

微波消解-氢化物发生原子吸收法测定 食品和调味品中微量砷

冯波¹, 田娟, 焦义丛, 刘永刚

(梅花生物科技集团股份有限公司分析测试中心, 河北 廊坊 065001)

摘要: 建立了一种微波消解-氢化物发生原子吸收法直接测定总砷方法。采用微波消解前处理, 使用氢化物发生原子吸收法加以测定。本方法测定值与标准物质菠菜 (GBW10015) 参考值比较, $Z < |2|$, 结果满意。砷的检出限 (3σ) 为 $0.17 \mu\text{g/L}$, 回收率为 $91.9\% \sim 111\%$, 相对标准偏差 (RSD, $n=3$) 为 $0.1\% \sim 6.6\%$ 。本方法具有准确, 灵敏度高等特点, 可用于食品和调味品中总砷的分析。

关键词: 微波消解; 氢化物发生; 原子吸收; 砷

中图分类号: TS207.5 文献标识码: A 文章编号:

Trace Arsenic in Food and flavor by Microwave digestion -Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

FENG Bo, TIAN Juan, JIAO Yi-cong, LIU Yong-gang

(Analysis test center, Meihua Holding Group Co., Ltd. of Hebei Province, Langfang, 065001, China)

Abstract: A method for directly determination of total As is established By using microwave digestion-hydride generation atomic absorption spectrometry (MD-HGAAS). The total As was pretreated with microwave digestion and determined by MD-HGAAS. The result is satisfactory ($Z < |2|$) between this value by proposed method and certified value of spinach standard material (GBW10015). The detection limit (3σ) of $0.17 \mu\text{g/L}$, recovery of $91.9\% \sim 111\%$ and the relative standard deviation (RSD) of $0.1\% \sim 6.6\%$. The proposed method has the characteristics of accuracy and sensitivity, can be used for analysis of total As in food and flavor.

Key words: microwave digestion; hydride generation; atomic absorption spectrometry; arsenic

砷存在于自然环境中^[1], 砷主要来源于空气、食物和水中, 具有毒性。可引起呼吸系统疾病、胃肠疾病、肝疾病、心血管疾病、神经系统疾病、血液中砷中毒和糖尿病等^[2]。对食物中砷含量测定是非常有必要的。国标 GB/T 5009.11-2003 中推荐氢化物原子荧光法、银盐法、砷斑法、硼氢化物还原比色法四种测定总砷的方法^[3], 氢化物原子荧光光谱法^[4-8]已广泛用于总砷的测定。目前, 文献总砷测定已有 ICP-MS 法^[9-11]、ICP-AES 法^[12-13]、拉曼光谱法^[14]、电热原子吸收法^[15]、悬浮进样-氢化物原子吸收光谱法^[16]等。样品前处理多采用干法灰化和湿法消解, 悬浮进样和微波消解也有应用。由于微波消解省去了冗长的样品前处理过程, 具有耗酸量小, 对环境污染小, 消解速度比电热板提高 $4 \sim 100$ 倍, 自动化程度高, 样品重复性好等优点, 本实验在最佳条件下, 建立微波消解-氢化物原子吸收法测定痕量砷的方法。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

ZEEnit 700p 原子吸收分光光度计 (德国耶拿仪器公司), HS-55 型氢化物发生器 (德国耶拿仪器公司), Master 40 罐高通量密闭微波消解/萃取工作站 (上海新仪微波化学有限公司), 超纯水器一体机 (millipore), 原子吸收砷空心阴极灯 (德国耶拿公司)。所用玻璃器皿在使用前用 3% 的硝酸浸泡过夜, 用自来水冲洗干净, 再用去离子水冲洗多次, 烘干后使用。

砷空心阴极灯波长: 193.7nm , 灯电流: 6.0mA ; 光电倍增管负高压: 524V ; 石英池温度: 980°C ; 气体流量 25L/h ; 泵速档级 3 档; 吹扫时间 40s ; 预清洗时间 10s ; 采用峰面积读数; 积分时间 30s ; 调零时间 1s ; 延迟时间 1s ; 进样体积 5mL 。

