

快速消解-石墨炉原子吸收光谱法测定 食品中砷含量

陈亮*

(福建省食品药品质量检验研究院, 福州 350000)

摘要: **目的** 建立快速消解-石墨炉原子吸收光谱法测定食品中砷含量的分析方法。**方法** 采用快速消解法消解 3 类食品, 用石墨炉原子吸收光谱法测定砷的含量。**结果** 方法检出限和定量限分别为 0.051 mg/kg 和 0.170 mg/kg。与微波消解-原子荧光法测定结果相比, 2 种方法测定大米和茶叶的绝对差值占算数平均值分别为 7.2%、7.6%, 2 种方法测定奶粉中砷的结果均为 0。快速消解-石墨炉原子吸收光谱法的回收率为 83.1%~94.4%。**结论** 本研究建立的快速消解-原子吸收光谱法测定食品中砷的检测方法准确、可靠, 适用于食品中砷含量的检测。

关键词: 砷; 快速消解; 石墨炉原子吸收光谱法

Determination of arsenic in food by rapid digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry

CHEN Liang*

(Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou 350000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of arsenic in food by rapid digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** Three kinds of food were digested by rapid digestion, and the content of arsenic was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Results** The limit of detection and quantification of this method for arsenic determination were 0.051 mg/kg and 0.170 mg/kg, respectively. Compared with the traditional microwave digestion-atomic fluorescence method, the absolute difference between the two methods for measuring rice and tea were 7.2% and 7.6%, respectively. The results of arsenic determination in milk powder by the two methods were 0. The recoveries of the rapid digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry were 83.1%–94.4%. **Conclusion** The rapid digestion-atomic absorption spectrometry method for the determination of arsenic in foods established by this experiment is accurate and reliable, and is suitable for the detection of arsenic in foods.

KEY WORDS: arsenic; rapid digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry

基金项目: 福建省科技计划项目(2019Y0064)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of Fujian Province (2019Y0064)

*通信作者: 陈亮, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。E-mail: 670493321@qq.com

*Corresponding author: CHEN Liang, Master, Engineer, Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fujian Fuzhou 350000, China. E-mail: 670493321@qq.com

0 引言

砷是一种有毒的类金属元素,因其对环境和生命体存在显著的毒性也被成为重金属元素^[1],是危害人体健康最严重的污染物之一,砷容易在人体内积累,造成慢性砷中毒^[2],同时还具有致癌、致畸的作用^[3-4],砷污染已逐渐成为食品安全的重要问题^[5]。砷可以通过皮肤、呼吸等途径进入人体,其中膳食和饮水是砷进入人体的主要途径^[6]。在人们日常生活,食品中的砷可以直接影响砷在人体中的积累,因此,发展一种快速、准确的砷检测技术,对于食品安全、人类健康具有十分重要的意义。

目前对食品中砷检测的前处理方法主要有微波消解法、湿法消解法、干法消解法^[7]等,微波消解仪器昂贵,干法消解步骤多而且高温可能导致样品损失,湿法消解用酸量大,因此需要一种方便、快速、准确的样品前处理方法,以应对食品大批量的检测。

食品中砷的检测方法有电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、氢化物原子荧光光谱法、电感耦合等离子体光谱法(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP)、银盐法、原子吸收光谱法^[8]。ICP-MS 和 ICP 虽然可以一次性测定多个元素,但是仪器昂贵,一般基层无法配备;银盐法步骤烦琐,测定结果与实验人员水平息息相关,重现性差;原子荧光光谱仪需要使用硫脲-抗坏血酸溶液,增加背景值。而石墨炉原子吸收法测定砷样品处理简单,具有检出限低且选择性高等优势^[9],因此本研究采用可以快速消解的原子吸收法测定食品中的砷,以期适用于食品中砷的大批量检验。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验仪器

PE 900T 型原子吸收光谱仪、原子吸收专用 As 无极放电灯、SPB 50-24 石墨消解仪(美国铂金埃默公司);AFS-933 原子荧光光谱仪(北京吉天公司);原子荧光专用 As 空心阴极灯(北京有色金属研究总院);Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司);XSE204 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);Multiwave 5000 微波消解仪(奥地利安东帕公司)。所用玻璃器皿及微波消解管均用 30%硝酸浸泡 48 h,用超纯水反复冲洗,晾干后备用。

1.1.2 试剂

硝酸(分析纯,德国默克公司);过氧化氢、硫脲、抗坏血酸、盐酸、硼氢化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);砷单元素标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,中国计量科学研究院);生物成分分析标准物质(GBW10052a GSB-30a

