

# pH 对食品中汞测定结果的影响

黄占权,冯一兵,王 聪

(东北农业大学 食品学院,黑龙江 哈尔滨 150030)

**摘要:**利用国家标准汞的检测方法(分光光度法),研究了在汞的测定过程中,pH 对其测定结果的影响。结果表明:pH 1.81 为测定汞含量的最佳值。

**关键词:**汞;分光光度法;pH

**中图分类号:**TS201.6

**文献标识码:**A

**文章编号:**1002-2767(2010)04-0116-04

中国是一个汞污染严重的国家。汞俗称水银,是一种有毒金属物质。汞在环境中有很强大的渗透力和伤害力,汞具有易吸收、易转移、易迁移、易蓄积、不易降解的特性,会给环境造成严重的污染,并在环境中滞留。因此含汞量是质量检验的一个重要指标。目前我国颁布标准的检验方法是在 pH 1~2 的酸性环境中,这个范围较大,对检测结果有影响。因此要确定一个更准确的 pH 以减小误差。采用的方法是分光比色法。汞离子络合物在可见光区域内通过分光光度计比色,确定吸光度,计算出汞的含量。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验仪器为 721 分光光度计和酸度计。试验试剂有氨水;三氯甲烷(不应含有氧化物);硫酸(1+19);量取 5 mL 硫酸,缓缓倒入水中,冷却后加水至 100 mL;盐酸羟胺溶液( $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ );吹清空气,除去溶液中含有的微量汞;二硫腙—三氯甲烷溶液( $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),保存冰箱中,必要时纯化,即称取 0.5 g 研细的二硫腙,溶于 50 mL 三氯甲烷中,如不全溶,可用滤纸过滤于 250 mL 分液漏斗中,用氨水(1+99)提取 3 次,每次 100 mL,将提取液用棉花过滤至 500 mL 分液漏斗中,用盐酸(1+1)调至酸性,将沉淀出的二硫腙用三氯甲烷提取 2~3 次,每次 20 mL,合并三氯甲烷层,用等量水洗涤 2 次,弃去洗涤液,在 50℃ 水浴上蒸去三氯甲烷。精制的二硫腙置硫酸干燥器中,干燥备用,或将沉淀出的二硫腙用 200、200、

100 mL 三氯甲烷提取 3 次,合并三氯甲烷层为二硫腙溶液;汞标准溶液:准确称取 0.135 4 g 经干燥器干燥过的二氯化汞,加硫酸(1+35)使其溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 1.0 mg 汞;溴麝香草酚蓝指示液;0.1% 乙醇溶液。

### 1.2 方法

该试验采用国家标准(二硫腙比色法)即样品经消化后,汞离子在酸性中可与二硫腙生成橙红络合物,溶于三氯甲烷,与标准系列比较定量。

**1.2.1 消化液样品的选择** 有 5 种样品可作为消化液:(1) 粮食或水分少的食品:称取 20 g 样品,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 80 mL 硝酸、15 mL 硫酸,转动锥形瓶,防止局部炭化。装上冷凝管后,小火加热,待开始发泡即停止加热,发泡停止后加热回流 2 h。如加热过程中溶液变棕色,再加 5 mL 硝酸,继续回流 2 h,静置冷却,用适量水洗涤冷凝管,洗液并入消化液中,取下锥形瓶,加水至总体积为 150 mL。取与消化样品相同量的硝酸、硫酸按同一方法做试剂空白试验。(2) 植物油及动物油脂:称取 10 g 样品,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 15 mL 硫酸,小心混匀至溶液变棕,然后加入 45 mL 硝酸,装上冷凝管后,以下按(1)自“小火加热”起依法操作。(3) 蔬菜、水果、薯类、豆制品:称取 50 g 捣碎、混匀的样品(豆制品直接取样,其它样品取可食部分洗净、晾干),置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 45 mL 硝酸、15 mL 硫酸,转动锥形瓶,防止局部炭化。装上冷凝管后,以下按(1)自“小火加热”起依法操作。(4) 肉、蛋、水产品:称取 20 g 捣碎混匀样品,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 45 mL 硝酸、15 mL 硫酸,装上冷凝管后,以下按(1)自“小火加热”起依法操

收稿日期:2010-01-16

第一作者简介:黄占权(1971-),男,黑龙江省巴彦县人,学士,工程师,从事肉类工艺研究。

通讯作者:冯一兵(1962-),男,黑龙江哈尔滨市人,学士,高级实验室,从事食品科学研究。E-mail:f. yi. bing@163. com.