砷标准储备液 ($1000\mu\text{g/mL}$): 中国计量科学研究院。

砷标准工作液 ($1\mu\text{g/mL}$): 移取标准储备液 ($1000\mu\text{g/mL}$) $50\mu\text{L}$ 于 50mL 容量瓶中, 加盐酸 2% (v/v) 稀释定容至刻度。

作者简介: 冯波(1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事金属痕量分析。E-mail: feng2005080@sina.com

硼氢化钠 (10g/L) 溶液：称取 1.000g 的硼氢化钠，0.2500g 氢氧化钠，加水溶解，定容至 100mL。临用时现配。

盐酸 2% (v/v)：移取 10mL 盐酸 (优级纯) 加入 500 mL 水中，稀释至 1000 mL。

抗坏血酸 (100g/L) 溶液：称取 2.500g 的抗坏血酸，加水溶解，定容至 25mL。临用时现配。

硝酸 (MOS 级)；盐酸 (优级纯)；过氧化氢 (30%)，硼氢化钠 (Sigma 公司)，氢氧化钠 (优级纯)。

1.2 样品分析

GBW10015 菠菜；奶粉样品 (检测分析中心提供)；味精预混料、调味品样品 (梅花集团通过生产基地提供)。

1.3 总砷的测定

称取试样 0.4g (精确到 0.0001g) 于消解罐中，加入 5mL 硝酸 (MOS 级)、1mL 过氧化氢 (30%)，放入微波消解仪中，按表 1 设置程序进行消解。消解完全后冷却至 50℃ 取出。冷却至室温后，将消化液转移至烧杯中，用 5ml 水洗涤消解罐，洗涤液合并到烧杯中，放置电热板上于 130℃ 加热赶酸。消化液剩余 1-2mL 时，取下冷却，再加入 5mL 去离子水，再次赶酸。消化液剩余 1-2mL 时，取下冷却至室温。将消化液转入 25mL 容量瓶中，用 2% (v/v) 盐酸少量多次洗涤烧杯，洗涤液合并于容量瓶中，加入 2mL 抗坏血酸 (100g/L)，用 2% (v/v) 盐酸并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

表 1 微波消解程序
Table 1 Procedure of Microwave Digestion

| 步骤 | 温度 (°C) | 时间 (min) | 功率 (W) |
|----|---------|----------|--------|
| 1 | 100 | 20 | 1200 |
| 2 | 120 | 20 | 1200 |
| 3 | 150 | 40 | 1200 |

1.4 标准曲线绘制

分别吸取 0,50,100,150,200,250 μ L 砷标准工作液 (1 μ g/mL) 于 25mL 容量瓶中，各加入 2mL 抗坏血酸 (100g/L)，用 2% (v/v) 盐酸定容在刻度，摇匀。即为 0,2,4,6,8,10 μ g/L 砷系列标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数的优化

预清洗时间和吹扫时间的选择：HS-55 型氢化物发生器采用批量模式，独具预清洗时间和吹扫时间，可以有效降低样品每次进样之间的影响。预清洗时间越长，吸光度越低，为此，选择 10s。吹扫时间有助于及时吹除管壁上的水雾，对吸光度影响不是很大，为此，选择 40s。

2.2 氢化物发生条件的优化

硼氢化钠浓度对吸光度的影响也很明显。硼氢化钠浓度不足，还原能力弱；而硼氢化钠浓度过高，会产生大量氢气造成灵敏度下降。实验表明，当硼氢化钾浓度在 10 g/L 时，信号最好。

介质的酸度是影响氢化物发生效率的重要因素。通过实验考察了砷(5 μ g/L)在不同体积百分浓度 0.5~3% (v/v) 盐酸介质中氢化物发生效果。在 1.5~3%(v/v) 盐酸浓度范围内，砷的吸光度较高。本实验选用 2% (v/v) 的盐酸介质用于氢化物发生。结果见图 1。

