

氢化物发生-原子荧光法测定植物油中微量砷初探

傅书林¹, 蓝洁娜²

(1. 佛山市南海区质量技术监督检测所, 广东 佛山 528200) (2. 汕头市澄海区食品公司, 广东 汕头 515000)

摘要: 本方法研究了氢化物—原子荧光光谱法对植物油中微量砷的测定。样品采用四段程序升温灰化减少了砷损失, 使用 2% HCl 作载流, 15 g/L KBH₄ 作还原剂。探讨了酸介质、盐酸浓度、硼氢化钾浓度、灯电流等对测定砷荧光强度的影响以及共存离子的干扰, 确定了仪器的最佳条件。在试验条件下, 本法检出限为 0.04 μg/L, 在 0.0~35.0 μg/L 的范围内线性良好, 相关系数为 0.9998, 样品加标回收率为 85.3%~95.5%, 标准使用液相对偏差为 0.57%~1.20%, 标准物质相对偏差为 4.87%~5.12%。该方法简便、快速、灵敏度高。

关键词: 原子荧光光谱法; 氢化物发生; 植物油; 砷

中图分类号: TS207.5⁺1; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)09-0074-04

Research on HG-AFS Determination of Trace Arsenic in Vegetable Oil

FU Shu-lin¹, LAN Jie-na²

(1. Quality and Technology Supervision of Nanhai Area, Foshan 528200, China)

(2. Chenghai Food Company, Shantou 515000, China)

Abstract: The trace amount of arsenic (As) in vegetable oil was determined by hydride generation atomic fluorescence spectrometry method (HG-AFS). The programmable temperature ashing of samples could avoid the As loss. 2 % HCl and 15 g/L KBH₄ were used as acid medium and reducing agent, respectively. The effects of some factors on the fluorescence intensity of arsenic, such as acid medium, HCl concentration, the amount of KBH₄, the lamp electricity, etc., were investigated and optimized. Within the As content range of 0.0~35.0 μg/L, a linear calibration curve for arsenic was obtained and the correlative coefficient and detection limit were of 0.9998 and 0.04 μg/L, respectively. Besides, the recovery rates, the RSDs of the standard solution and standards were found to be 85.3%~95.5%, 0.57%~1.20% and 4.87%~5.12%, respectively. The method was simple, fast and with high sensitivity, which could be applied to the analysis of trace amounts of arsenic in vegetable oil.

Key words: Atomic fluorescence spectrometry; Hydride generation; Vegetable oil; Arsenic

砷是一种毒性很大的元素, 已查明砷对人的心肌、呼吸、生殖、造血、免疫系统都有不同程度的损伤。砷及含砷的化合物, 被列为食品卫生重点监督的有害元素。植物油是人们日常生活中的必需品, 整个佛山市南海区有食用油大小厂家、土榨食用油门店上百家, 加强食品卫生指标砷的监控具有重要的意义。就植物油砷的测定而言, 样品的消解相当关键, 因为植物油极难消解, 最有效准确的处理方法中当属微波消解^[1,2], 但该仪器价格昂贵, 单次样品处理量有限。砷的测定方法之一银盐法有具体的植物油样品处理方式^[3], 但很繁琐, 其过程很容易造成砷损失, 且此测定方法灵敏度低, 干扰大, 准确度不够。氢化物发生—原子荧光是近年来发展起来的新型光谱分析技术, 在食品领域广泛应用^[4-6], 我们在此基础上提出了植物油中砷的测定方法, 采用四段程序升温灰化样品, 一

收稿日期: 2007-05-17

作者简介: 傅书林 (1965-), 男, 工程师, 硕士, 研究方向食品营养化学

次可批量处理数十个样品, 具有操作简便、快速、干扰少、效率高、灵敏度佳等优点。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

AFS-930 双道原子荧光光度计 (北京吉天仪器有限公司), LD-50G-D 实验室专用纯水机, MP1100B 电子天平, SGM28 人工智能箱式电阻炉 (洛阳西格马仪器公司)。