作。(5)牛乳及乳制品:称取 50 g 牛乳、酸牛乳,或相当于 50 g 牛乳的乳制品(6 g 全脂乳粉、20 g 甜炼乳、12.5 g 淡炼乳),置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 45 g 硝酸,牛乳酸、牛乳加 15 mL 硫酸,乳制品加 10 mL 硫酸,装上冷凝管后,以下按(1)自“小火加热”起依法操作。

1.2.2 标准曲线的绘制 取 1.2.1 中消化液(全量),加 20 mL 水,在电炉上煮沸 10 min,除去二氧化氮等,放冷。

于样品消化液及试剂空白液中各加 5%高锰酸钾溶液至溶液呈紫色,然后再加 20%盐酸羟胺溶液使紫色褪去,加 2 滴麝香草酚蓝指示液,用氨水调节 pH,使橙红色变为橙黄色(pH 1.00~2.00)。定量转移至 125 mL 分液漏斗中。

吸取 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 汞标准使用液(相当于 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 μg 汞),分别置于 125 mL 分液漏斗中,加 10 mL 5%硫酸,再加水至 40 mL,混匀。再各加 1 mL 20%盐酸羟胺溶液,放置 20 min,并时时振摇。

于样品消化液、试剂空白液及标准液振摇放冷后的分液漏斗中加 5.0 mL 双硫脲使用液,剧烈振摇 2 min,静置分层后,经脱脂棉将三氯甲烷层滤入 1 cm 比色杯中,以三氯甲烷调节零点,在波长 490 nm 处测吸光度,标准管吸光度减去零管吸光度,绘制成标准曲线。

表 1 溴麝香草酚蓝在不同 pH 溶液中的显色情况

pH	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00
颜色	橙黄	橙黄	黄	黄	黄	黄	浅蓝	浅蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	深蓝	深蓝

溴麝香草酚蓝指示剂在 pH 1.00~2.00 的显色试验以 0.02 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 和 0.02 mol·L<sup>-1</sup> HCl 为底液,用酸度计调 pH 为 1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、

表 2 溴麝香草酚蓝在 pH 1.00~2.00 中显色情况

pH	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00
颜色	橙红	橙红	橙红	橙色	橙色	橙色	橙色	橙黄	橙黄	橙黄	黄色

2.2 测定中最佳 pH 的确定

吸取 11 组 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 汞标准使用液(相当于 0.5、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 μg 汞),分别置于 125 mL 分液漏斗中,加 10 mL 5%硫酸,再加水至 40 mL,混匀。再各加 1 mL 20%盐酸羟胺溶液,放置 20 min,并时时振摇。然后分别加氨水调 pH 1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、1.80、1.90、

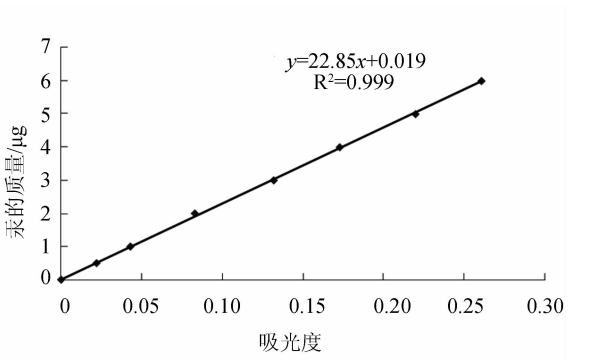


图 1 汞的标准曲线

2 结果与分析

2.1 溴麝香草酚蓝在不同 pH 溶液中显色的筛选

首先进行溴麝香草酚蓝指示剂对不同 pH 显色的筛选试验,通过吸光度(OD 值)测定选出溴麝香草酚蓝指示剂最佳显色的 pH 区域。

以蒸馏水作为底液,用 0.02 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 和 0.02 mol·L<sup>-1</sup> HCl 以酸度计调制 pH 分别为 1.20、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00、11.00、12.00、13.00、14.00。然后分别加入溴麝香草酚蓝指示剂,发现溴麝香草酚蓝指示剂在酸性溶液中显黄色,颜色在 1.00 和 2.00 之间出现了差别。这种变化是由于溶液中形成了络合物,而当 pH 超过 2.00 时,溶液所成颜色可能受到指示剂颜色影响。而橙黄色正与汞和双硫脲络合成橙黄色络合物的颜色相吻合(见表 1)。

