

氢化物发生—原子荧光法测定大豆色拉油中的痕量砷^{*}

陈国友

(黑龙江省农业科学院谷物品质研究中心 哈尔滨 150086)

摘要 研究利用干灰化法消解大豆色拉油,用氢化物发生—原子荧光法测定其中的痕量砷,对消化方法、样液介质及酸度、还原剂(KBH_4)浓度、干扰离子、还原掩蔽剂等影响因素进行了探讨,得出试验的最佳条件。试验结果准确,灵敏度高,重现性好,方法简便、快速,适合于植物油中痕量砷的测定,方法的回收率在86.9%~98.0%之间;线性范围为0~200 ng/ml;检出限为0.19 ng/ml。

关键词 干灰化法;氢化物发生;原子荧光法;砷;色拉油

中图分类号 S 565.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2003)01-0069-04

0 前言

随着人们生活水平的提高,大豆色拉油已成为人们日常生活中不可缺少的食品,但人们却很少了解其中含有的有害物质—砷。砷及其化合物具有较高的生物毒性,是涉及产品质量数的限量指标。以往测砷的方法有:银盐法、砷斑法、石墨炉原子吸收法、氢化物发生原子吸收法等,不是存在着操作复杂,灵敏度低,就是存在着干扰性强等缺点,而氢化物发生—原子荧光法测定痕量砷,灵敏度高,准确简便,曲线线性范围宽,最低检出限达到0.19 ng/ml。用氢化物发生—原子荧光法测定植物油中砷很少有人报导。通过回收率试验及标准物质验证,该法结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AFS—2202型双道原子荧光分光光度计(北京海光仪器公司)

砷高性能空心阴极灯(北京海光仪器公司)

砷标准储备液:(1.0 mg/ml)(国家钢铁材料测试中心)

砷标准工作液:(0.1 $\mu\text{g/ml}$)用5.0%硫酸将1.0 mg/ml的砷标液逐级稀释至0.1 $\mu\text{g/ml}$

硼氢化钾溶液:(1.5%)称取3.00 g硼氢化钾(KBH_4)溶于200 ml 0.5%的氢氧化钾(KOH)溶液中,摇匀。临用前现配。

硫脲—抗坏血酸混合液:(5.0%+5.0%)分别称取10.00 g硫脲与10.00 g抗坏血酸各溶于100 ml水中,等体积混匀,临用前现配。

硝酸镁

氧化镁

盐酸溶液:(1+1)

试验所有用水为超纯水,所用试剂为分析纯以上试剂。

1.2 仪器工作条件

光电倍增管负高压330V;原子化器温度200℃;原子化器高度9 mm;灯电流50 mA;载气流量500 ml/min;屏蔽气流量900 ml/min;读数时间10 S;延迟时间1 S;测量方式为标准曲线法;读数方法为峰面积;硼氢化钾加液时间6 S;进样体积0.5 ml。

1.3 测定方法

1.3.1 样品溶液制备

针对特殊样品—大豆色拉油,由于脂肪含量高,难以消解,必加入助灰化剂,采用干灰化法处

* 收稿日期:2002-02-23

作者简介:陈国友(1970—),男,硕士,从事谷物分析工作。

理。称取 5.00g 色拉油,置于 50ml 瓷坩埚中,加入 10.00g 硝酸镁,再在上面仔细覆盖 1.00g 氧化镁全部盖住样品干渣,将坩埚置于电热板上低温加热至刚刚冒烟,立即将坩埚取下,以防内容物剧沸溢出,待烟消失后,再加热至冒烟,取下,反复几次,直至内容物炭化完全,将坩埚移至马弗炉内,加热升温至 500℃,灼烧到灰化完全,降温后取出,加 5ml 水润湿灰分,再慢慢加入 10ml 盐酸溶液(1+1)溶解残渣,将溶液转移到 50ml 容量瓶中,用少量水洗涤坩埚 2 次,并入容量瓶,向容量瓶中加入 2.5ml 硫酸,2ml 硫脲-抗坏血酸混合液,用水稀释至刻度,摇匀,静止放置 30min 后上机测定。同时,做试剂空白试验。

1.3.2 标准曲线的绘制及样品的测定

依次准确吸取砷标准工作液 0, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, 10.00ml 于 50ml 容量瓶中,用 5%硫酸分别稀释至约 30ml,各加入 5.0ml 硫脲-抗坏血酸混合液,再加入 5%硫酸至刻度,摇匀,标准系列浓度各自为 0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00ng/ml,与

