

		0.020	0.069	76.1		0.020	0.078	99.2
试样 2	0.001	0.100	0.084	83.4	0.001	0.100	0.103	102.3
(n = 6)		0.050	0.044	85.7		0.050	0.053	104.3
		0.020	0.018	86.2		0.020	0.021	101.1

2.5 方法的精密度和准确度

对国家标准物质对虾(GBW08572)、茶叶(GBW07605)用微波消解法处理试样,进行砷、汞的同时测定。两种物质7次测定的平均值均在标示值范围内,结果见表5。

表 5 两种消化方式消化标准物质的测定结果					mg/ kg
标准物质	元素	标示值	测定值 (平均值, n= 7)	变异系数 %	
GBW08572 对虾	As	1.42 ±0.06	1.442	5.0	
	Hg	0.201 ±0.004	0.194	4.5	
GBW07605 茶叶	As	0.28 ±0.03	0.260	4.8	
	Hg	0.013	0.010	6.8	

2.6 实际试样的检测 用此方法同时检测了12种保健食品的砷、汞的含量,结果见表6。

表 6 12种保健食品中砷、汞的含量												mg/ kg
测定元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
砷 As	0.69	< 0.005	0.02	0.058	0.08	0.01	0.22	0.19	0.74	0.09	1.12	0.4
汞 Hg	< 0.002	0.002	0.002	0.009	< 0.002	< 0.002	0.054	0.084	0.321	0.001	0.122	< 0.001

3 小结

氢化物发生- 原子荧光光谱法同时测定保健食品中砷、汞的方法具有灵敏度高、检出限低、共存元素干扰小、线性范围宽、方法快速简便等优点,在最佳工作条件下,用微波消化法处理试样,回收率砷为98.4%~104.1%;汞为97.0%~104.3%。特别是试样经过一次消化后,可以在AFS-230原子荧光光度计上同时进行砷、汞的测定,提高了工作效率。

参考文献:

[1] GB/T5009.11- 1996. 食品中砷的分析方法[S].

[2] 杨惠芬主编. 食品卫生理化标准检验参考手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997

[3] GB/T5009.17- 1996. 食品中汞的分析方法[S].

[4] 汤毅珊. 微波消解- 原子荧光法测定中药中的汞、砷[J]. 中药新药与临床药理, 1999, 11(3): 177~ 179

[5] 江志刚. 氢化物- 原子荧光法测定粮食中的砷[J]. 分析测试学报, 1999, 18(1): 58~ 60

[6] 江志刚. 氢化物- 原子荧光法测定海产品中的微量砷[J]. 光谱实验室, 1999, 16(3): 333~ 336

[7] 谢永臻. 流动注射氢化物发生原子荧光法测定中药中的微量 As、Hg[J]. 分析科学学报. 1997, 13(4): 296~ 299

[8] Kingston H M, 郭振库译. 分析化学中的微波制样技术-原理与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992

[9] 马悦红, 常旭红, 刘买利. 微波消解法在全血试样分析中的应用[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1999, 49(4): 317~

For developing the determination method of As and Hg in health food at the same time by HG (hydride generation) - AFS (atomic fluorescence spectroscopy), operation conditions such as acidity, NaBH_4 concentration, carrier flow rate, currents of lamp and height of atomic oven which affected the determination have been optimized. The detection limits are $0.098\mu\text{g/L}$ for As and $0.007\mu\text{g/L}$ for Hg under the best conditions. There is difference of the recovery ratios between two kinds of processing methods of samples - wet digestion and microwave digestion. Arsenic's recovery ratios of the two kinds of digestion methods are 92.3- 96.5% and 98.4- 104.1%; mercury's recovery ratios of the two kinds of digestion methods are 76.1- 86.2% and 97.0- 104.3%.

Author's address Han Hongwei, Institute of Food Safety Control and Inspection, Ministry of Health, Beijing 100021 PRC.

Keywords Arsenic Mercury Dietary Supplements Food Analysis Spectrometry, Fluorescence

卫生部司(局)文件

卫法监食发[2000]74号

卫生部法监司关于立即查处三便宝胶囊的紧急通知

各省、自治区、直辖市卫生厅(局):

最近,我部在组织保健食品监督检查中,发现生产批号为 2000/04/20 的三便宝胶囊(由商丘福源食品企业集团有限公司保健食品厂申报,福源集团药物研究所、福源集团保健品厂生产,批准文号:卫食健字[1997]第 886 号,批准的保健功能:调节体液免疫)在产品包装和说明材料中宣称“上海中医男科性协会推荐产品”、“每晚两粒,倍添力”、“三便宝是一种新型纯中药制剂,它的主要作用是调整并恢复男性旺盛的性欲,提高勃起质量并延长性交时间,同时采用了国外先进的速效缓释复合技术……”等,严重误导和欺骗了消费者,违反了《中华人民共和国食品卫生法》和《保健食品管理办法》的有关规定和《卫生部关于制止保健食品夸大宣传保健功能的紧急通知》(卫机发(99)29 号)的要求。为保证广大群众的健康,规范保健食品生产经营活动,现紧急通知如下:

一、各地卫生行政部门在接到通知后,立即组织对“三便宝胶囊”进行查处,该产品生产企业所在地卫生行政部门应依照《食品卫生法》四十五条的规定,吊销生产企业的保健食品卫生许可证。各地的查处结果请于 2000 年 7 月 30 日前函报我司。

二、各地卫生行政部门要与新闻和工商管理部门密切配合,坚决制止保健食品的夸大宣传行为。同时要根据《食品卫生法》、《保健食品管理办法》和其他有关规定,加强对保健食品的监督检查工作,促进保健食品行业的健康发展。

卫生部卫生法制与监督司

二 000 年七月六日

氢化物发生- 原子荧光光谱法同时测定保健食品中砷、汞的研究

韩宏伟 王永芳 赵 馨

(卫生部食品卫生监督检验所, 北京 100021)

摘 要: 为建立氢化物发生- 原子荧光光谱法同时测定保健食品中砷、汞的方法, 研究了酸度、硼氢化钾浓度、载气流量、灯电流以及原子化器高度等因素对测定的影响, 在最佳条件下, 砷、汞的检出限分别为 0.098 $\mu\text{g/L}$ 、0.007 $\mu\text{g/L}$ 。比较了湿法消化、微波消化两种试样前处理方法回收率的差异, 砷的两种试样前处理方法的回收率分别为 92.3% ~ 96.5% 和 98.4% ~ 104.1%, 汞分别为 76.1% ~ 86.2% 和 97.0% ~ 104.3%, 微波消化的回收率好于湿法消化法。

关键词: 砷 汞 营养保健品 食品分析 光谱法, 荧光

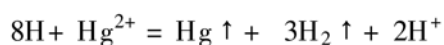
中图分类号: R15; O657.31; O613.63; O614.24⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1004- 8456(2000) 05 - 0007- 05

食品中砷和汞的分析方法有很多, 常用的有比色法、分光光度法、原子吸收法、原子荧光法等。砷的化学测定方法有银盐法和砷斑法,^[1,2]银盐法操作复杂, 分析时间长, 灵敏度低, 对低含量的试样测不出; 砷斑法是半定量方法, 灵敏度较低, 方法的准确度比较差。测汞仪冷原子吸收法^[2,3]操作复杂, 分析时间长, 灵敏度、准确度也比较差。氢化物发生和原子荧光光谱法的联用技术, 已成为近几年发展较快的一种新的分析技术。^[4~7]应用 AFS- 230 型原子荧光光度计, 试样经一次消化后, 可以同时测定两种元素。微波消化技术目前已经被广泛地用于各种试样的前处理方法中。^[8~11]与传统的湿法消化方法相比, 微波消化方法具有快速、高效、损失少和试剂消耗少的优点。我们的主要研究内容是: (1) 研究同时测定砷和汞最佳的测定条件; (2) 针对砷和汞都是挥发性元素的情况, 研究不同的试样处理方法对其测定结果的影响, 找出最佳的试样处理方法。

1 材料和方法

1.1 原理

试样经酸加热消化后, 在酸性介质中, 试样溶液中的砷与硼氢化钾反应在氢化物发生系统中生成砷化氢; 汞与硼氢化钾反应生成原子态汞蒸气:



过量氢气和砷化氢及汞蒸气与载气(氩气)混合, 进入原子化器, 氢气和氩气在特制点火装置的作用下形成氩氢火焰, 使待测元素原子化。砷、汞空心阴极灯发射的特征谱线通过聚焦, 激发氩氢焰中砷、汞原子, 基态原子被激发至高能态, 在由高能态回到基态时, 发射出特征波长的原子荧光。其荧光强度与试样中砷、汞的浓度成正比。与标准系列比较定量。

1.2 仪器

双道原子荧光光度计, AFS- 230 型, 附带专用砷、汞编码空心阴极灯及断续流动自动进样系统, 北京海光仪器公司。

微波消解仪, CEM MARS- 5 型, 美国 CEM 公司。

1.3 试剂

试验用水均为去离子水, 试验用酸均为优级纯酸, 其他试剂为分析纯。

砷标准储备液(1 000 mg/L) 国家标准物质研究中心;

汞标准储备液(1 000 mg/L) 国家标准物质研究中心;

