DOI:10.13652/j.issn.1003－5788.2015.05.015

食品纸塑复合包装材料中汞含量测定条件的优化

Determination of mercury content in the food paper-plastic composite packaging materials

彭湘莲[1,2]　　付红军[1]

PENG Xiang-lian[1,2]　*FU Hong-jun*[1]

（1. 中南林业科技大学食品科学与工程学院，湖南 长沙　410004；
2. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室，湖南 长沙　410004）

（1. *College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan* 410004, *China*; 2. *National Engineering Laboratory for Rice and Byproducts Processing, Changsha, Hunan* 410004, *China*）

摘要：采用湿法消解—原子荧光法对食品纸塑复合包装材料中汞的含量进行测定，并对检测条件进行优化。采用 10 mL 浓硝酸，2 mL 双氧水，消解 4 h 可以将 0.500 0 g 食品纸塑复合包装材料消解完全。优化得出原子荧光光度计测定汞的最佳仪器条件为：负高压 210 V，屏蔽气流量 900 mL/min，载气流量 500 mL/min，注入量 0.5 mL，灯(Hg)电流 10 mA，原子化器高度 10 mm，读数时间 10 s，延迟时间 1.0 s；选择载流介质为 5%盐酸，硼氢化钾溶液和氢氧化钾溶液的浓度均为 5 g/L。汞在 0.0～20.0 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系，相关系数为 0.999 6，测定汞的检出限为 0.002 5 μg/mL，回收率为 95.93%～97.38%，相对标准偏差为 3.02%～3.85%。该方法具有精密度高，检出限低，准确度高等优点，适用于食品纸塑复合包装材料中汞的含量的检测分析。

关键词：食品；纸塑复合包装材料；汞；湿法消解；原子荧光法

Abstract: A method for determining mercury content in the food paper-plastic composite packaging materials with wet digestion-atomic fluorescence spectrometry was developed. The sample of 0.500 0 g with 10 mL of concentrated nitric acid and 2 mL of hydrogen peroxide digestion 4 h could get the best results. The best optimized atomic fluorescence spectrometer detection conditions of mercury were as followed: a negative high voltage of 210 V, the shielding gas flow rate of 900 mL/min, the carrier gas flow rate of 500 mL/min, injection volume of 0.5 mL, the Hg lamp current of 10 mA, the atomizer height of 10 mm, reading time of 10s, the delay time of 1.0 s, carrier medium for the 5% hydrochloric acid, potassium borohydride solution and the concentration of the potassium hydroxide solution 5 g/L. Mercury showed a good linear relationship in the range of 0.0 to 20.0 ng/mL with a correlation coefficient of 0.999 6, and the detection limit was 0.002 5 μg/mL. The recoveries of mercury range from 95.93% to 97.38%, and the relative standard deviations of mercury ranged from 3.02% to 3.85%. The method has the advantages of high precision, low detection limit and high accuracy, and it is applicable to detection and analysis of mercury content in food paper-plastic composite packaging materials in the market.

Keyword: food; paper-plastic composite packaging materials; mercury; wet digestion; atomic fluorescence spectrometry

汞(Hg)是重金属污染中毒性最大的元素，具有高度生物累积性、易迁移性、生物放大性和持久性的特点[1]，能通过食物链和环境污染对人类许多脏器产生毒害[2]。甲基汞及金属汞主要体现在胚胎发育毒性、肾脏毒性、免疫毒性、神经毒性等方面。GB 2762—2012《食品中污染物限量》明确规定食品中汞的限量指标。GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定汞的限量为 0.001 mg/L。欧盟指令 94/62/EC《包装和包装废弃物法令》规定了汞在食品包装材料中的迁移限量值为 15 mg/kg[3]。