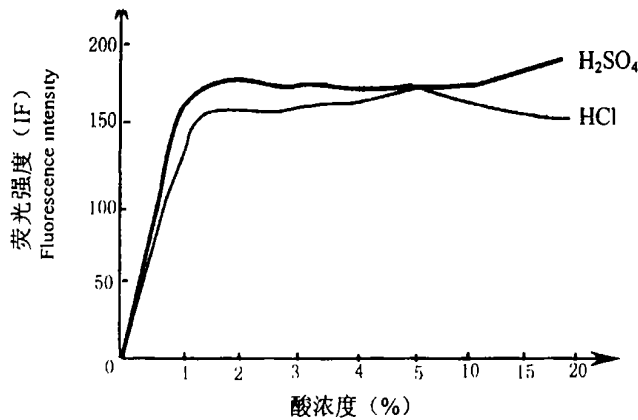


图 1 不同种酸与酸度条件下的荧光强度的变化
Fig. 1 Effect of acid concentration on the fluorescence intensity

为介质。

2.2 还原剂(KHB₄)浓度对试验的影响

在同一工作条件下,用不同浓度的硼氢化钾(KHB₄)溶液测定同一样品溶液,结果如下图,不同浓度的还原剂对试验荧光强度存在着一定程度的影响,浓度低,还原能力弱,灵敏度差,随着浓度的增大,荧光强度有所增加,但增加到一定浓度时,荧光值反而下降,原因是反应生成大量氢气,产生了稀释作用及液相干扰,使灵敏度降低,本法采用 1.5%的硼氢化钾溶液作还原剂。

2.3 样品不同种预灰化温度对测定结果的影响

样品一同静止 30min 后上机,先以 0 管进样,待仪器稳定后,依次测量标准系列,之后测量样品,结果打印输出。

2 结果与讨论

2.1 样液介质及酸度选择

为了中和加入及生成的氧化镁(MgO),样品消解后必加入一定量(根据 MgO 的总量来折算)的酸。之后,再加入过量的酸来调节介质的酸度。介质分别选用盐酸和硫酸进行试验,试验酸度在 0~20%范围内对同一样品荧光强度的变化,试验发现盐酸的酸度在 3%~15%范围内,荧光强度较稳定,灵敏度也较高,本试验可选用 5%的盐酸酸度作介质;而硫酸的酸度在 2%~10%范围内,样品的荧光强度更为稳定,灵敏度更是理想,当两种酸介质的酸度在 5%左右时,样品的荧光强度基本一致。但硫酸的酸度在较宽的范围内对样品的荧光强度影响不大,因此,本试验选择了 5%的硫酸作

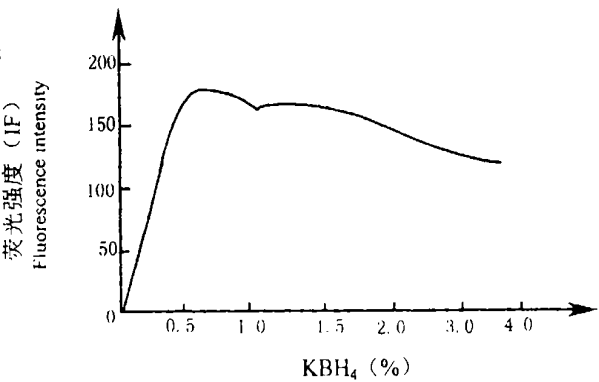


图 2 不同浓度的硼氢化钾(KHB₄)对荧光强度的影响
Fig. 2 Effect of KHB₄ concentration on the fluorescence intensity

通过调解电热板的不同种温度,对样品进行间歇加热消化样品,测定不同消化温度下同一样品消解液的荧光强度。结果如下表,发现消解温度太低,

表 1 不同种预灰化温度下同一样品测定的荧光强度值
Table 1 Effect of pre-ashing temperature on the fluorescence intensity

预灰化温度 Pre-ashing temperature	< 200℃	220℃~260℃	> 280℃
荧光强度 Fluorescence intensity	109.47	118.27	94.76
	113.42	120.32	94.97
	113.96	120.71	95.11

消化时间过长, 样品的荧光值偏低; 消化温度过高, 内容物沸腾剧烈, 浓烟容易带走要测定的砷, 而使其挥发损失, 造成测定结果偏低, 本法选择了预灰化消解温度为 220℃~260℃。

2.4 还原掩蔽剂(硫脲—抗坏血酸混合液)对试验的影响

本法针对同一已知样品消解后是否加还原掩蔽剂进行试验, 结果如下表, 发现不加还原掩蔽剂的样品测定结果不但偏低, 而且试验的重现性也很差, 相反, 加有还原掩蔽剂的同一样品测定结果准确, 重现性好, 灵敏度高。原因是它既能完全还原了高价态的砷, 又能掩蔽了部分干扰离子的影响。

表2 还原掩蔽剂存在与否对荧光强度的影响

Table 2 Effect reducing interference matter on the fluorescence intensity

还原掩蔽剂 Matter	荧光强度 Fluorescence intensity		
不加 Not add	77.18	84.32	67.71
加入 Add	118.35	119.93	117.71

