food, and the key points of sample pretreatment, the on-machine detection process and the detection experiment were comprehensively analyzed. The analysis of key points of pretreatment mainly includes: sample weighing, cleaning and use of detection instruments, amount of acid in microwave digestion process, optimization and setting of microwave digestion program, and analysis and research on the elimination method of excess nitric acid after microwave digestion is completed. The analysis of the key parameters of the atomic fluorescence photometer of the detection equipment during the sample testing on the machine includes: the setting and optimization of the instrument parameters, the daily maintenance method of the key components of the instrument, etc.; Through the analysis and study of all aspects of the entire detection process, the main factors affecting the accuracy of the detection results are identified for improvement and solidification implementation, so as to more

*通信作者: 李春立, 452906353@qq.com

effectively improve the accuracy of the measurement results.

Keywords: Atomic Fluorescence Method; Total Mercury; Microwave Digestion; Influencing Factors

1 引言

随着国民对营养健康的重视度提高及国家对食品安全的最严追责，食品安全也成为人们日常关注的重点。其中汞及其化合物在自然界分布非常广泛，具有高挥发性、高毒性和有害蓄积的特点[1-2]。2015年颁布的食品安全法中提出在食品安全风险监测和评估中汞是一项不可或缺的限量检测指标[3]。食品中总汞检测目前主要采用微波消解法的前处理技术，使用氢化物原子荧光光谱法（HG-AFS）[4-8]进行检测，该检测技术为痕量分析。在具体检测过程中前处理的影响因素包括样品称量、消解时酸的加入量及消解程序的优化设定、中和过量酸的方法、器具的清洗使用等；仪器设备相关因素包括仪器参数的设置、气体压力的控制、主要备件的更换等内容。

上述因素直接或间接的影响了检测结果的准确性。因此明确并控制食品中总汞项目检测过程中影响结果准确性的因素，是提高结果准确性的最有效手段。

2 总汞检测时样品前处理主要因素

2.1 样品的称量

痕量分析检验过程，样品的称量很容易被人忽略，因为痕量分析检测灵敏度较高，称样量的选择对检测结果影响很大，合理的选择称样量可以有效的减小检测过程中产生的误差，食品中总汞检测样品的称量应注意以下内容：

- (1) 称量前应使样品恢复至室温，并进行充分混匀，使称量的样品均有代表性；
- (2) 根据不同状态样品选择合适的称样量，根据样品状态及含量选择称样量，合适的称样量应确保样品消解完全，同时具有较高的响应值；
- (3) 对未知含量的样品应该先选择符合方法要求较小的称样量，避免含量过高对检测过程造成污染；对已知含量范围的样品，如质控样、加标回收率样品，选择称样量时尽量使得上机检测时待测液浓度落在标准工作曲线中间浓度范围；

2.2 检测器具的清洗及使用

汞污染具有持久性，易迁移性，高度的生物富集性[9]，因此检测汞过程中器皿的清洗和使用会对检测结果的准确性产生直接影响，检测中使用的器具及器皿的清洗需要注意以下几点内容：

- (1) 器皿使用前先用纯净水进行至少三次清洗，清洗后将水沥干浸泡于硝酸（1+4）溶液中24小时以上，也可以使用硝酸（1+1）浸泡过夜，取出后使用纯净水将残留的硝酸冲洗干净，清洗过程最好使用流动水，避免清洗过程产生二次污染；
- (2) 消解罐的使用，同批样品消解使用的消解罐应为同一批次购买的消解罐，避免因使用次数不同产生的磨损程度不一致，导致透过微波的能力不一致使样品消解状态产生差异，一般旧批次消解罐吸收微波能力增强，新旧批次消解罐混用，导致新消解罐内样品消解不完全，检测值偏低。
- (3) 配制还原剂时尽量不要长时间使用玻璃器皿盛装，如使用玻璃器皿配制完成后立即转移至聚乙烯器具中，因为玻璃器皿对汞的吸附能力要高于聚乙烯材质，反复使用的玻璃器皿吸附的汞元素会被还原剂洗脱，会导致空白值增大，使样品结果偏低。
- (4) 配制曲线或者检测加标回收率及质控样等明确含汞元素样品的器皿需单独进行清洗浸泡，避免交叉污染；
- (5) 浸泡器皿的硝酸溶液日常使用过程中做好防护避免污染且需要定期进行更换，每日均有检测样品时不要超过2个月；

2.3 消解用酸的加入量及消解程序的优化设定

对于微波消解法前处理，最关键的就是样品的消解效果，而对消解过程产生直接影响的就是消解用酸的加入量和微波消解仪消解程序的设定。目前GB5009.17-2021中体现的微波消解使用的酸为硝酸，建议购买进口硝酸，根据日常数据对比进口硝酸空白值较小杂质含量低；