目前汞的测定方法主要有冷原子吸收法、分光光度法、电感耦合等离子体—质谱法、原子荧光光谱法[4]等。其中原子荧光法具有分析速度快、线性范围宽、灵敏度高、干扰少和重现性好等特点，是痕量汞的分析技术[5]。白彦真等[6]利用原子荧光光谱仪测定了陶瓷样品中的汞，采用硝酸—双氧水体系和高压消解法处理样品，并对仪器的灯电流、负高压、还原剂等条件进行了优化。结果表明，汞的检出限为 0.004 μg/L，RSD 值仅为 1.20%，回收率为 91.90%～103.00%，说明该方法精密度和灵敏度高，可以作为陶瓷样品中痕量汞的检测方法。然而食品纸塑复合包装材料中汞的测定条件优化并未见详细报道。本试验拟采用原子荧光

基金项目：2013 年湖南省教育厅科研项目(编号：13B155)；2014 年湖南省科技计划项目(编号：2014SK3186)

作者简介：彭湘莲(1976—)，女，中南林业科技大学副教授，博士。E-mail：xianglian0731@163.com

收稿日期：2015－08－12

法测定食品纸塑复合包装材料中的汞，通过试验优化其检测条件，旨在寻求一种检出限低、精密度好、准确度高，适用于市场中食品纸塑复合包装材料中汞的测定方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

食品纸塑复合包装材料：湖南某包装有限公司。选用未使用过的洁净的食品纸塑复合包装材料进行试验。试验材料由外到内分别包括几种不同材质的复合：PE(polyethylene)、PAP(纸)、Al(铝)，且有印刷和无印刷两种形式，见表 1。

表 1 食品纸塑复合包装材料的材质情况

Table 1 The instruction of food paper-plastic composite packaging materials

样品编号	材质(由外到内)	备注
1	PE/PAP/PE/Al/PE	印刷
2	PE/PAP/PE/Al/PE	未印刷
3	PE/PAP/PE	印刷
4	PE/PAP/PE	未印刷
5	PAP/PE	印刷
6	PAP/PE	未印刷
7	PE/PAP/PE/Al/PE	印刷
8	PE/PAP/PE/Al/PE	未印刷

1.2 仪器及试剂

超纯水系统：HCD-20C 型，重庆澳恩科技有限公司；

双道原子荧光光度计：AFS-810 型，北京吉天仪器有限公司；

配有汞特制空心阴极灯：As-1 型，北京有色金属研究总院；

汞的标准贮存溶液：1.000 mg/mL，国家粮食标准物质研究中心，用 10%硝酸稀释配成汞的标准溶液，现配现用；

硝酸、高氯酸、盐酸：分析纯，衡阳市凯信化工试剂有限公司；

30%H_2O_2：分析纯，长沙分路口塑料化工厂；

硼氢化钾：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；

氢氧化钾：分析纯，天津市大茂化学试剂厂。

1.3 试验方法

1.3.1 玻璃器皿预处理 为了避免玻璃器皿对金属离子的吸附，首次使用先置于 10%的硝酸溶液中浸泡 24 h，接着用超纯水反复冲洗，再烘干备用。玻璃器皿使用前再用 10%硝酸煮 1 h，后用超纯水冲 10 遍，烘干后备用[7]。

1.3.2 标准曲线的绘制 汞的标准使用溶液：微量移液枪移取汞的标准贮存溶液(1.000 mg/mL)50 μL 于 500 mL 容量瓶中，用 10%硝酸溶液稀释至刻度，混匀，此溶液浓度为 100.0 ng/mL。用 10%硝酸溶液将此溶液稀释成 0.0，2.0，4.0，10.0，20.0 ng/mL 汞的标准溶液。按优化后的原子荧光光度计的条件进行荧光值测定，以汞的标准系列浓度为横坐标，以荧光值为纵坐标，绘制汞的标准曲线并得到标准系列的线性回归方程。

