

氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷

江志刚

(青岛卫生检疫局进口食品监督检验中心 青岛 266001)

摘 要 研究了氢化物-原子荧光法测定粮食中砷的适宜条件, 试验了酸介质和还原剂的用量对测定砷的影响, 选择了仪器的最佳工作条件及氢化物发生条件, 试验了生成氢化物元素及粮食中常见元素对测定的干扰情况。在测定条件下, 砷的线性范围为 0~80 g/L, 检出限为 0.3 g/L。用该法测定了标准物质小麦粉及大米, 结果与推荐值吻合。方法快速、准确, 应用于进口粮食中砷的检测, 获得满意结果。

关键词 氢化物, 原子荧光, 测定, 粮食, 砷

砷是进口粮食的重点检测项目。目前, 粮食中砷的测定方法主要有 DDC-Ag 比色法和砷斑法^[1], 前者有较高的灵敏度, 但操作手续繁琐, 所用试剂要纯化, 后者只是半定量方法。氢化物-原子荧光法具有灵敏度高、干扰少、操作简便等优点, 近年来, 在环境^[2]、地质^[3] 领域得到广泛应用, 但测定粮食中的砷鲜见报道。本文研究了氢化物-原子荧光法测定粮食中砷的最佳仪器条件及氢化物发生条件, 研究了介质及还原剂用量的影响, 并对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 等离子的干扰情况进行了试验。对国家一级标准物质小麦粉、大米分别进行了 8 次测定, 相对标准偏差为 3.4%、4.8%, 检出限为 0.3 g/L。方法简便、快速, 应用于大批进口小麦的检测, 获得满意结果。

1 实验部分

1.1 仪 器

XGY-1011A 型原子荧光分析仪(地矿部物化探所); 砷高强度空心阴极灯(河北衡水宁强光源厂)。

1.2 主要试剂

砷标准储备液: 称取 0.1320 g 预先在 105℃ 烘 2 h 的高纯 As_2O_3 置于 100 mL 烧杯中, 溶于 8 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液中, 用 9 mol/L H_2SO_4 中和至微酸性, 移入 100 mL 容量瓶中, 加 10 mL 浓盐酸, 用二次蒸馏水稀释至刻度。此溶液砷的质量浓度为 1.000 g/L。吸取标准储备液逐级稀释成 0.25 mg/L 的工作液, 介质为 = 10% 的盐酸。

混合还原掩蔽剂: 称取 10 g 硫脲及 10 g 抗坏血酸于 200 mL 烧杯中, 溶于 100 mL 水, 即为 100 g/L 硫脲-100 g/L 抗坏血酸混合水溶液。

10 g/L KBH_4 水溶液: 称取 10 g KBH_4 (AR) 溶于 200 mL 0.2 mol/L KOH 水溶液中, 用水稀释至 1 L。

混合酸: $V(\text{HNO}_3):V(\text{HClO}_4) = 4:1$ (所用酸皆为优级纯)。

1.3 仪器工作条件

灯电流 60 mA; 辅助灯电流 30 mA; 负高压 -320 mV; 氩气流量 800 mL/min; 原子化器高度 8 mm; 原子化器炉温 200℃; KBH_4 加液时间 6 s; 积分时间 15 s。

1.4 测定方法

1.4.1 标准曲线的绘制 移取 0.25 mg/L 的标准溶液 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 于一系列 25 mL 容量瓶中, 用 10% HCl 补足至 10 mL, 加 6 mL 混合还原掩蔽剂, 3 mL HCl ($\rho = 50\%$), 用水稀释至刻度, 摇匀, 相当于含 As 0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0 g/L, 放置 20 min, 用定量加液器吸取 2 mL, 注入仪器的氢化物发生器内, 按仪器条件测定之。

1.4.2 样品溶液的制备 取一定量进口小麦, 用自来水初洗后, 再用蒸馏水冲洗 3 次, 将洗净的粮食样品在

收稿日期: 1998-02-16 江志刚, 男, 40 岁, 高级工程师

60 烘干 6 h, 冷却, 在研钵中磨细并过 6[#] 筛, 备用。

分别称取制备的小麦样及标准物质小麦粉(GBW 08503)、大米(GBW 08502)各 2.00 g 于 100 mL 三角瓶中, 加 20 mL 混酸浸泡过夜, 在电热板上低温消解至 HClO₄ 冒烟。取下, 稍冷, 加少许水。继续蒸至消解液约 2 mL 取下, 转移至 50 mL 容量瓶中, 同时做空白。

分取 10 mL 制备液于 25 mL 容量瓶中, 加 6 mL 混合还原掩蔽剂, 以下测定同标准系列。

2 结果与讨论

2.1 介质的选择及其酸度的影响

由于消解样品时采用 HNO₃、HClO₄ 为溶剂, 本文试验了 HCl、HNO₃、HClO₄ 介质对测定结果的影响, 试验表明, HCl 介质的灵敏度最高, 并且在 5% ~ 20% HCl 介质中, 测定 20 g/L As, 荧光强度稳定。本文选择 10% HCl 介质, 在此条件下 HNO₃、HClO₄ 允许的最大量为 4%。

2.2 仪器工作条件的选择

采用高强度空心阴极灯, 试验了主电流 10~ 100 mA, 辅助电流 10~ 50 mA 范围内荧光强度的变化。试验表明, 当辅助电流 30 mA 时, 荧光强度随主电流的增加而增加, 基本上没有发生发射谱线的自蚀现象^[4]。考虑到灯电流太大会减少空心阴极灯的使用寿命, 故本实验选择主电流 60 mA, 辅助电流 30 mA。