1.80、1.90、2.00。然后进行显色试验。结果表明,溴麝香草酚蓝指示剂在 pH 为 1.70、1.80、1.90 时所呈现的橙色最接近汞络合物的颜色(见表 2)。

2.00 后,在上述分液漏斗中各加 5.0 mL 双硫脲使用液,剧烈振摇 2 min,静置分层后,经脱脂棉三氯甲烷层滤入 1 cm 比色杯中,以三氯甲烷调节零点,在波长 490 nm 处测吸光度。结果发现,在不同的 pH 中,总趋势是随汞标准溶液浓度的升高,OD 值也升高,而 pH 在 1.00~1.80 OD 值上升,在 pH 1.90 和 2.00 时 OD 下降,即 pH 为 1.80 时 OD 值最大(见表 3)。

表 3 pH 在 1.00~2.00 时 OD 值的变化

pH	汞标准使用液/mL						
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.00	1.562	1.594	1.653	1.711	1.762	1.813	1.854
1.10	1.565	1.598	1.658	1.715	1.769	1.820	1.854
1.20	1.569	1.600	1.664	1.720	1.772	1.823	1.858
1.30	1.571	1.620	1.668	1.724	1.780	1.826	1.862
1.40	1.578	1.628	1.672	1.730	1.785	1.830	1.865
1.50	1.580	1.632	1.675	1.735	1.790	1.832	1.868
1.60	1.586	1.640	1.682	1.739	1.798	1.838	1.870
1.70	1.598	1.642	1.698	1.742	1.800	1.845	1.876
1.80	1.605	1.654	1.702	1.750	1.807	1.852	1.884
1.90	1.601	1.652	1.699	1.746	1.802	1.847	1.879

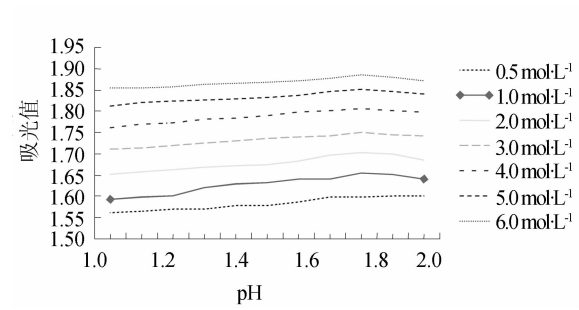


图 2 pH 值在 1.00~2.00 时 OD 值的变化

2.3 最佳 pH 对汞测定的验证试验

吸取 5 组 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 汞标准使用液(相当于 0.5、1.0、2.0、3.0、

4.0、5.0、6.0  $\mu\text{g}$  汞), 分别置于 125 mL 分液漏斗中, 加 10 mL 5% 硫酸, 再加水至 40 mL, 混匀。再各加 1 mL 20% 盐酸羟胺溶液, 放置 20 min, 并时时振摇。然后分别加氨水调 pH 值 1.78、1.79、1.80、1.81、1.82、后, 在上述分液漏斗中各加 5.0 mL 双硫脲使用液, 剧烈振摇 2 min, 静置分层后, 经脱脂棉三氯甲烷层滤入 1 cm 比色杯中, 以三氯甲烷调节零点, 在波长 490 nm 处测吸光度。结果发现, 在不同的 pH 中, 总趋势是随汞标准溶液浓度的升高, OD 值也升高, 而 pH 在 1.78~1.81 OD 值上升, 在 pH 1.82 时 OD 值下降, 即 pH 为 1.81 时 OD 值最大(见表 4)。

表 4 pH 在 1.78~1.82 时 OD 值的变化

pH	汞标准使用液/mL						
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.78	1.598	1.643	1.699	1.745	1.802	1.847	1.879
1.79	1.600	1.646	1.701	1.748	1.805	1.849	1.881
1.80	1.602	1.649	1.703	1.750	1.807	1.851	1.883
1.81	1.605	1.651	1.705	1.753	1.811	1.854	1.886
1.82	1.601	1.648	1.701	1.749	1.806	1.850	1.882