硝酸的加入量应根据样品消解状态来判定,一般硝酸加入量为4-10mL,保证样品消解后应为澄清透明的样液;

微波消解仪消解程序的设定应为一个梯度升温过程,确保样品消解过程是一个平稳的反应过程,消解程序的最高温度选择不易过高,但需保证消解后的样品澄清透明。不同样品类型选择的消解程序不一致,如样品成分比较复杂需要加完硝酸后静止过夜后进行消解,以免压力过大产生危险。

2.4 消除消解后过量硝酸的方法

微波消解过程中加入的酸均为过量的酸,消解后需将过量的硝酸进行去除。以免酸浓度过高与还原剂发生剧烈反应,导致待测元素损失。常用的去除残留硝酸的方法有加热蒸发法(俗称“赶酸”) [10-12]和氢氧化钠中和法[13]。

(1) 电热赶酸法:在专用赶酸加热板上温度设置在80-160℃,赶酸时间约为3-4小时,该方法时间较长对赶酸剩余量要求较高,容易出现将样品蒸干导致检测值偏低。日常应将消解后的样液剩余量控制1mL左右,可以使用一个空的消解罐加入1mL清水作为参照。

(2) 酸碱中和法去除硝酸:目前常用方法有加入2-3ml饱和氢氧化钠或者加入2-3ml氨基磺酸溶液(100g/L)进行中和,加入饱和氢氧化钠进行酸碱反应中和过量的硝酸,此方法反应比较剧烈试样会出现冒泡、发热以及颜色变化等现象,样液本身温度过高时还会发生喷溅现象,反应结束后需要至少冷却30min以上才能够进行转移。而使用2-3mL氨基磺酸溶液(100g/L)中和残留硝酸则没有出现以上异常现象,所以可以直接进行转移,大大缩短了实验时间,提高了实验效率以及安全性[14]。

酸碱中和法去除过量硝酸建议选择使用2-3mL氨基磺酸溶液(100g/L)中和残留硝酸,反应时间短且反应比较平和可以有效避免待测元素损失。

3 总汞上机检测时仪器设备的影响因素

3.1 仪器参数设置

原子荧光光度计检测时涉及主要参数有负高压、

灯电流、原子化器高度、元素灯光斑位置、载气及屏蔽气流量、读数时间、延迟时间;

(1) 负高压及灯电流的选择:负高压和灯电流是保证检测时仪器具有较高的灵敏度的重要参数,但同时要求标准空白值不能过大,标准空白过大导致样品检测荧光值负值较大,检测结果偏低,建议日常样品空白及样品减去标准空白后吸光度值不能小于-50。

(2) 原子化器及元素灯光斑位置:原子化器高度选择确保原子化器炉丝与屏蔽炉芯上端在同一水平,同时保证光斑调节器刻度线在元素灯光斑范围内;元素灯光斑位置调节对检测灵敏度及准确性影响极为重要,日常需要调节空心阴极灯的方向来保证激发光源能准确的照射在火焰的中心[15],上下高度需根据样品荧光值进行调节,在保证较高灵敏度的情况下最好样品荧光值>-50;荧光值过低会导致检测结果响应值低无法保证样品准确检出;

表1 相同加标浓度样品荧光值负值大小及灵敏度对回收率结果的影响对比

样本	回收率本底 荧光值	加标样荧光值	0.010mg/kg 加标 回收率
1	-46.16	39.89	62.32%
	-38.69	44.79	70.66%
2	-5.10	373.20	108.16%
	-9.52	369.15	107.02%

(3) 载气及屏蔽气流量调节:仪器默认值为仪器最佳选择条件,但是仪器实际的气流量可能达不到设置要求,每旬使用气体流量计检测载气气路及屏蔽器气路实际流量,如果测得流量与仪器设置不符可以对仪器载气及屏蔽气流量参数进行调节使其实际气流量符合要求;

(4) 读数时间及延迟时间设置:这两个参数实际就是仪器的检测器检测待测元素时的时间,这个过程中会出现一个样品检测峰型,根据检测时样品的峰型进行调节相关参数,样品提前出峰需要减小延迟时间,相反则调大延迟时间,如通过调节延迟时间样品出峰还是不完整则需要延长读数时间;不完整的样品峰型会导致被测样品定量不准确;

3.2 仪器关键部件日常维护

原子荧光需定期维护的备件有元素灯、一级气液分离器、屏蔽石英炉芯、点火炉丝及管路;