1.2 主要试剂

盐酸 (GR)、硝酸 (GR)、硫酸 (GR)、高氯酸 (GR)、氢氧化钠 (GR)、硼氢化钾 (AR)、硫脲 (AR); 盐酸 (2%), 氢氧化钠溶液 (2 g/L)。硼氢化钾溶液 (15 g/L), 硫脲 (5%) 临用前配; 砷标准原液 (1000 g/mL) (国家标物中心), 砷标准应用液 (100 μg/mL); 茶叶 GBW07605 (地矿部物化所), GBW08501 (中科院环化所)。

1.3 样品前处理

精确称取 1.50 g 样品于 50 mL 坩埚中, 加入 1.50 g 硝酸镁, 称取 1.00 g 氧化镁均匀覆盖样品以促进样品灰化及防止砷的升华损失, 盖好坩埚, 放入智能箱式电阻炉中, 采用四段程序升温灰化, 10 min 升到 180 °C 保持 0.5 h、10 min 升到 280 °C 保持 0.5 h、10 min 升到 360 °C 保持 1 h、20 min 升到 550 °C 保持 5 h, 灰化完毕温度降低后取出放冷。小心加入 (1+1) 盐酸 10 mL 以中和氧化镁并溶解灰分, 转入 25 mL 比色管中, 加入 2.5 mL 5% 硫脲, 用 2% 的盐酸定容至刻度, 摇匀备用。放置 30 min 后测定, 同时作试剂空白。

1.4 标准系列的配制

吸取砷标准应用液 (100 $\mu\text{g/mL}$) 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL 于 25 mL 比色管中, 加入 2.5 mL 5% 的硫脲, 用 2% 的盐酸定容至刻度, 摇匀, 配制成含砷为 4.0 $\mu\text{g/mL}$ 、8.0 $\mu\text{g/mL}$ 、12.0 $\mu\text{g/mL}$ 、16.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、24.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。

1.5 仪器分析条件

灯电流 60 mA, 光电倍增管负高压 270 V, 原子化器高度 8 mm, 载气流量 400 mL/min, 屏蔽气流量 90 mL/min, 读数时间 7 s, 延迟时间 1.5 s, 读数方式为峰面积, 测量方法为标准曲线测量。

1.6 样品测定

灯电流、光电倍增管负高压、原子化器高度、载气流量、屏蔽气流量、酸介质、盐酸浓度与荧光强度关系均进行 5 次测定取其平均值, 采用氢氧化钠 (2 g/L) 配制硼氢化钾。

1.7 将仪器设置在最佳状态, 待仪器稳定 30 min 后, 按设定好的仪器工作条件, 先测定标准曲线, 然后转入样品空白及样品溶液的测定。

2 结果与讨论

2.1 灰化条件的选择

样品在高温灰化时砷容易损失, 加入硝酸镁和氧化镁可以促进灰化, 缩短灰化时间, 同时对在高温灰化时可能升华的砷能被覆盖在样品表面的氧化镁固定下来而减少损失。灰化采用程序升温, 可以避免升温太快油烟大、油脂溢出而造成损失。实验证明: 采用四段程序升温灰化, 10 min 升到 180 °C 保持 0.5 h、10 min 升到 280 °C 保持 0.5 h、10 min 升到 360 °C 保持 1 h、20 min 升到 550 °C 保持 5 h, 样品缓和碳化再高温灰化, 灰化完全损失小。