绿茶,GBW10045a GSB-23a 湖南大米,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

1.1.3 标准溶液配制

砷单元素标准溶液用 2%硝酸溶液稀释成相应浓度。原子吸收光谱仪配制:0、2、4、6、8、10 ng/mL ,原子荧光光谱仪配制:0、2、4、6、8、10 ng/mL 。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的制备

将大米、奶粉、茶叶样品充分混匀,粉碎,保存于自封袋中备用。

1.2.2 快速消解法

分别称取 0.2 g(称样量精确到 0.0001 g)大米、奶粉、茶叶于 50 mL 具盖离心管中,加入 4 mL 硝酸,盖上盖子旋转半圈(不能旋紧)。置于石墨消解仪 120 $^{\circ}\text{C}$ 消解 60 min,消解期间用手敲击离心管盖子,将盖内及离心管管壁上的液滴振入离心管中。消解结束将样品管拿出冷却至室温,用水定容至 50 mL 刻度,摇匀,将离心管放入离心机,8000 r/min 离心 5 min,取上清液上机。同样方法制备空白溶液和加标回收待测溶液。

1.2.3 微波消解

分别称取 0.2 g(称样量精确到 0.0001 g)大米、奶粉、茶叶于聚四氟乙烯消解管中,加入 5 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢,室温下于通风厨过夜预消解,次日加盖进行微波消解。消解结束后将样品管冷却至室温,打开消解管,消解管置于石墨消解仪 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热赶酸至消解管内溶液约 1~2 mL,加入 10 mL 2%硝酸溶液于消解管,振摇消解管后将消解液移至 50 mL 容量瓶中,用 2%硝酸溶液洗涤消解管 3 次,洗液移至容量瓶中,用 2%硝酸溶液定容至刻度,混匀,即得待测溶液;同样方法制备空白溶液和加标回收待测溶液。

1.3 仪器操作参数及条件

1.3.1 原子吸收光谱仪工作条件

波长:193.70 nm,狭缝宽度:0.7 nm,测定时采用背景校正(氙灯)^[10-11],线性过原点,信号记录方式为峰面积,硝酸钼基体改进剂吸取量 5 μL ,样品进样体积 20 μL 。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Table 1 Graphite-furnace temperature-rising program

| 程序 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 斜坡时间/ s | 保持时间/ s | 氩气流量/(mL/min) |
|-----|------------------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| 干燥 | 110 | 5 | 30 | 250 |
| | 130 | 15 | 30 | 250 |
| 灰化 | 1200 | 10 | 20 | 250 |
| 原子化 | 2100 | 0 | 5 | 0 |
| 清除 | 2450 | 1 | 3 | 250 |

1.3.2 原子荧光光谱仪工作条件:

工作电流 60 mA, 工作电压: 270 V, 载气: 400 mL/min, 屏蔽气: 800 mL/min。

2 结果与分析

2.1 灰化温度及原子化温度的优化

原子吸收光谱仪程序升温过程中, 灰化是为了使样品中的干扰成分尽量挥发完全, 同时还要保证待测元素不受损失。灰化温度过低, 不利于基体干扰物的去除, 灰化温度过高, 可能会引起待测元素的损失^[12-13]。因此, 在优化灰化温度时, 不损失待测元素的前提下应尽量提高灰化温度, 降低样品基体的干扰, 从而降低背景吸收值。原子化的作用是将试样中的待测元素在原子化器中转化成基态原子, 吸收其特征辐射。原子化温度过低, 导致待测元素原子化低, 测得信号低; 原子化温度过高, 影响石墨管的使用寿命^[14]。

本研究以 10 ng/mL 砷标准溶液, 研究最佳的灰化温度和原子化温度。灰化温度从 700~1500 °C 之间选择, 原子化温度从 1500~2300 °C 之间选择, 具体结果如表 2 所示, 最后得出灰化温度为 1200 °C, 原子化温度为 2100 °C。

表 2 不同升温程序的吸光度

| 灰化 | | 原子化 | |
|-------|--------|-------|--------|
| 温度/°C | 吸光度 | 温度/°C | 吸光度 |
| 700 | 0.0125 | 1500 | 0.0078 |
| 900 | 0.0185 | 1900 | 0.0185 |
| 1100 | 0.0215 | 2000 | 0.0227 |
| 1200 | 0.0245 | 2100 | 0.0251 |
| 1300 | 0.0234 | 2200 | 0.0226 |
| 1500 | 0.0203 | 2300 | 0.0183 |

2.2 检出限/定量限

元素砷的标准曲线线性相关系数(r)为 0.999, 其线性关系良好, 如图 1 所示。制备 20 份样品空白, 在相同条件下连续测定, 计算其标准偏差, 分别以 3 倍标准偏差/方法校准曲线斜率^[15]和 10 倍标准偏差/方法校准曲线斜率计算得出检出限和定量限, 在依据实验方法计算出方法检出限和定量限, 见表 3。