对消化样液进行 A、B 2 组试验。A 组采用国标法进行测定, B 组采用对样液确定 pH 后按汞的测定方法进行操作。结果发现, A、B 测定结果

有所不同。B 组的测定值随 pH 的不同而异, 总体趋势是随 pH 升高, OD 值也升高, 汞的测出量也就高(见表 5)。

表 5 A、B 2 种方法测定汞含量比较

试验次数	A 组 (国际法)	B 组(pH 1.78~1.82)				
		1.78	1.79	1.80	1.81	1.82
第 1 次	0.1053	0.1052	0.1068	0.1075	0.1083	0.1039
第 2 次	0.1051	0.1054	0.1065	0.1077	0.1084	0.1037
第 3 次	0.1054	0.1052	0.1065	0.1073	0.1082	0.1040
平均	0.1053	0.1053	0.1066	0.1075	0.1083	0.1039
汞含量	1.16	1.16	1.17	1.19	1.20	1.14

2.4 最佳 pH 的确定

对 10  $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$  的汞标准样液进行 A、B 2 组

试验。在进行 B 组试验时 pH 选定在 1.78~1.82。结果发现 A 组测定结果与标准汞样的含量

有较大差别。B 组中只有 pH 1.81 时测定结果与汞测定的最佳 pH(见表 6)。  
汞标准液中汞的含量相吻合。这说明 1.81 是

表 6 A、B2 种方法测定汞标准液汞的含量比较

试验次数	A 组	B 组(pH 1.78~1.82)				
	(国际法)	1.78	1.79	1.80	1.81	1.82
第 1 次	0.6842	0.6698	0.6914	0.7058	0.7418	0.6626
第 2 次	0.6845	0.6694	0.6917	0.7054	0.7419	0.6623
第 3 次	0.6846	0.6697	0.6915	0.7056	0.7417	0.6628
平均	0.6844	0.6696	0.6915	0.7056	0.7418	0.6626
汞含量	9.2	9.0	9.3	9.5	10	8.9

3 结论

根据表 1 可以得出,pH 在 1.00~2.00 中为汞测定最佳范围。根据表 2 可以得出,pH 在 1.7、1.8、1.9 时所呈现的橙色最接近汞络合物的颜色。表 3 表明 pH 为 1.8 时 OD 值最大。表 4 和表 5 表明,pH 在 1.81 时为食品中汞测定的最佳 pH。

参考文献:

[1] 侯曼铃. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,2004: 173-175.

[2] 刘长虹. 食品分析与实验[M]. 北京:中国轻工业出版社 2006; 154-155.

[3] 许牡丹,毛跟年. 食品安全性与分析检测[M]. 北京:化学工业出版社,2003;188-190.

[4] 无锡轻工大学和天津轻工学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007.

[5] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 3 版. 北京:化学工业出版社,2002.

[6] 卫生部卫生监督中心卫生标准处. 食品卫生国家标准汇编 [G]. 北京:中国标准出版社,2004.

[7] Rittig M, Lütjen-Drecoll E, Rauterberg J, et al. Type-VI collagen in the human iris and ciliary body[J]. Virchows Archiv (Historical Archive),1990,259(2):305-312.

[8] Masi L, Franchi A, Santucci M, et al. Adhesion, growth, and matrix production by osteoblasts on collagen substrata [J]. Inflammation Research (Historical Archive),1992, 51 (3):202-212.

[9] Cremer M A, Rosloniec E F, Kang A H. The cartilage collagens: a review of their structure, organization, and role in the pathogenesis of experimental arthritis in animals and in human rheumatic disease[J]. Calcified Tissue International (Historical Archive), 1998, 76(3-4):275-288.

[10] Wang X, Li X, Bank R A, et al. Agrawal Effects of Collagen Unwinding and Cleavage on the Mechanical Integrity of the Collagen Network in Bone[J]. Calcified Tissue International, 2002,71(2):186-192.

[11] Gay S, Müller P K, Lemmen C, et al. Immunohistological study on collagen in cartilage-bone metamorphosis and degenerative osteoarthritis[J]. Cell and Tissue Research, 1976, 54(20):969-976.

Study on the Optimal pH of Hydrargyrum Determination in Food

HUANG Zhan-quan,FENG Yi-bing,WANG Cong

(College of Food Science of Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030)

**Abstract:** The effect of pH on mercury detection using national standard (spectrophotometry ) for mercury detection was studied. The results demonstrated that pH 1.81 was the best pH in the determination of mercury content.

**Key words:**mercury; spectrophotometry; pH