1.3.3 试验材料消解 参考文献[8]进行消解后待测。

1.3.4 待测样液的测定 将 1.3.3 得到的样液，向其中加入 1 mL 50%盐酸($V_{盐酸}$：$V_{水}$=1：1)混匀，在仪器优化条件下测定其荧光值，计算其中汞的浓度。

2 结果与讨论

2.1 仪器测定条件的优化

2.1.1 光电倍增管的负高压的优化 负高压增大，仪器灵敏度也增大，但噪声也相应增大，即提高负高压，不改善信噪比[9]。负高压过低会使灵敏度下降，过高会增大暗电流和噪声，导致基线漂移影响稳定性缩短其使用寿命。当灵敏度满足要求时尽量采用较低的负高压。原子荧光仪的负高压可以在 200～500 V 增减，最小变量 1 V。实际测试中，需选择合适的负高压值，将 0.0，2.0，20.0 ng/mL 汞在不同的负高压下测定各自的荧光值，结果见表 2。

表 2 不同负高压下的荧光值

Table 2 The fluorescence value under different negative high voltage (n=3)

汞浓度/(ng·mL^{-1})	负高压/V				
	205	210	215	220	225
0.0	−73.35±3.58	20.31±0.87	124.29±5.49	275.97±12.65	433.98±20.04
2.0	91.15±4.29	203.23±7.86	329.33±13.57	531.58±24.39	726.35±32.99
20.0	2 285.12±111.12	2 810.27±108.37	3 481.12±161.19	4 504.27±213.13	5 510.19±265.13

由表 2 可知，荧光强度值随着负高压的升高而增大，当负高压为 210 V 时，荧光强度值稳定且标准偏差适当，且噪音较低，所以仪器的负高压值选 210 V。

2.1.2 原子化器高度的优化 原子化高度指石英炉炉芯的出口处到透镜中心水平面的垂直距离。高度只是一个相对值，需人工上下调节。原子化器高度影响了激光发光源照在氢氩火焰的位置，当原子荧光信号最大时正好射在氢氩火焰原子蒸气密度最大的位置，调节原子化器高度达到 10 mm 时其荧光值最大，故本试验选择 10 mm。

2.1.3 空心阴极灯的灯电流优化 灯电流的大小影响激发光源能量。在一定范围内，灯电流过小，能量减弱甚至无法点亮，不利于检测，灯电流增大，其灵敏度也增大，但要注意噪声、灯的寿命和自吸现象。仪器的灯电流范围为 0～150 mA，最小变量为 1 mA。由表 3 可知，荧光光度值随着灯

表 3　不同灯电流下的荧光值

Table 3　The fluorescence value under different lamp current (n=3)

汞浓度/(ng·mL^{-1})	灯电流/mA				
	6	8	10	12	14
0.0	1.28±0.06	118.73±5.36	227.92±8.88	336.97±15.13	449.6±20.36
2.0	107.31±5.13	267.43±11.37	401.98±15.14	559.28±23.68	622.41±28.53
20.0	1 562.38±74.39	2 262.46±101.32	3 005.20±113.59	3 724.04±154.39	4 439.54±195.28

电流的加大而增大。灯电流太小会导致不稳定影响检测,因此灯电流选择 10 mA 进行试验。

2.1.4　载气流量的优化　载气流量在 300～1 000 mL/min 范围内可以调节,最小变量为 100 mL/min。载气流量对汞测定的灵敏度影响较大,因此载气流量应选择适当值,保证有足够停留时间。载气流量过大会冲稀测定成分的浓度,使灵敏度和信号水平降低;流量过小,不能迅速将待测定成分载入石英炉,同样会降低灵敏度。由表 4 可知,载气流量太小相对稳定性差,过大会降低灵敏度,最后定为 500 mL/min。

2.1.5　屏蔽气流量的优化　屏蔽气流量在 0.5～1.2 L/min 范围内可以调节,最小变量为 100 mL/min。屏蔽气流量的选择要考虑保证较高和稳定的荧光效率,适当的屏蔽气流量则可防止周围的空气进入火焰产生荧光猝灭,保证火焰形状的稳定。通过试验进行一系列不同浓度和屏蔽气流量的测定,结果见表 5。为了保证试验结果的稳定,选择屏蔽气流量为 900 mL/min。