2.2 仪器条件的选择

2.2.1 灯电流、负高压的选择: 对同一样液进行测定,

荧光强度随灯电流或负高压的增大而增强, 见图 1 和图 2。

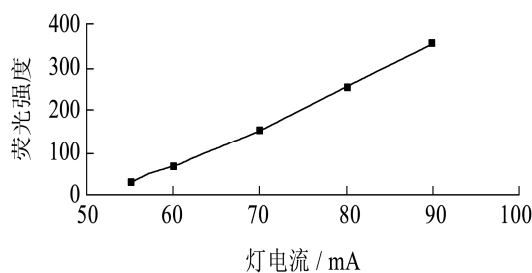


图1 灯电流-荧光强度曲线

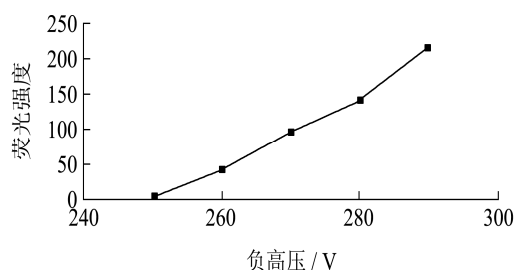


图2 光电倍增管负高压-荧光强度曲线

灯电流过大会降低灯的使用寿命, 光电倍增管的负高压增加时, 信号及噪声水平同时提高, 当满足要求时, 宜选用较低的灯电流和光电倍增管负高压。选择砷的灯电流 60 mA、负高压 270 V 可以得到较好的线性关系, 灵敏度, 且背景值低。

2.2.2 原子化器的高度

原子化器的高度与样品的原子化率有关。

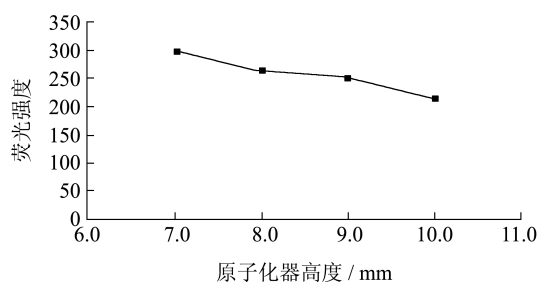


图3 原子化器高度-荧光强度曲线

从图 3 可知, 荧光强度随原子化器高度的增加而降低。本文采用原子化器的高度为 8 mm, 荧光强度稳定、背景值低。

2.2.3 载气、屏蔽气流量的选择

硼氢化钾反应产生的新生态氢与样品反应后生成的砷化氢是由载气运送至原子化器的, 载气流量与荧光强度有一定的关系, 而屏蔽气可以防止周围大气的渗入, 以保证测定时荧光值的稳定。见图 4、图 5。

从图 4、图 5 可知, 载气流量在 300~500 mL/min、屏蔽气流量在 900~1000 mL/min 时, 荧光强度处于较高的稳定平台。测定中选择载气流量为 400 mL/min,

