

预富集-氢化物发生原子吸收光谱法 测定饮料中的痕量砷

陈学泽, 黄泽军
(中南林学院, 湖南 株洲 412006)

摘要: 本文提供了预富集-氢化物发生原子吸收光谱法测定痕量砷的新方法。使用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)作配位剂, 在 pH6.0 的条件下, 用固体硅胶捕集、抽滤分离 As-APDC 配合物, 然后用 0.1mol/L 盐酸从膜滤纸上洗下硅胶, 得到能够直接用氢化物发生原子吸收光谱法测定砷的悬浊液。与其它富集方法相比, 该法有简便快速的特点。在 150ml 样品中, 特征质量为 0.01ng/1%。用这个方法测定了饮料中的痕量砷, 当 n=6 时, 标准偏差为 0.01~0.08, 回收率为 94.4% 和 100.5%, 结果较为满意。

关键词: 砷; 饮料; 预富集; 氢化物发生原子吸收光谱法

Determination of Trace Arsenic in Beverages by Silica Gel Suspension Introduction Hydridegeneration Atomic Absorption Spectrometry after Enrichment

CHEN Xue-ze, HUANG Ze-jun
(Central-South Forestry University, Zhuzhou 412006, China)

Abstract: A simple and sensitive method has been developed for the determination of trace arsenic in beverages. The arsenic was fixed on finely divided silica gel as complex with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC). The silica gel was collected on a membrane filter by filtration under suction, then washed down by 0.1 mol/L hydrochloric acid from membrane filter paper and the suspension was directly subjected to the determination by hydridegeneration atomic absorption spectrometry. When n = 6, the standard deviation (SD) of these samples were from 0.01 to 0.08 and recoveries were 94.4 % and 100.5 %, The results were comparatively satisfactory in enrichment in comparison with the other methods.

Key words: arsenic; beverage; enrichment; hydridegeneration atomic absorption spectrometry

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)10-0200-03

测定水样品中的痕量元素, 原子吸收光谱法是应用得最广泛的方法之一^[1]。但是, 对于测定某些水样中的一些元素, 它也常常显得不够灵敏。为此, 人们利用多种方法对水样品中的痕量元素进行富集。其中有一类方法是基于待测元素配合物可以最终定量富集于少量颗粒上, 用过滤的方法收集这些颗粒, 然后制成小体积的、可直接用原子吸收光谱法测定的悬浊液。特定的配位剂分别与螯合型阴离子交换树脂^[2,3]和活性炭^[4]配合可以用于该类方法。本文提供了一个用固体硅胶预富集-氢化物发生原子吸收光谱法测定饮料中痕量砷的新方

法: 使用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)作配位剂, 用固体硅胶捕集、膜滤纸抽滤分离 As-APDC 配合物, 用小体积的 0.1mol/L 盐酸从膜滤纸上洗下硅胶, 得到能够直接用氢化物发生原子吸收光谱法测定砷的悬浊液。与其它富集方法相比, 该法有简便快速的特点, 可从大体积的水样中直接富集砷。用这个方法测定饮料中 $\mu\text{g/L}$ 级的痕量砷, 得到了较为满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

收稿日期: 2004-10-15

作者简介: 陈学泽(1954-), 男, 教授, 主要从事分析化学教学和科研。

WYX-9003A 型原子吸收分光光度计 沈阳分析仪器厂；砷空心阴极灯 河北衡水宁强光源厂；VA-90 气态原子化装置 江苏金坛白塔石英玻璃仪器厂；WM-2BH 型无油空气压缩机 天津医疗器械二厂；KG-25 型过滤器 日本东药有限公司；定量移液管(0~1ml 可调 日本东药有限公司；孔径 0.45 μ m、直径 25mm 的膜滤纸 日本东药有限公司。试剂均为分析纯或优级纯。实验使用由石英亚沸蒸馏水器所得的二次水。