表 4　不同载气流量下的荧光值

Table 4　The fluorescence value under different carrier gas flow (n=3)

汞浓度/(ng·mL^{-1})	载气流量/(mL·min^{-1})				
	300	400	500	600	700
0.0	361.58±16.34	311.74±13.10	245.81±9.16	184.12±7.27	147.98±6.48
2.0	517.88±21.87	488.00±19.38	400.78±14.28	334.55±13.21	281.57±12.18
20.0	3 540.10±154.21	3 257.58±130.65	2 869.86±101.27	2 566.82±101.28	2 310.46±99.14

表 5　不同屏蔽气流量下的荧光值

Table 5　The fluorescence value under different shielding gas flow (n=3)

汞浓度/(ng·mL^{-1})	屏蔽气流量/(mL·min^{-1})				
	700	800	900	1 000	1 100
0.0	219.55±10.11	229.18±10.02	243.55±9.28	247.27±9.78	258.89±10.68
2.0	385.66±16.32	397.60±16.01	420.04±15.39	421.97±15.64	426.23±17.58
20.0	2 750.18±113.45	2 826.31±112.38	2 950.12±101.89	2 922.28±112.56	2 945.98±112.67

2.1.6　注入量的选择　注入量是指参加反应的样品量,它的大小直接影响结果的准确度,参考仪器的条件,注入量在 0.5～1.5 mL 范围内可以取值。考察了 0.5,1.0,1.5 mL 3 个注入量得到的荧光值的情况,发现注入量为 0.5 mL 时,所测定的荧光值在线性范围内呈良好相关性,因此注入量选择为 0.5 mL。

2.1.7　载流用酸的种类和浓度的优化　载流会参与反应产生氢气有利于清洗管路、维持氢氩焰,据文献[10]报道,载流以盐酸最佳。盐酸的浓度,影响待测元素氢化物的生成及释放效率,试验发现,当盐酸浓度在 5%～15%时 2.0 ng/mL 汞的荧光值变化不大,酸度越大对仪器的管道的腐蚀作用也越大,在 5%盐酸浓度以下时,荧光值明显降低,综合考虑,选择 5%盐酸作为载流介质。

2.1.8　氢氧化钾和硼氢化钾溶液浓度的优化　为了提高硼氢化钾水溶液的稳定性,通常在其中加入氢氧化钾,氢氧化钾的浓度不能太大,否则会降低反应的酸度,使反应灵敏度降低,因此氢氧化钾溶液的浓度选用 5 g/L。硼氢化钾浓度对氢化物生成效率、稳定性及灵敏度影响较大,浓度过低时,无法将全部汞元素还原为气态汞,造成灵敏度低;浓度过高时会使氢氩火焰增强,导致灵敏度降低,最后硼氢化钾溶液确定为 5 g/L。

2.1.9　测量条件的优化　测量条件中选择了峰面积的读数方式和标准曲线法;样品空白计算方法选择浓度,指先计算样品浓度后减去样品空白浓度,从而得到样品的最终浓度;读数时间指测量积分时间,即点亮元素灯照射原子蒸气使之产生荧光的整个过程,根据屏幕上的 IF—T 关系曲线形状来确定,选择以把整峰形全部采入为最佳,仪器的读数时间为 1～20 s,通过试验发现 10 s 时标准溶液的峰形被全部采入,因此选择读数时间为 10 s;延迟时间指样品与还原剂开始反应产生的氢化物计入原子化器的这段时间,仪器的延迟时间