2.5 共存离子的干扰试验

由于本试验采用干灰化法处理样品, 消解前加

表3 标准工作曲线、相关系数及检出限

Table 3 Standard curve and correlation coefficient and detection limit

标液浓度 Standard concentration	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
荧光强度 Fluorescence intensity	32.75	23.34	48.69	101.36	203.06	408.28
标准曲线 Standard curve	$I_f = 20.24027 \cdot C + 2.599981$					
相关系数 Correlation coefficient	$r = 0.9998$		检出限 Detection limit	$D.L = 0.19 \mu\text{g/L}$		

2.7 样品、标准物质的测定及回收率试验

利用本试验前处理方法对四种大豆色拉油及国

入大量的硝酸镁及氧化镁, 引入了更多的 Mg^{2+} , 则对 Mg^{2+} 进行了干扰试验, 试验结果表明: 适量 Mg^{2+} 存在对样品测定结果影响并不显著(改变小于10%), 通过样品成分分析及以往相关资料报导, 以下倍数的共存离子对 10ng/ml 砷的测定不产生干扰: 2000 倍的 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} ; 1000 倍的 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} ; 500 倍的 Cu^{2+} 、 Co^{3+} ; 200 倍的 Pb^{2+} ; 100 倍的 Sn^{2+} ; 20 倍的 Sb^{3+} , 色拉油中所含各元素对砷的倍数远小于以上所述的倍数, 并且样品消解后加入了硫脲—抗坏血酸混合液, 使离子干扰大大降低, 所以, 本试验方法不会给色拉油的样品测定造成离子干扰。

2.6 标准曲线的线性范围及检出限

在统计测量方法中, 用试剂空白溶液连续进行 11 次测定, 计算标准偏差(SD), 接着测量标准系列, 得到一工作曲线及相关系数(r), 以三倍的标准偏差除以工作曲线的斜率求得该法的检出限(D.L)为 $0.19 \mu\text{g/L}$ 。又对方法的线性范围进行了试验, 砷的线性范围为 0—200ng/ml。

家标准物质大米粉(GBW08502)的砷含量进行了测定, 并向另四份大豆色拉油与另一份大米粉中添加

表4 样品、标准物质测定结果及回收率试验

Table 4 Result of sample and standard matter and recovery

样品名称 Sample	测定值 mg/kg Result	标准值 mg/kg Standard result	加标量 mg/kg Addition	加标测得值 mg/kg Result	回收率 % Recovery
普通大豆	0.08317	—	0.050	0.12988	93.4
色拉油 a	0.08144	—	0.050	0.12491	86.9
普通大豆	0.07056	—	0.050	0.11827	95.5
色拉油 b	0.06750	—	0.050	0.11530	95.6
绿色食品	0.06392	—	0.050	0.11221	96.6
色拉油 c	0.06269	—	0.050	0.11167	98.0
绿色食品	0.05664	—	0.050	0.10448	95.7
色拉油 d	0.05559	—	0.050	0.10242	93.7
大米粉	0.05001	0.051±0.005	0.050	0.09802	96.0
(GBW08502)	0.04838	0.051±0.005	0.050	0.09670	96.7

标准工作液,利用同样处理方法进行回收率试验,测定及计算结果如下表所示。

结果表明该方法对痕量砷的测定结果准确、可靠。本实验室大量分析试验也可验证。

4 结论

4.1 采用干灰化法消解大豆色拉油,测定其中痕量砷,解决了特殊、难以消解的样品的前处理问题,使试验更安全,也减少了对环境的污染。

4.2 干灰化法消解—氢化物发生—原子荧光法测定大豆色拉油中的砷,操作简便、快捷、方法准确,适合批量样品的分析。

参 考 文 献

- 1 唐春莲.“自动回流消化仪”消化—AFS法测定油中的砷[J].光谱实验室,1998,3:85-87.
- 2 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,1999,1:58-60.
- 3 谢美琪,崔昆燕,张卫红,等.中成药中微量砷和汞的微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法测定[J].分析测试学报,2001,2:47-49.
- 4 陈新焕,袁智能,黄志强,等.氢化物发生—原子荧光光谱法测定罐关食品中微量砷[J].理化检验—化学分册,2002,3:139-140.
- 5 牛森,周艳明,张丽华.现代农业分析化学—仪器分析化学[M].长春:吉林科学技术出版社,1995,58-67.

HG—AFS DETERMINATION OF MICRO AMOUNTS ARSENIC IN SOY SALAD OIL

Chen Guoyou

(Cereal Quality Research Center Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

Abstract Using dry ashing to digestion soy salad oil in this paper and determination micro amounts arsenic by HG—AFS were studied, the method of digestion, medium and acid concentration, the concentration of reducing agent (KBH_4), interferences elements, reducing shelter were investigated, and the best experiment condition was obtained. This method proved to be accurate, high sensitivity, repeatable, simple, rapid, and it is suitable for the analysis in oil, under the conditions proposed, there is a linear relationship in the range of 0—200ng/ml, and its detection limit is found to be 0.19ng/ml and its recovery is between 86.9%—98.0%.

Key words Dry ashing; Hydride generation; Atomic fluorescence spectrometry; Arsenic; Salad oil