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，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：建立一种微波消解-氢化物发生原子吸收法直接测定总砷的方法。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(GBW 10015)参考值比较，$Z<|2|$，结果满意。砷的检出限(3σ)为0.17μg/L，回收率为91.9%～111.0%，相对标准偏差(n=3)为0.1%～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

Determination of 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., Langfang 065001, China)

Abstract：A method for direct determination of total As was established by using microwave digestion-hydride generation atomic absorption spectrometry (MD-HGAAS). Samoles were pretreatted by microwave digestion prior to MD-HGAAS analysis. Satisfactory results ($Z<|2|$) were obtained when using spinach standard material (GBW 10015) to verify the validity of the proposed method. The detection limit (3σ) of this method was 0.17 μg/L. Aaverage recovery rates for different matrices spiked with As was 91.9%–111.0%, with relative standard deviation (RSD) was 0.1%–6.6%. The method presented in this study can provide an accurate and sensitive approach to analyzing total As in food and flavor.

Key words：microwave digestion；hydride generation；atomic absorption spectrometry；arsenic
中图分类号：TS207.5 文献标志码：A 文章编号：1002-6630(2013)10-0286-03
doi:10.7506/spkx1002-6630-201310063

砷存在于自然环境中[1]，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《食品中总砷及无机砷的测定》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4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，文献总砷测定已有电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry，ICP-MS)法[9-11]、电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry，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。微波消解省去了冗长的样品前处理过程，具有耗酸量小、污染小、消解速度比电热板提高4～100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，旨在实现对食品中总砷含量的测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

GBW 10015菠菜、奶粉样品 梅花生物科技集团股份有限公司检测分析中心；味精预混料、调味品样品梅花集团通辽生产基地。

砷标准储备液(1000μg/mL) 中国计量科学研究院；硝酸(MOS级)、盐酸(优级纯)、过氧化氢(30%)、硼氢化钠 美国Sigma公司；氢氧化钠(优级纯)。

砷标准工作液(1μg/mL)：移取标准储备液(1000μg/mL)50μL于50mL容量瓶中，加盐酸2%(V/V)稀释定容至刻度；硼氢化钠(10g/L)溶液：称取1.000g的硼氢化钠、0.2500g氢

收稿日期：2012-03-30
作者简介：冯波(1982—)，女，硕士研究生，主要从事金属痕量分析研究。E-mail：feng2005080@sina.com

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500mL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。

1.2 仪器与设备

ZEEnit 700p原子吸收分光光度计、HS-55型氢化物发生器、原子吸收砷空心阴极灯 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 美国Millipore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℃；气体流量25L/h；泵速档次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。

1.3 方法

1.3.1 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、1mL过氧化氢，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%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，用2%盐酸定容至刻度，混匀备用；同时做试剂空白。

表1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	温度/℃	时间/min	功率/W
1	100	20	1200
2	120	20	1200
3	150	40	1200

1.3.2 标准曲线的绘制

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

2 结果与分析

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，设定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

硼氢化钠质量浓度对吸光度的影响也很明显。硼氢化钠质量浓度过小，还原能力弱；而硼氢化钠质量浓度过高，会产生大量氢气造成灵敏度下降。实验表明，当硼氢化钠质量浓度在10g/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(5μg/L)在不同体积分数(0.5%～3%)盐酸溶液介质中氢化物发生效果。在盐酸溶液的体积分数为1.5%～3%范围内，砷的吸光度较高。本实验选用体积分数为2%的盐酸介质用于氢化物发生。结果见图1。

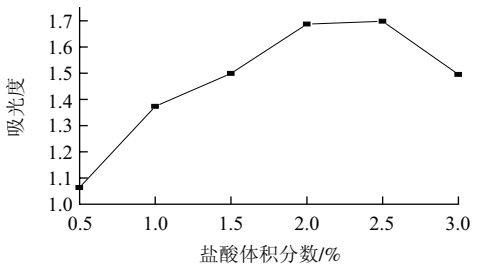


图1 盐酸溶液体积分数对吸光度的影响

Fig.1 Effect of HCl concentration on the absorbance of the reaction system

2.3 共存离子的干扰

对常见元素做干扰实验，结果表明：1000倍的Fe^{3+}、Zn^{2+}，1000倍的Hg，200倍的Pb^{2+}、Cu^{2+}对200μg/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 检出限及精密度

在最佳条件下，总砷的线性方程为y=0.35504x＋0.6131，线性范围0.51～25μg/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(RSD)的3倍除以校准曲线的斜率，得到仪器检出限(3σ)为0.17μg/L。根据空白溶液连续测定11次RSD的10倍除以校准曲线的斜率，得到定量限为0.51μg/L。

将0.4g食品及调味品样品制备成25mL溶液用于氢化物发生测定总砷，方法的定量限为0.016μg/g。

连续测定8μg/L砷标准溶液11次，仪器精密度(RSD)为4.1%。

2.5 样品分析

应用本方法对标准物质进行总砷含量测定，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。根据Horwitz公式计算Z值。Z≤|2|满意；|2|<Z<|3|可疑或有问题；Z≥|3|不满意。计算公式如下：

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

式中：X为测定值；X_t为指定值；C为指定值(10^6)；MR为10^{-6}。

表2 标准物质测定(*n*=3)

Table 2 Determination of total As in standard materials (*n*=3)

样品	参考值/(μg/g)	本方法测定值/(μg/g)	*Z*值	结果
GBW 10015菠菜	0.230	0.219	–0.24	满意

应用本方法对菠菜GBW 10015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，测定结果见表3。

表3 样品测定与回收率(*n*=3)

Table 3 Determination and recovery rate of total As in various samples (*n*=3)

样品	测定值/(μg/g)	RSD/%	平均值/(μg/g)	加标量/(μg/g)	加标测定值/(μg/g)	加标回收率/%	平均回收率/%
菠菜GBW10015	0.204	0.1	0.214	0.187	0.397	102.8	104.0
	0.196	1.4		0.187	0.399	108.8	
	0.232	2.2		0.250	0.481	99.9	
味精预混料	0.222	1.0	0.175	0.250	0.484	104.6	106.3
	0.173	2.1		0.187	0.381	111.0	
	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
	0.333	1.9		0.312	0.620	91.9	

结果表明，对菠菜GBW 10015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%，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，测定结果见表4。

表4 调味品样品测定(*n*=3)

Table 4 Determination of total As in flavor samples (*n*=3)

样品	测定值/(μg/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《味精卫生标准》中理化指标总砷小于0.5mg/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法测定食品和调味品中总砷，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 E J M, HALE M. Arsenic geochemistry and health[J]. Environ Intt, 2005, 31: 631-641.

[2] GUHA-MAZUMDER D N. 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] MATOS-REYES M N, CERVERA, CAMPOS R C. 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(9): 1078-1082.

[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 fluores-cence spectrometry[J]. Talanta, 2008, 74(4): 915-921.

[8] CAVA-MONTESINOS P, CERVERA M L, PASTOR A, 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(8): 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] MULVIHILL M, TAO A, BENJAUTHRIT K, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for trace arsenic detection in contaminated water[J]. Angew Chem, 2008, 47: 6456 -6460.

[15] GONZÁLEZ M, GALLEGO M, VALCÁRCEL M. Determination of arsenic in wheat fliour by electrothermal atomic absorption spectrometry using a continuous precipitation dissolution flow system[J]. Talanta, 2001, 55(1): 135-142.

[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.