(1) 元素灯一般在相同浓度点工作液荧光值灵敏度下降至新灯的1/2时更换，灵敏度下降过多会导致工作曲线各浓度点荧光值跨度变小，从而使回收率结果偏低，每次更换元素灯要对光斑位置进行重新调节；

(2) 一级气液分离器、屏蔽石英炉芯：由于一级气液分离器、屏蔽石英炉芯为玻璃及石英材质对汞吸附性强，需使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后更换，更换周期不超过3个月，否则使检测系统产生记忆效应会致导致回收率结果偏高。

表2 一级气液分离器及屏蔽石英炉芯更换前、后回收率结果对比

设备更换前后	样品空白荧光值	本底样荧光值	加标样荧光值	0.010mg/kg 加标回收率
更换前	42.0	49.45	668.95	113.17%
		43.29	662.07	113.00%
更换后	7.72	20.95	550.39	105.05%
		20.08	523.80	100.48%

(3) 点火炉丝及管路：一般在点火炉丝出现变形时进行更换，而管路在每次更换一级气液分离器、屏蔽石英炉芯时一起更换，因为长时间经历氧化还原反应会使管路老化对汞的吸附变强，导致检测系统污染，样品响应值降低。



图1 样品峰出峰提前

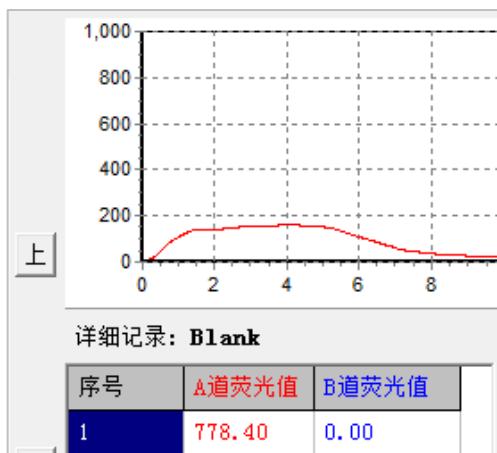


图2 正常样品峰

4 结论

通过对总汞检测结果准确性的影响因素分析得出结论：对总汞这种痕量元素分析，日常要重点关注可能产生污染的相关因素，还要关注空白值和检测灵敏度的变化根据变化大小对使用试剂、设备部件、器皿等进行及时的排查处理，以保证出具结果的准确性。

参考文献

- [1] 赵静, 孙海娟, 冯叙桥. 食品中重金属汞污染状况及其检测技术研究进展 [J]. 2014 (7): 357-367.
- [2] 李思远, 黄广智, 丁晓雯. 食品中汞与甲基汞污染状况与检测技术研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2018, 44 (12): 295-301.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中污染物限量 GB2762-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [4] 赵丽琴, 王恒根. 氢化物发生—原子荧光光谱法测定小麦粉中砷 [J]. 光谱实验室, 2008, 25 (5): 943-946.
- [5] 张艳, 王琦, 徐芳, 等. 微波消解—氯化物发生—原子荧光光谱法测定云南特有中药云木香中3种元素的含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25 (17): 2878-2880.
- [6] 李文廷, 欧利华, 洪雪花, 等. 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 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8 (10): 3800-3804.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 何天容, 李平, 王少锋. 环境汞污染 [J]. 化学进展, 2009, 21: 436-457.

- [10] 张朝阳, 马名扬, 毕鸿亮. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中砷和硒 [J]. 光谱实验室, 2006, 3 (1): 58-61.
- [11] 孙玉岭, 刘景振. 微波溶样在元素检测方面的应用研究 [J], 中国公共卫生, 2002, 18 (2): 231-232.
- [12] 韩宏伟, 王永芳, 赵馨. 氢化物发生一原子荧光光谱法同时测定保健食品中砷、汞的研究 [J]. 中国食品卫生杂志, 2000, 12 (5): 7-10.
- [13] 王雪芹. 氢化发生一原子荧光法快速测定食品中痕量砷 [D]. 杭州:浙江 大学, 2008.
- [14] 张利俊, 满都呼, 那斯琴高娃, 原子荧光法同时检测乳及乳制品中总砷、总汞方法的改进 [A]. 中国乳品工业. 2018, 12: 46-48.
- [15] 庄景新, 吴云钊, 孟鹏, 曹民, 乔庆东. 水生蔬菜中总砷和总汞含量的微波消解双道原子荧光光谱同时测 [A]. 职业与健康. 2021 年 4 月第 37 卷第 8 期.

作者简介

李春立

1988 年生, 研究方向: 化学工程与工艺.

E-mail: 452906353@qq.com