1.2 实验步骤

在 300ml 聚乙烯烧杯中加入 200ml 含砷少于 10ng 的溶液，用定量移液管加入 3mol/L 硝酸钾 1ml、0.001mol/L APDC 1ml 和 3% 硅胶悬浊液 1.0ml、加稀盐酸使溶液最终的 pH 值约为 6。经充分摇动后，静置 10min，用膜滤纸抽滤。硅胶在膜滤纸上形成了一个直径约 17mm、厚度约为 0.05mm 的圆。将膜滤纸转入 10ml 离心试管中，加 0.1mol/L 盐酸 5.00ml，经振动 100s 后，制成了小体积的悬浊液。移入 VA-90 装置中，加入 40% KI-3% VC 溶液 2.0ml 将五价砷还原成三价砷，再加入 0.6% KBH₄ - 0.5% NaOH 溶液 2.0ml 将三价砷还原成 AsH₃，以空气作载气将 AsH₃ 带入石英原子化器，在电加热约 900℃ 时 AsH₃ 分解为 As 蒸气，用原子吸收光谱法测定砷。

1.3 仪器工作条件

经优化的仪器工作条件有：测定波长 193.7nm，灯电流 10mA，光谱带宽 0.2nm，负高压 200V，空气流量 1.0L/min。

2 结果与讨论

2.1 试剂、空气及其优化

稀盐酸用于调节试液的酸度，预备实验表明，当 pH 在 5~6 之间时，痕量砷能螯合完全。硝酸钾能稳定溶液的离子强度，大大提高抽滤速度。综合来说，若 150ml 溶液中含砷 10mg，则 0.001mol/L APDC 0.7~5 ml、3 % 硅胶 0.8~1.6ml、硝酸钾 0.5~3 ml、40% KI-3%VC 1.0~3.0ml、0.6% KBH₄ - 0.5% NaOH 1.5~2.5ml、空气流量 0.6~1.4L/min 都是合适的。以上 6 个用量范围均用单一因素法优化得到，其中硅胶用量和空气流量的优化见图 1。

2.2 富集效率

样品一般取 100~1000ml，最大富集效率为 200 倍。按 1.2 的一般实验步骤操作，每小时可富集约 10 个样品。

2.3 特征质量 用本文提出的方法富集，若取 150ml 水样，则特征质量可达 0.01ng/1%，这个数值比文献[5]所提供的数值小，因而适合于测定纯净水样中的痕量砷。