屏蔽气流量为 900 mL/min 可以得到稳定的荧光值。

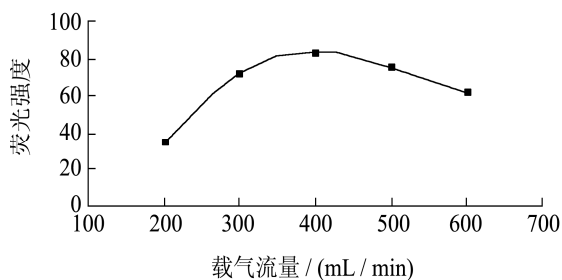


图4 载气流量-荧光强度曲线

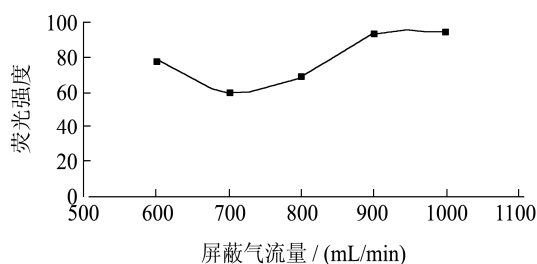


图5 屏蔽气流量-荧光强度曲线

2.3 硼氢化钾浓度的选择

对同一样液进行测试, 硼氢化钾浓度的改变对荧光强度有很大的影响。见图6。

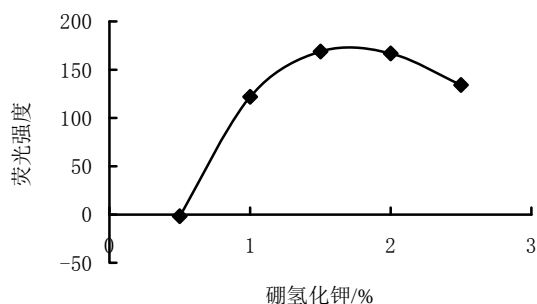


图6 硼氢化钾浓度-荧光强度曲线

当硼氢化钾浓度 < 5 g/L 时, 没有荧光信号; 在 5~10 g/L 时, 荧光强度随硼氢化钾浓度增加而显著增大; 在 15~20 g/L 时, 荧光强度处于最高的稳定平台; 超过 20 g/L 时荧光强度下降, 因为生成的气量太大将氢化物稀释。本文选择硼氢化钾浓度为 15 g/L。

2.4 酸介质与酸度的选择

样品和载流要求具有一定的酸度, 通过对盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸作为反应介质时进行比较, 发现盐酸介质的灵敏度较高, 见图7。本文选择盐酸作为反应介质。分别用不同浓度的盐酸作为载液, 对同一样液进行了测定, 实验发现: 在 2%~20% 的盐酸介质范围时, 荧光强度处于稳定状态, 见图8。为使断续流路中酸度尽量低以避免流路长时间遭受腐蚀, 本文选择 2% 盐酸介质。

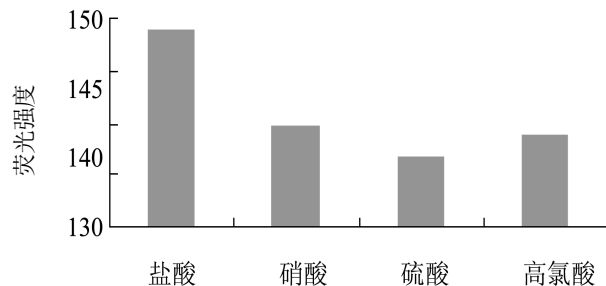


图7 酸介质-荧光强度柱形

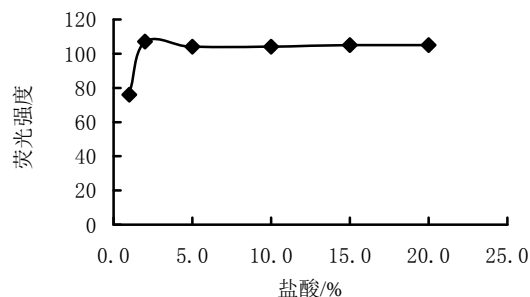


图8 盐酸浓度-荧光强度曲线

2.5 预还原剂的影响

由于样品消解后大部分的砷均以高价态形式存在, 直接用硼氢化钾还原不完全, 结果偏低。因此须加入还原剂将高价砷还原为低价砷才能使反应完全。硼氢化钾的水溶液不太稳定, 浓度越低越不稳定, 须加入适量的氢氧化钠以提高其稳定性, 实验表明: 选择氢氧化钠 (2 g/L) 作为硼氢化钾的介质是合适的。预还原剂将高价砷还原为三价砷需要一定的反应时间, 加入硫脲 (50 g/L) 后放置 30 min 以上荧光强度趋于稳定。

2.6 共存离子的干扰

对在酸性还原条件下能生成共价氢化物的元素和食品中经常存在的元素进行干扰实验, 在砷标准溶液 (20.0 $\mu\text{g/mL}$) 加入不同量的干扰元素进行测定, 以测定值的相对偏差在 10 % 以内的最大共存离子的相对倍数判断, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 为 500 倍, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 为 400 倍, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Se^{2+} 、 Sn^{2+} 为 50 倍。由此可知食品中所含的共存离子对测砷基本无干扰。

2.7 线性范围及检出限

本方法在 0.0~35.0 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9998。在本实验条件下, 对空白液连续进行 22 次荧光强度的测定, 其检出限按 $\text{DL}=3\text{SD}/\text{K}$ 计算, 本方法的最低检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$, 以 1.50 g 样品消解灰化后定容 25 mL, 样品最低检出限为 0.70 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.8 精密度试验