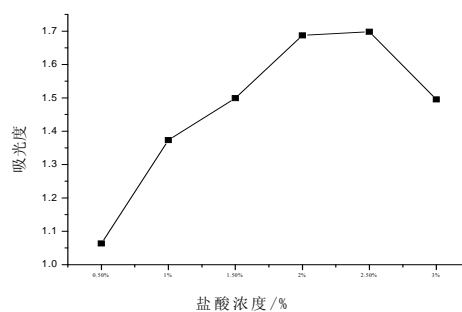


图 1 盐酸浓度对吸光度的影响

Fig.1 Effect of HCl concentration on absorption intensity

2.3 共存离子的干扰

本文对常见元素做了干扰实验, 结果表明, 1000 倍的 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} , 1000 倍的 Hg, 200 倍的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 对 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 砷的测定无干扰。考虑到样品中共存元素的含量, 可认为常见离子不干扰砷的测定。

2.4 线性与检出限及精密度

在最佳条件下, 总砷的线性方程 $y=0.35504 C +0.6131$, 线性范围 0.51~25 $\mu\text{g}/\text{L}$, 相关系数为 0.999。空白溶液经连续 11 次测定, 根据空白溶液连续测定 11 次标准偏差的 3 倍除以校准曲线的斜率, 得到仪器检出限(3σ)为 0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。根据空白溶液连续测定 11 次标准偏差的 10 倍除以校准曲线的斜率, 得到定量限为 0.51 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

将 0.4g 食品及调味品样品制备成 25 mL 溶液用于氢化物发生测定总砷, 方法的定量限为 0.016 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。连续测定 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 砷标准溶液 11 次, 仪器相对标准偏差 RSD 为 4.1%, 即仪器的精密度为 4.1%。

2.5 样品分析

应用本方法对标准物质进行了总砷含量测定, 测定结果列于表 2。本方法测定的总砷含量与参考值对比, $Z < |2|$, 结果满意。

表 2 标准物质测定(n=3)

Table2 Determination of total As in standard materials (n=3)

| 样品 | 参考值 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 本方法测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | Z 值* | 结果 |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------|----|
| GBW 10015 菠菜 | 0.230 | 0.219 | -0.24 | 满意 |

*根据 Horwitz 公式计算 Z 值。 $Z \leq |2|$ 满意 $|2| < |Z| < |3|$ 可疑或有问题 $Z \geq |3|$ 不满意

$$Z = \frac{X - X_t}{0.02 \times C^{0.8495} / MR}$$

X——测定值; X_t ——指定值; C——指定值/ 10^6 ; MR—— 10^{-6} 。

应用本方法对菠菜 GBW10015 进行天间重复性及加标回收实验, 同时对分析检测中心总砷含量较高的味精预混料和奶粉两种样品进行了总砷含量测定及加标回收实验, 测定结果列于表 3。

表 3 样品测定与回收率(n=3)

Table3 Determination and recovery of total As in various samples(n=3)

| 样品 | 测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | RSD (%) | 平均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 加标量 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 加标测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 加标回收率 (%) | 平均回收率 (%) |
|-------------|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|
| 菠菜 GBW10015 | 0.204 | 0.1 | | 0.187 | 0.397 | 102.8 | |
| 菠菜 GBW10015 | 0.196 | 1.4 | 0.214 | 0.187 | 0.399 | 108.8 | 104.0 |
| 菠菜 GBW10015 | 0.232 | 2.2 | | 0.250 | 0.481 | 99.9 | |
| 菠菜 GBW10015 | 0.222 | 1.0 | | 0.250 | 0.484 | 104.6 | |
| 味精 预混料 | 0.173 | 2.1 | 0.175 | 0.187 | 0.381 | 111.0 | 106.3 |
| 味精 预混料 | 0.176 | 0.2 | | 0.187 | 0.365 | 101.5 | |
| 奶粉 | 0.317 | 0.7 | 0.325 | 0.312 | 0.615 | 95.5 | 93.7 |
| 奶粉 | 0.333 | 1.9 | | 0.312 | 0.620 | 91.9 | |