2.3 2 种检验方法测定结果比较

按照快速消解-原子吸收光谱法、微波消解-氢化物原子荧光法分别测定大米、奶粉、茶叶中砷含量。2 种方法测定大米、茶叶的绝对差值占算数平均值分别为 7.2%、7.6%, 均小于 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食

品中总砷及无机砷的测定》中在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算数平均值的 20% 要求, 2 种方法测定奶粉中砷的结果均为 0, 说明本实验快速消解-原子吸收光谱法测定食品中砷含量是准确的。结果如表 4 所示。

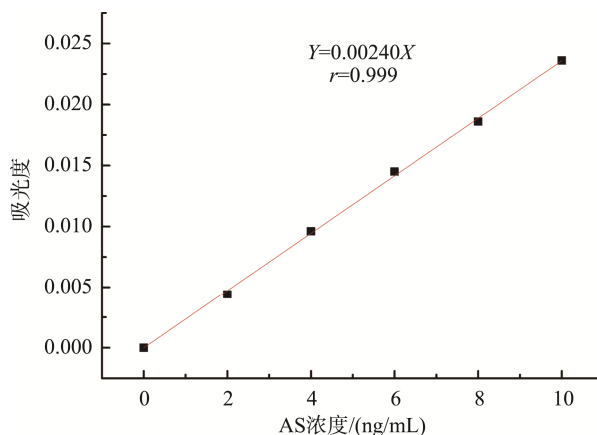


图 1 As 标准曲线

Fig.1 Standard curve of arsenic

表 3 方法的检出限、定量限

Table 3 Limit of detection and limit of quantification of method

| 检测项目 | 校准曲线 | 相关系数 r | 检出限/定量限/(ng/mL) | 方法检出限/定量限/(mg/kg) |
|------|--------------|----------|-----------------|-------------------|
| 砷 | $Y=0.00240X$ | 0.999 | 0.204/0.680 | 0.051/0.170 |

2.4 回收率

分别称取大米、奶粉、茶叶样品 0.2 g (精确至 0.0001 g) 于离心管中, 分别加入砷元素的标准溶液, 按照上述的快速消解-原子吸收光谱法和微波消解-氢化物原子荧光法进行测定。快速消解-原子吸收光谱法的回收率为 83.1%~94.4%, 微波消解-氢化物原子荧光法的回收率为 88.0%~97.4%, 2 种方法的回收率均很好而且非常相近, 说明快速消解-原子吸收光谱法也可以准确可靠的测定食品中砷的含量, 具体结果如表 4 所示。

2.5 标准物质测定结果

称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 标准物质, 按照上述方法和条件进行测定。砷的测定值均在真值的区间范围内, 由此可见, 本研究能较好地测定食品中砷的含量, 见表 5。

3 结论与讨论

本研究主要研究了一种快速消解的前处理, 原子吸收测定食品中砷的方法, 快速消解比常规的微波消解、湿法消解、干法消解的优势在于样品前处理所用时间的时间少, 只需要 60 min; 样品消解时用的硝酸量少, 降低了试

剂空白值,降低了因实验操作引起的污染和干扰;消解样品时所用温度低(120 °C),可以有效降低样品的损失;快速消解不需要赶酸,消解结束直接用水定容至离心管 50 mL 刻

度,降低了实验人员的工作量;该方法前处理简单,检测周期短,且具有较好的灵敏度、准确度,能满足检测需要,可以作为测定食品中砷元素的一种可行的方法。

表4 加标回收率
Table 4 Results of recoveries

| 检验方法 | | 快速消解-原子吸收光谱法 | | | 微波消解-氢化物原子荧光法 | | | |
|------|--------------|--------------|--------------|-------|---------------|--------------|--------------|-------|
| 样品名称 | 样品含量/(mg/kg) | 加标浓度/(mg/kg) | 测定结果/(mg/kg) | 回收率/% | 样品含量/(mg/kg) | 加标浓度/(mg/kg) | 测定结果/(mg/kg) | 回收率/% |
| 大米 | 0.0949 | 0.100 | 0.178 | 83.1 | 0.102 | 0.100 | 0.191 | 89.0 |
| | | 0.200 | 0.266 | 85.6 | | 0.200 | 0.289 | 93.5 |
| | | 0.500 | 0.548 | 90.6 | | 0.500 | 0.568 | 93.2 |
| 奶粉 | 0 | 0.100 | 0.0836 | 83.6 | 0 | 0.100 | 0.894 | 89.4 |
| | | 0.200 | 0.181 | 90.5 | | 0.200 | 0.186 | 93.0 |
| | | 0.500 | 0.472 | 94.4 | | 0.500 | 0.487 | 97.4 |
| 茶叶 | 0.101 | 0.100 | 0.185 | 84.0 | 0.109 | 0.100 | 0.197 | 88.0 |
| | | 0.200 | 0.274 | 86.5 | | 0.200 | 0.288 | 89.5 |
| | | 0.500 | 0.558 | 91.4 | | 0.500 | 0.571 | 92.4 |