2.4 外来离子的影响

150ml 溶液中含砷 10ng，加入以下外来离子，其

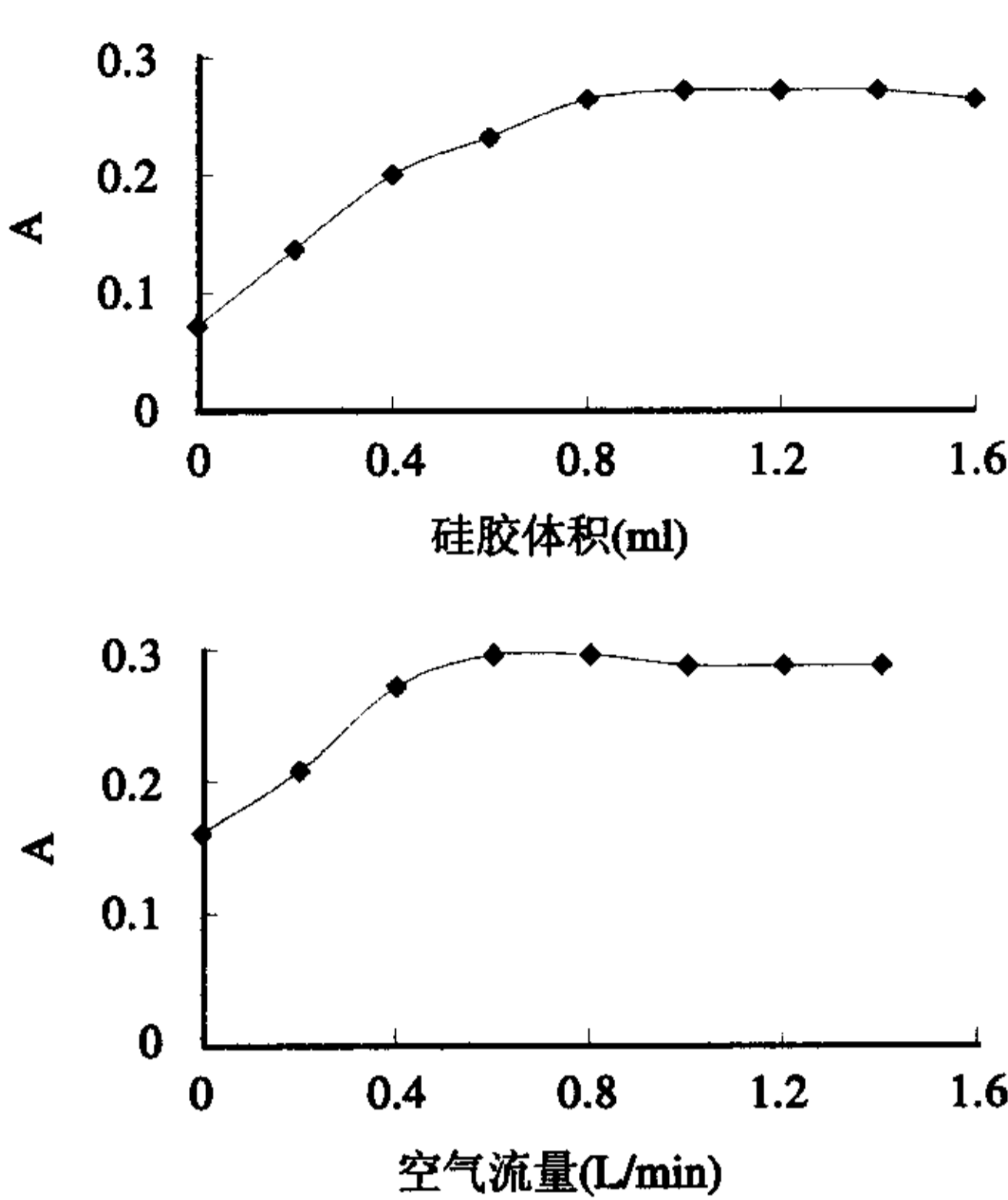


图1 硅胶用量和空气流量的优化
Fig.1 Silica gel amount used and air flow optimization

回收率均在 95%~105% 之间：NaCl(0.69g), CaCl₂(60mg), MgCl₂(60mg), CuSO₄(500ng), CoCl₂(500ng), Ni(NO₃)₂(500ng), MnCl₂(500ng), AlK(SO₄)₂(500ng), ZnCl₂(500ng), NH₄VO₃ (500ng), CrK(SO₄)₂(500ng), K₂Cr₂O₇(500ng), FeCl₃(500ng)。

2.5 精密度测定

以天宝（湖南株洲市健康堂饮品实业有限公司）和乐百氏（湖北省武汉市东湖区走马岭农场）两种品牌的市售饮料为样品，按 1.2 所述方法分别测定 6 次，其结果如表 1 所示。从表 1 的数据可知，标准偏差 SD 为 0.28 和 0.41，变异系数 CV 为 0.01 和 0.03，数据有较高的精密度。

表1 精密度测定结果
Table 1 Result of accuracy determination

样品	多次测定结果(μg/L)						平均值 (μg/L)	SD	CV
	1	2	3	4	5	6			
天宝	26.6	26.9	27.2	27.5	26.9	26.9	27.0	0.28	0.01
乐百氏	14.2	14.2	14.2	13.6	13.6	13.0	13.8	0.41	0.03

2.6 样品测定结果和回收率

根据上述实验方法和已经优化的实验条件，测定了以下 6 种品牌市售饮料中的砷：脉动 湖北省武汉市东湖区走马岭农场；天宝、冰山雪源 湖北省武汉市东湖区走马岭农场；雪碧 湖南长沙经济开发区星沙大道 9 号；农夫山泉 农夫山泉杭州千岛湖饮料有限公司 乐百氏。并选择脉动和天宝两种品牌的市售饮料做加入标准回收试验，其结果如表 2 所示。雪碧等碳酸饮料，于 50℃ 保温 4h，脱气后再测定。