为 0.5～10.0 s，根据设备厂家的建议，选择延迟时间为 1.0 s，可以有效延长灯的使用寿命，减少空白噪声。

综上所述，得到优化后的原子荧光光度计测定汞的最佳仪器条件：负高压 210 V，屏蔽气流量 900 mL/min，载气流量 500 mL/min，注入量 0.5 mL，灯(Hg)电流 10 mA，原子化器高度 10 mm，读数时间 10 s，延迟时间 1.0 s；选择载流介质为 5%盐酸，硼氢化钾溶液和氢氧化钾溶液的浓度均为 5 g/L。

2.1.10　标准曲线的绘制　在得到的仪器优化条件下绘制 0.0～20.0 ng/mL 汞的标准曲线，其回归方程式为 $I=129.029\ 4C-38.141\ 2$，其相关系数为 0.999 6。

2.1.11　消解条件的优化　将 3 种试验材料参考文献[8]分别加入 12 mL 混合酸($V_{高氯酸}:V_{硝酸}=1:3$)、12 mL 硝酸、12 mL混合酸($V_{过氧化氢}:V_{硝酸}=1:5$)消解后待测，同时扣除试样空白。由表 6 可知，样品 1～3 经过浓硝酸—双氧水体系处理后测定结果均高于另外两种酸处理，此时样品为 0.500 0 g，浓硝酸 10 mL，双氧水 2 mL，消解时间 4 h，样品消解处理效果最好。

表 6　不同消化液对汞的试验结果的影响

Table 6　Effect of digestive juices to mercury on the experimental results ($n=3$)　　ng/mL

样品	硝酸	高氯酸与硝酸	过氧化氢与硝酸
1	7.387±0.301	9.778±0.289	15.161±0.328
2	4.043±0.194	5.226±0.201	7.639±0.182
3	5.080±0.234	7.995±0.293	9.586±0.237

2.2　方法学考察

2.2.1　方法检出限　测定预处理空白溶液 11 次所得到的荧光值见表 7，用 3 倍空白标准偏差除以标准曲线斜率即为方法的检出限[11]。计算出方法检出限为 0.002 5 ng/mL。

表 7　汞空白溶液荧光值的测定结果

Table 7　The measurement fluorescence value of mercury the blank solution ($n=11$)

测试	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
荧光值	0.284	0.248	0.251	0.240	0.171	0.035	0.178	0.000	0.040	0.099	0.081

2.2.2　精密度　在原子荧光光度计优化的条件下对 10 ng/mL汞标准溶液平行测定 10 次，连续进样测定，检测结果为 10.248，10.571，10.510，10.402，10.573，10.291，10.365，10.280，10.016，10.358 ng/mL，其平均值±标准偏差为 10.361±0.169，RSD 为 1.628%，小于 3%，表明该方法精密度良好。

2.2.3　准确度　为了验证方法准确度，针对未检出汞的两种试验材料进行了 3 个水平(高、中、低)添加回收试验，各平行测定 5 次，依据结果计算相对标准偏差和回收率。由表 8 可知，测定重金属汞的回收率为 95.93%～97.38%，其相对标准偏差为 3.02%～3.85%，表明该方法测定得出的数据较为准确，精密度也较好。

表 8　汞的样品相对标准偏差和加标回收率

Table 8　Mercury samples relative standard deviation and spiked recoveries ($n=5$)

样品	回收率/%			平均回收率/%	RSD/%
	1 ng/mL	2 ng/mL	4 ng/mL		
4	92.81	98.40	100.93	97.38	3.85
6	92.50	97.31	97.99	95.93	3.02

2.3　对市售食品纸塑复合包装材料的抽检结果

以市售食品纸塑复合包装材料为检测对象，样品 1～8 都是从正规生产厂家随机获取的未使用过的用于食品包装的纸塑复合包装材料。这些材料中有纸塑包装，有印刷品，有纸塑铝包装，有非印刷品，而且纸浆层和 PE 膜厚度也不尽相同，基本可以代表目前市场上存在的食品纸塑复合包装材料。将这些样品按照 1.3.3 要求进行预处理和根据 1.3.4 进行测定，每个样品平行测定 3 次，数据汇总见表 9。