表5 标准物质测定结果
Table 5 Detection of reference material

| 标准物质名称 | As 标准值/(mg/kg) | 原吸测定值/(mg/kg) | 原子荧光测定值/(mg/kg) |
|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| GSB-30a 绿茶 | 0.16±0.02 | 0.147 | 0.154 |
| GSB-23a 湖南大米 | 0.12±0.02 | 0.104 | 0.115 |

参考文献

- [1] 廖国礼, 吴超. 资源开发环境重金属污染与控制[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
LIAO GL, WU C. Heavy metal pollution and control in mining environment [M]. Changsha: Central South University Press, 2006.
- [2] YU LI. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China [J]. J Environ Sci, 2006, 18(6): 1124-1134.
- [3] 吴璇, 巫柳彬, 边智勤, 等. 新银盐法、银盐法测定生活饮用水中砷的效果比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, (18): 3496-3497.
WU X, WU LB, BIAN ZQ, *et al.* Comparison of new silver diethyl-dithiocarbamate method and silver diethyl-dithiocarbamate method in determining the arsenic content in drinking water [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, (18): 3496-3497.
- [4] JARUP L. Hazards of heavy metal contamination [J]. British Med Bull, 2003, 68(1): 167-182.
- [5] 陆贻通, 沈国清, 华银锋. 污染环境重金属酶抑制法快速检测技术研究进展[J]. 安全与环境学报, 2005, (2): 68-71.
LU YT, SHEN GQ, HUA YF. Advances on the technique of rapid determination of heavy metals by enzyme inhibition in the contaminated environment [J]. J Saf Environ, 2005, (2): 68-71.
- [6] MOHAMMED AKS, JAYASINGHE SS, CHANDANA EP, *et al.* Arsenic and human health effects: A review [J]. Environ Toxicol Pharm, 2015, 40(3): 828-846.
- [7] GB 5009. 14—2016 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB 5009. 14—2016 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [8] 韦永秀, 李红丽. 砷的原子吸收光谱法及荧光光谱法研究进展[J]. 生物化工, 2019, 5(1): 132-135.
WEI YX, LI HL. Advances in atomic absorption spectrometry and fluorescence spectrometry of arsenic [J]. Biological Chem Eng, 2019, 5(1): 132-135.
- [9] 蔡敏. 原子吸收法测定痕量金属元素[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
CAI M. Determinations of trace metal elements by atomic absorption spectrometry [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [10] 李俊, 赵丽丽, 胡荣, 等. 石墨炉直接进样原子吸收法测定石脑油中的砷含量[J]. 石油化工, 2012, 41(7): 840-843.
LI J, ZHAO LL, HU R, *et al.* Determination of arsenic content in naphtha by atomic absorption spectrometry with direct injection of sample into the graphite furnace [J]. Petrochem Technol, 2012, 41(7): 840-843.
- [11] 卢丽, 刘二龙, 韦晓群, 等. 超级微波消解-直接定容-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中的总砷[J]. 中国油脂, 2016, 41(6): 88-91.
LU L, LIU EL, WEI XQ, *et al.* Determination of total arsenic in edible oil

- by ultrawave digestion-direct metered volume-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *China Oils Fats*, 2016, 41(6): 88-91.
- [12] 丁玉英, 梁克瑞. 石墨炉原子吸收光谱法测定汽油中砷含量[J]. *技术与教育*, 2018, 32(3): 33-36.
DING YY, LIANG KR. Determination of arsenic in gasoline by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Tech Ed*, 2018, 32(3): 33-36.
- [13] 张小铁. 石墨炉原子吸收法测定市售大米中的砷[J]. *山东化工*, 2015, (18): 69-71.
ZHANG XT. Determination of arsenic in saled rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Shandong Chem Ind*, 2015, (18): 69-71.
- [14] 陆颖, 祁正有, 郑慧芳, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收连续测定食品中铅、镉、砷方法研究[J]. *广东化工*, 2017, 44(22): 138-141, 143.
LU Y, QI ZY, ZHENG HF, *et al.* Continuous determination of lead, cadmium and arsenic in food by graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2017, 44(22): 138-141, 143.
- [15] GB/T 27404—2008 实验室质量控制范围 食品理化检测[S].
GB/T 27404—2008 Criterion on quality control of laboratories—Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 王欣)

作者简介



陈亮, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。

E-mail: 670493321@qq.com