盐酸 分别配制体积分数 0.1%~20% 的溶液;

硫脲-抗坏血酸混合溶液 配制浓度各为质量体积分数 5% 的混合溶液;

砷、汞混合标准系列溶液 分别配制适宜浓度的砷、汞的标准使用液,最后配成混合标准系列溶液(含砷 1.0~80.00 $\mu\text{g/L}$ 、汞 0.1~15.0 $\mu\text{g/L}$),加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸混合液,用体积分数 5% 盐酸定容至 25 mL,临用时现配;

氢氧化钾 配制质量体积分数 0.5% 溶液;

硼氢化钾 分别配制质量体积分数 0.005%~5% 溶液,用质量体积分数 0.5% 氢氧化钾溶液溶解定容,临用时现配;

标准物质 对虾(GBW08572)、茶叶(GBW07605) 国家标准物质研究中心。

1.4 分析步骤

1.4.1 试样处理

湿法消化 精确称取 1~2 g 试样于 100 mL 三角瓶中,加入适量硝酸和高氯酸,加入玻璃珠防止爆沸,放置过夜,次日于电热板上消化至无色透明冒白烟时止,用水赶酸,冷后转移至 25 mL 比色管中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸混合液,用 5% 盐酸定容,摇匀备用。

微波消化 精确称取 0.2 g 试样,按照微波消解仪推荐条件进行消解,赶酸后加入 2 mL 硫脲-抗坏血酸混合液,用 5% 盐酸定容至 10 mL,摇匀备用。

1.4.2 测定 仪器条件如表 1。

按照仪器操作规程,进行混合校正曲线和试样的测定。将标准系列的浓度、称样量和稀释体积输入计算机,仪器测定后自动计算结果并打印。

表 1 仪器条件

元 素	A 道: Hg	B 道: As
光电倍增管负高压 v	300	
原子化器温度 $^{\circ}\text{C}$	200	
原子化器高度 mm	8	
空心阴极灯灯电流 mA	15	70
载气流量 mL/min	500	
屏蔽气流量 mL/min	1000	

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择 空心阴极灯灯电流的选择 灯电流与检出信号强度/背景信号强度有一定的关系,如图 1 所示,灯电流过低,灵敏度低,灯电流过大会降低灯的使用寿命,选择汞的灯电流为 15 mA,砷的灯电流为 70 mA,可以得到很好的线性和灵敏度。

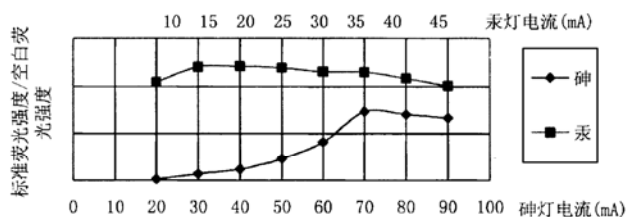


图 1 砷、汞灯电流与相对荧光强度的关系

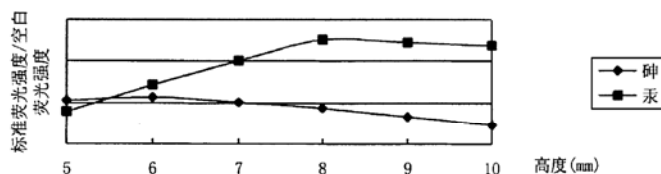


图 2 原子化器高度对相对荧光强度的影响

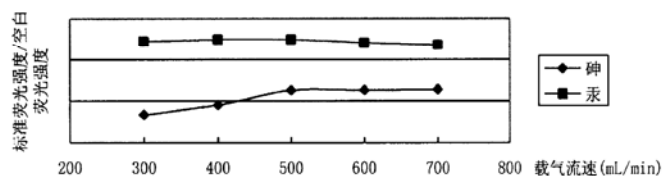


图 3 载气流速对相对荧光强度的影响

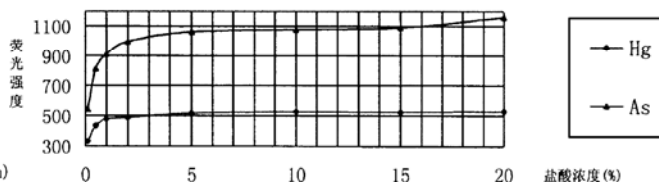


图 4 盐酸浓度与砷汞荧光强度的关系

原子化器高度 试验表明,原子化器高度与试样的原子化率有关,从图 2 中可以看出,当原子化器观察高

度为 8 mm 时, 砷、汞的相对荧光强度都比较强, 故选择原子化器观察高度为 8 mm。

载气确定 载气流速与荧光强度有一定的关系, 试验表明(如图 3), 选择载气流速为 500 mL/min, 可以满足试样测定要求。

2.2 盐酸浓度和硼氢化钾浓度的选择 盐酸浓度的选择 氢化物发生反应要求有适宜的酸度, 从图 4 可以看出, 当盐酸浓度在 2%~20% 范围内时, 砷、汞的荧光强度变化不大; 但盐酸浓度低于 2% 时, 荧光强度显著降低, 故选择盐酸浓度为 5%。