表 9　样品中汞的浓度

Table 9　The content of mercury chromium in samples ($n=3$)

样品	汞/(ng·mL^{-1})	样品	汞/(ng·mL^{-1})
1	15.161±0.328	5	3.737±0.145
2	7.639±0.182	6	0.000±0.000
3	9.586±0.237	7	5.116±0.159
4	0.000±0.000	8	2.422±0.106

样品 1 和 2、3 和 4 均来自于同一造纸厂家，使用的原料相同，纸浆层和 PE 膜的厚度均一致，不同的是样品 1、3 有印刷图案，而样品 2、4 无印刷。样品 5 和 6、7 和 8 均来自另一造纸厂家，使用的原料相同，纸浆层和 PE 膜的厚度也一致，不同的是样品 5、7 有印刷图案，而样品 6、8 无印刷。从检测结果发现相同材料中经印刷过的样品比未经印刷的白纸板样品的汞检出的浓度都高些，可见，部分汞来源于油墨所带来的污染。

3　结论

本试验采用湿法消解—原子荧光法对食品纸塑复合包装材料中汞的含量进行测定，并对检测条件进行了优化。采用 10 mL 浓硝酸，2 mL 双氧水，消解 4 h 可以将 0.500 0 g 食品纸塑复合包装材料消解完全。并优化了原子荧光光度计测定汞的最佳仪器条件：负高压 210 V，屏蔽气流量 900 mL/min，载气流量 500 mL/min，注入量 0.5 mL，灯(Hg)电流 10 mA，原子化器高度 10 mm，读数时间 10 s，延迟时间 1.0 s；选择载流介质为 5%盐酸，硼氢化钾溶液和氢氧化钾溶液的浓度均为 5 g/L。汞在 0.00～20.00 ng/mL 范

(下转第 106 页)