结果表明, 对菠菜 GBW10015 进行天间重复性实验, 测定值满意, 平均加标回收率 104%。对于不同类型的食品样品, 总砷的加标回收率为 91.9%~111.0%, 相对标准偏差 (RSD, n=3) 为 0.1%~2.2%。

应用本方法对 5 个批次调味品样品进行了总砷含量测定, 测定结果列于表 4。

表 4 调味品样品测定 (n=3)

Table4 Determination of total As in flavor samples(n=3)

| 样品 | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | RSD (%) |
|----|----------------------------|------------|
| 1 | 0.0275 | 1.8 |
| 2 | 0.0239 | 2.5 |
| 3 | 0.0299 | 3.0 |
| 4 | 0.0311 | 6.6 |
| 5 | 0.0268 | 0.9 |

结果表明, 对于调味品样品, 总 As 含量均小于 GB 2720-2003 中理化指标总砷 $< 0.5\text{mg/kg}$, 可以放心食用。

3 结论

以微波消解-氢化物发生原子吸收光谱测定食品和调味品中总砷, 本方法具有准确, 灵敏度高等特点, 可用于食品和调味品中总砷的测定。

参考文献:

- [1] Duker A A, Carranza EJM, Hale M. Arsenic geochemistry and health[J]. Environ Intt, 2005, 31: 631-641.
- [2] D.N. Guha Mazumder. Chronic arsenic toxicity & human health[J]. Indian J Med Res, 2008, 128: 436-447.
- [3] GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [4] 王洪彬. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定面粉中微量砷[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 503-504.
- [5] 张小军, 杨继朋. 食品中砷和汞的微波消解荧光光谱测定法[J]. 职业与健康, 2009, 25(19): 2052-2053
- [6] M.N. Matos-Reyes, M.L. Cervera, R.C. Campos. et al. Determination of arsenite, arsenate, monomethylarsonic acid and dimethylarsinic acid in cereals by hydride generation atomic fluorescence[J]. Spectrometry Spectrochim. Acta Part B, 2007, 62: 1078.
- [7] LI Zhongxi, YANG Xiaoming, GUO Yuanan, et al. Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry[J]. Talanta, 2008, 74(4): 915-921.
- [8] Patricia Cava-Montesinos, M. Luisa Cervera, Agustín Pastor, et al. Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Talanta, 2004, 62: 175-184
- [9] 缪恩铭, 张艳红, 王森, 等. 用电感耦合等离子体质谱法测定中草药中的重金属元素[J]. 分析测试学报, 2007, 26: 185-186.
- [10] 解楠, 葛宇, 徐红斌, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定香辛料中铅砷镉铬铜锰锌和镍[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 195-197.
- [11] 陈国友. 微波消解 ICP-MS 法同时测定蔬菜中 14 种元素[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 742-745
- [12] 景立新, 曹利力, 邱洪久, 等. ICP-AES 法测定黄芪成分 F3 新制剂中微量元素[J]. 大连大学学报, 2004, 25(2): 99-101
- [13] 张胜帮, 郭玉生, 夏碧琪. ICP-AES 同时测定黄连上清片中多种微量元素的研究[J]. 温州大学学报, 2004, 17(15): 66-68
- [14] Martin Mulvihill, Andrea Tao, Kanokraj Benjauthrit, et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Trace Arsenic Detection in Contaminated Water[J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47: 6456-6460
- [15] M.M. González, M. Gallego, M. Valcárcel. Determination of arsenic in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry using a continuous precipitation dissolution flow system[J]. Talanta, 2001, 55(1): 135
- [16] 孙汉文, 刘晓莉. 悬浮进样-氢化物发生原子吸收法直接测定面粉中的微量砷[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 160-162.