从表 2 可知，回收率为 94.4% 和 100.5%，说明测定方法有较高的准确性。从表 2 还可知，6 种品牌市售含砷量从小到大的顺序是：乐百氏<农夫山泉<天宝<

表2 样品测定结果和回收率(n=6)

Table 2 Samples determinations result and returns-ratio(n=6)

样品	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	SD	CV	加标回收率的测定		
				加入量 ng	测定值 ng	回收率 (%)
脉动	39.8	1.59	0.04	10.0	9.44	94.4
天宝	27.8	0.28	0.01	10.0	10.05	100.5
冰山雪源	39.8	1.99	0.05			
雪碧	43.8	3.50	0.08			
乐百氏	13.8	0.41	0.03			
农夫山泉	17.8	1.25	0.07			

脉动 = 冰山雪源 < 雪碧。若按照含砷量这一项指标, 6种品牌市售饮料的质量从优到劣的顺序也与这一顺序相同。我国饮料含砷量标准为 $\leq 50 \mu\text{g/L}$ ^[6], 从表2的数据可知, 所有品牌饮料的含砷量均小于国家标准规定值, 可以放心地饮用。

参考文献:

- [1] Susan D Richardson. Water analysis [J]. Analysis Chemistry, 1999, (71): 181-215.

- [2] Katsunori Anezaki, Xueze Chen, Tamotsu Ogasawara, et al. Determination of cadmium and lead in tap water by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after ion-exchange resins the pyrrolidinedithiocarbamate complexes [J]. Analytical Sciences, 1998, 14: 523-527.
- [3] Katsunori Anezaki, Isoshi Nukatraka and Kunnio Ohzeki. Determination of Arsenic (III) and total Arsenic (III, V) in water samples by resin suspension graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Sciences, 1999, (15): 829-834.
- [4] Hasan Cesur. Determination of manganese, copper, cadmium and lead by FAAS after solid-phase extraction of their phenylpiperazine dithiocarbamate complexes on activated carbon [J]. Turk Journal of Chemistry. 2003, (23): 307-314.
- [5] W 斯拉文. 冶金部钢铁研究院化学室译. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977. 81.
- [6] 陈炳卿, 孙长颢. 食品污染与健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 166.

《农产品加工》

中国调味品(月刊)

欢迎订阅 欢迎刊登广告

《中国调味品》于1976年创刊, 本刊的公开发行, 使行业有了自己的专业期刊、是全国中文核心期刊。

《中国调味品》全面介绍传统调味品(酱油、酱、食醋、腐乳、酱腌菜等)、新型调味品及有关调味技术等领域的新技术、新工艺、新设备。主要栏目有: 专论与综述、试验报告、生产技术、调味技术、检验技术、技术讲座、行业资讯等。本刊强调科学性、突出实用性, 面向科研、生产, 满足行业各人士的需要。

本刊邮发代号: 14-13 订价: 7.50元/期, 56页/期, 90.00元/年, 在当地邮政局订阅, 也可向编辑部直接汇款订阅, 价格不变(免邮寄费)。

《中国调味品》由于发行历史长、范围广, 知名度高, 是广告发布的理想媒体, 欢迎有关人士刊登广告。

地址: 哈尔滨市香坊区嵩山路6号

邮编: 150036

电话: 0451-82312851 82312829

传真: 0451-82312851

E-mail: zqtwp@yahoo.com.cn

食品添加剂和配料行业的技术信息平台

国内外六万个食品饮料企业都能看到的可读刊物

中国食品添加剂

中国食品添加剂生产应用工业协会主办

ISSN 1006-2513

CN11-3542/TS

大16开, 双月刊

欢迎订阅 发布广告

经国家科技主管部门和国家新闻出版主管部门批准

国内外公开发行

中国学术期刊综合评价数据库来源期刊

全年定价50元

户名: 中国食品添加剂生产应用工业协会

开户银行: 工行北京分行百万庄支行

帐号: 0200001409089018572

汇款用途: 订阅刊物

地址: 北京德胜门西大街15号远洋风景7-1-601

邮编: 100088

电话: +86-10-82290623 82290624

传真: +86-10-82290625 82290789

电子信箱: cfaa@a-1.net.cn

网址: www.cfaa.cn