硼氢化钾浓度的选择 从图 5 中可以看出, 汞的荧光强度在低浓度的硼氢化钾反应液(0.005%~0.2% 之间) 比较高, 而砷则在硼氢化钾浓度大于 1% 时才有比较高的荧光强度, 这是由于汞并不生成氢化物, 它仅需要被还原成气态的汞, 并由载气带到原子化器中进行原子化, 故不需要过多的硼氢化钾, 过多的硼氢化钾产生的氢气反而会稀释汞的浓度, 所以汞需要较低的硼氢化钾浓度; 而砷由于需要生成气态的氢化物才能被载气带入原子化器, 所以必须有足够量的硼氢化钾, 同样, 过多的硼氢化钾产生的大量氢气也会稀释氢化物的浓度。选择硼氢化钾的浓度为 2% 可满足同时测定砷、汞的条件。

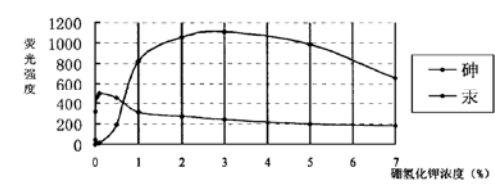


图 5 硼氢化钾浓度对砷和汞荧光强度的影响

表 2 校正曲线的线性结果

	N	1	2	3	4	5	6	7
砷校正曲线相关系数	0.9998	0.9998	0.9997	0.9997	0.9999	0.9999	0.9999	0.9997
汞校正曲线相关系数	0.9997	0.9998	0.9996	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998

2.3 线性范围 原子荧光光谱法有比较宽的线性范围, 我们对此进行了实验研究, 见图 6。在砷为 1.0~80.00 μg/L、汞为 0.1~15.0 μg/L 的浓度范围内, 它们的线性相关系数均大于 0.9995, 结果见表

2。

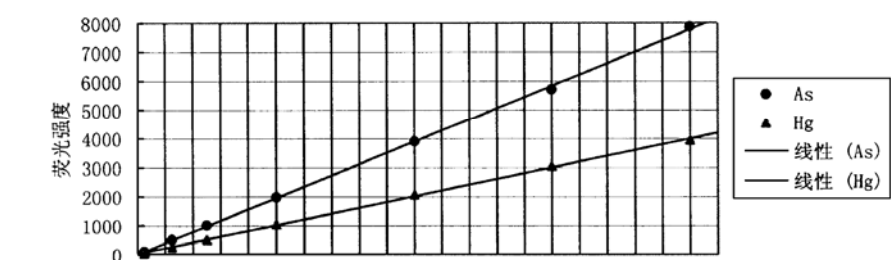


图 6 砷、汞的线性范围实验结果

(砷: 浓度 1.0~80.00 μg/L, 相关系数=0.99977, a=22.2820, b=97.0826。

汞: 浓度 0.1~15.0 μg/L, 相关系数=0.99979, a=28.5387, b=497.1283。)

进行比较, 对于砷, 两种试样处理方式的回收率都较好, 但对于汞, 两种试样处理方式的回收率有明显差异, 微波消化的回收率明显好于湿法消化的回收率。见表 3、表 4。

2.4 检出限 对试样空白和标准物质交替测定 22 次, 砷的检出限为 0.0983 μg/L, 汞的检出限为 0.0071 μg/L。以称样量 1 g, 定容 25 mL 计得到砷的最低检出量为 2.5 μg/kg, 汞的最低检出量为 0.2 μg/kg。

2.5 不同的试样处理方式对检验结果的影响 对砷、汞的电热板湿法消化和微波消化两种方法的回收率

表 3 砷的两种消化方式的回收率比较

试样处 理方式	湿法消化				微波消化			
	本底测定值	加标量	测定值	回收率 %	本底测定值	加标量	测定值	回收率 %
试样 1 (n=3)	0.221	1.000	1.164	94.3	0.222	1.000	1.213	99.2
		0.500	0.687	93.2		0.500	0.733	102.4
		0.200	0.414	96.5		0.200	0.429	104.1
试样 2 (n=6)	0.090	1.000	1.013	92.3	0.090	1.000	1.075	98.5
		0.500	0.565	94.9		0.500	0.582	98.4
		0.200	0.276	93.0		0.200	0.289	99.3