在选定的仪器工作条件下, 在 500~ 1200 mL/min 范围内改变载气(Ar)流量, 测定相应的荧光强度。结果表明, 载气流量在 700~ 1000 mL/min 时荧光强度趋于稳定, 当载气流量再增大时, 信号反而下降, 可能是由于较大的载气流冲淡了火焰中原子蒸汽并使其在光路上停留时间较短的缘故。本文选择 800 mL/min。

在选定的仪器工作条件下, 改变原子化器炉温度, 测定相应的荧光信号, 结果如图 1 所示。本文选用 200 的炉温可获得较高的灵敏度。

2.3 KBH₄ 溶液含量的影响

选择加液时间为 6 s, 试验了 KBH₄ 溶液在 2.5~ 20 g/L 内变化对荧光强度的影响, 结果如图 2 所示。试验表明, 开始时, 随着 KBH₄ 含量的增加, 荧光强度亦逐渐增加, 当大于 12.5 g/L 时, 由于反应生成的氢气量太大, 荧光强度反而减弱, 重现性变差。本文选择 10 g/L KBH₄。

2.4 还原掩蔽剂用量的影响

由于消解后的样品中 As 以高价态存在, 直接用 KBH₄ 还原不完全, 容易造成结果偏低, 本文试验了硫脲及硫脲- 抗坏血酸作为预还原剂的效果。结果表明硫脲- 抗坏血酸混合还原剂的效果更佳。硫脲还对 Cu²⁺、Co³⁺、Ni²⁺ 等离子有掩蔽作用。在测定条件下, 加入 100 g/L 硫脲- 100 g/L 抗坏血酸混合还原掩蔽剂大于 4 mL 时, As 的荧光强度趋于稳定, 本文选择用量为 6 mL。

2.5 共存元素的干扰

关于氢化物- 原子荧光的干扰情况, 已有较详细的评述^[5]。本文对粮食中常见元素及部分形成氢化物元素进行了干扰试验。结果表明, 这些元素在下列倍数不干扰 20 g/L As 的测定: 5 000 倍的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺, 2 000 倍的 Fe³⁺、Zn²⁺, 1 000 倍的 Cu²⁺、Co³⁺、Ni²⁺, 200 倍的 Pb²⁺, 100 倍的 Bi³⁺, 20 倍的 Sb³⁺、Hg²⁺。粮食中所含元素对 As 的倍数小于以上所列倍数, 因此, 样品消解后直接测定不会造成干扰。

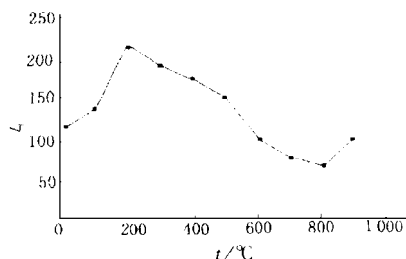


图 1 原子化器温度对荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of atomizer temperature on I_f

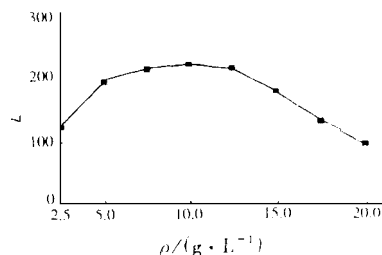


图 2 硼氢化钾用量对荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of amount of KBH₄ on I_f

2.6 线性范围及检出限

以试剂空白及 As 标准溶液连续进行 12 次交替测定, 根据公式 $D_L = (G/\bar{X}) 3S$ 计算出该方法的检出限为 0.3 g/L, 线性范围 0~ 80 g/L。

2.7 样品分析结果

用本法对粮食标准物质及进口小麦进行了测定, 结果列于表 1

表 1 As 的分析结果
Table 1 Analytical results of As in corn samples

Sample	Standard value	Found			Average	RSD
	$w / 10^{-6}$	$w / 10^{-6}$			$\bar{w} / 10^{-6}$	
Wheat flour (小麦粉) (GBW08503)	S	0.21	0.22	0.21	F 0.22	s 3.4
	0.22	0.22	0.23	0.22		
Rice flour (大米粉) (GBW08502)	0.051	0.050	0.054	0.051	0.052	4.8
		0.052	0.047	0.055		
Imported wheat (进口小麦)		0.093	0.088	0.097	0.091	5.2
		0.090	0.095	0.085		

参 考 文 献

1 王淑淳主编 食品卫生检验技术手册. 北京: 化学工业出版社, 1994. 161~ 167
2 陈 力, 周梅娟, 唐尚明. 土壤中砷的原子荧光法测定. 上海环境科学, 1992, 11(5): 22
3 刘昌岭, 江志刚, 姜彤彰. 氢化物- 原子荧光法测定大洋沉积物中的砷. 岩矿测试, 1997, 16(1): 37
4 张锦茂, 陈 浩, 张 勤. 用于氢化物原子荧光光谱中特种空心阴极灯某些性能的研究. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(4): 8
5 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(2): 68

Determination of Trace Arsenic in Corn by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

Jiang Zhigang

(Import Food Hygiene Supervision and Inspection Center, Qingdao Health and Quarantine Bureau, Qingdao 266001)

Abstract A method is reported for the determination of trace arsenic in corn by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. The effect of the medium amounts of acid, and reducing agent on the determination of As were investigated. The operating condition of the instrument and hydride generation were optimized. The interference from elements forming hydride compound and coexistent elements in corn were studied, too. In the given conditions, the linear range of determination is 0~ 80 g/L, while detection limit is 0.3 g/L. As in the standard wheat flour (GBW 08503) and rice(GBW 08502) were determined by this method in agreement with certified values. The method is simple and rapid, and it has been applied to the determination of As in imported corn with satisfactory results.

Keywords Hydride, Atomic fluorescence spectrometry, Detection, Corn, As