分别对不同浓度的砷标准使用液各进行 8 次测定,其相对偏差分别为 1.20%、0.57%、0.71%,结果见表 1。

表 1 方法精密度

标液浓度 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定值 $\bar{x} \pm s$ /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测量次数 /n	RSD /%
8	8.67 \pm 0.10	8	1.20
12	12.21 \pm 0.07	8	0.57
20	19.80 \pm 0.14	8	0.71

2.9 准确度试验

同一植物油样品分成三组,分别添加不同浓度的砷标准溶液,采用本法测定样品的加标回收率,结果见表 2,回收率分别为 85.3%、92.6%、95.5%。

表 2 加标回收率

标准加入量 /($\mu\text{g}/\text{g}$)	本底值 /($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定值 /($\mu\text{g}/\text{g}$)	测量次数 /n	平均回收率 /%
0.05	0.021	0.060	5	85.3
0.10	0.021	0.112	5	92.6
0.20	0.021	0.211	5	95.5

2.10 标准参考物质分析

用本法对标准物质的砷含量进行测定,测定值与标准值吻合,其相对偏差分别为 5.12%、4.87%,结果见表 3。

表 3 标准参考物质分析结果

标准参考物质	标准值 /($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定值 /($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定次数 n	RSD /%
茶叶 GBW07605	0.28 \pm 0.03	0.257	5	5.12
桃叶 GBW08501	0.34 \pm 0.06	0.309	5	4.87

3 小结

本法采用四段程序升温灰化样品、HG-AFS 测定砷含量,方法简便快捷,灵敏度高,检出限低,适合大批量植物油砷的测定。

参考文献

- [1] GB/T5009.11-2003,食品中总砷及无机砷的测定方法[S]
- [2] 许刚.微波消解技术在植物中测定微量元素的研究[J].中国卫生检验杂志,1999,9(04):250
- [3] 谢连宏.微波消解氢化物原子吸收法测定食品中的总砷[J].中国卫生检验杂志,1999,9(06):428-429
- [4] 俞华.微波灰化-原子荧光光谱法测定植物油中的砷[J].分析科学学报,2003,19(06):552-554
- [5] 江志刚.氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[J].分析测试学报,1999,18(1):58-60
- [6] 易国庆.氢化物发生-原子荧光光度法测定方便面中微量砷[J].理化检验-化学分册,2002,38(3):145-147

(上接第 73 页)

为何物,宜用化学分析法或仪器分析法。在鉴别蜂蜜掺假时,这些方法有时需要并用。但物理鉴别法简便易行,设备限制条件少,应作为蜂蜜掺假的先行鉴别法。随着测试仪器的不断发展和研究的不断深化,物理法将成为独立的鉴别手段。

以上实验中,掺假蜂蜜配制方法的选用和配制物的种类及是否复配等,都会对结果有影响。市场假蜂蜜制造手段花样繁多,难以一一配制和鉴别,本文通过物理方法仅就常见掺假蜂蜜提供一种鉴别思路与手段。

参考文献

- [1] 王桂楨.蜂蜜掺假鉴别方法[J].中国养蜂,2002,(4):23-28
- [2] 梁宝爱.真假蜂蜜鉴别方法[J].山西食品工业,1998,(1): 65-

72

- [3] Kokini J.L. The Physical Basis of Liquid Food Texture and Texture-Taste Interaction[J].J.of Food Engineering,1987(6): 51-81
- [4] 鲁亚芳,董怡为.蜂蜜品质的流变学检测法探讨[J].食品科学,1993.12(168):127-132
- [5] 唐继国,武玉斌,王淑兰.槐花蜂蜜的流变性能[J].青岛化工学院学报,1994(4):75-82
- [6] 李崇善,彪清湖,张国权.蜂蜜的质量鉴别及掺假检验[J].甘肃科技纵横,2002,(5):89-94
- [7] 朱盛山.蜂蜜中掺氮肥的检测.中国中药杂志,1988,(11):42-49
- [8] 卢太白.蜂蜜品质检测与掺假鉴别[J].陕西农业科学, 2006, (2):241-249