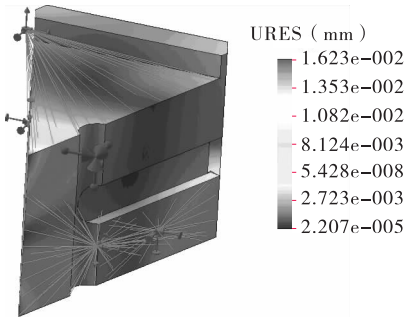

图 8　位移图解

Figure 8　Displacement diagram

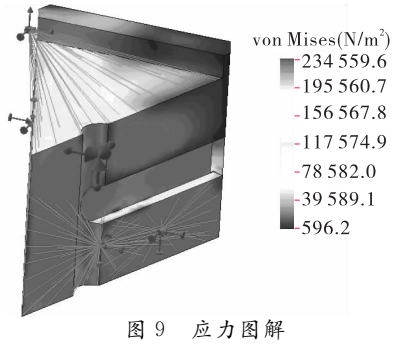

图 9　应力图解

Figure 9　Stress diagram

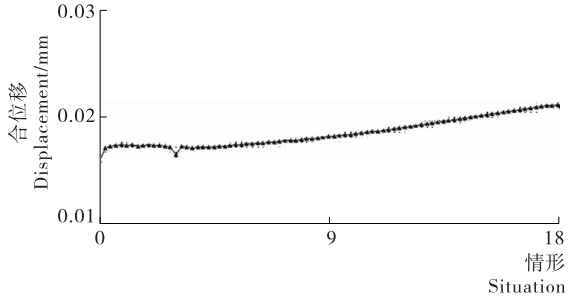

图 10　合位移

Figure 10　Displacement

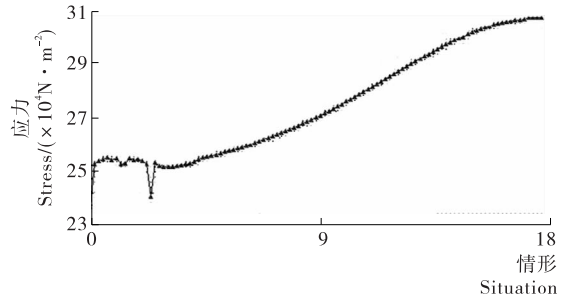

图 11　应力综合值

Figure 11　Stress value

4　结论

本试验将 Solidworks Motion 和 Solidwors Simulation 结合,把 Solidworks Motion 的输出结果无缝输入到 Solidworks Simulation 中,对运动中的零件各瞬时位置进行有限元分析,使整个分析过程更加快捷、直观,分析结果更接近实际工况。该种分析方法简化了繁琐的理论计算,缩短了产品设计周期,提高了设计效率。通过仿真分析结果可知成型刀盘结构初步达到设计要求,但在启动时某点应力有突变,结构设计需要优化。

参考文献

1　高海燕. 食品加工机械与设备[M]. 北京:化学工业出版社,2008:27～38.

2　张佰清,李勇. 食品机械与设备[M]. 郑州:郑州大学出版社,2012:243～247.

3　陈超祥,胡其登. Solidworks Motion 运动仿真教程[M]. 北京:机械工业出版社,2012:174～188.

4　陈超祥,胡其登. Solidworks Simulation 基础教程[M]. 北京:机械工业出版社,2012:146～171.

5　余坚勇,郝利民,钱平,等. 基于有限元分析的浅盘食品包装容器设计[J]. 食品与机械,2011,27(2):94～97.

6　权浩. 基于 Solidworks 的空气压缩机建模及仿真分析[J]. 煤矿机械,2011(8):83～85.

(上接第 65 页)

围内呈现良好的线性关系,相关系数为 0.999 6,测定汞的检出限为 0.002 5 μg/mL;回收率为 95.93%～97.38%,其相对标准偏差为 3.02%～3.85%。该方法具有精密度高,检出限低,准确度高等优点,适合用于市场中食品纸塑复合包装材料中汞的痕量检测分析。

参考文献

1　Syversen T, Kaur P. The toxicology of mercury and its compounds[J]. Journal of Trace Elements in Medicine an Biology, 2012, 26(4): 215～226.

2　常晓途,陈新焕,杨代明,等. 直接测汞仪测定大米中汞的不确定度评定[J]. 食品与机械,2010,26(3):85～87.

3　Lamberty A, van Borm W, Qu evauviller P, et al. The EU net work on trace element speciation in full swing[J]. Anal. Chem., 2001, 370: 811.

4　Silva D G, Portugal L A, Serra A M, et al. Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry[J]. Food Chemistry, 2013, 137(1～4): 159～163.

5　Liu Q Y. Direct determination of mercury in white vinegar by matrix assisted photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry detection[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(7): 587～590.

6　白彦真,谢英荷,张小红. 氢化物发生原子荧光法测定陶瓷样品中汞[J]. 安徽农学通报,2012,18(13):184～185.

7　彭湘莲,刘宗敏,刘云. 湘江长沙段水中铅、镉、铬含量对淡水鱼的影响[J]. 食品与机械,2013,29(5):68～70.

8　彭湘莲,李忠海,王利兵,等. 湿法消解—火焰原子吸收法测定食品纸塑包装材料中铅镉含量[J]. 中国食品学报,2013,13(7):195～199.

9　原子荧光光度计分析方法手册[M]. 北京:吉天仪器有限公司,2009:8.

10　庞洁,张立颖,陆建平,等. 氢化物发生—双道原子荧光光谱法同时测定锰渣中砷和汞[J]. 分析科学学报,2012,28(5):724～726.

11　梁晶辉,马艳君. 原子荧光光度法测定幼儿乳粉中的金属汞[J]. 中国卫生工程学,2012,11(6):508～509.