

氢化物原子荧光光度法测定大米中的总砷含量

Determination of Total Arsenic in Rice by Hydride Atomic Fluorescence Spectrophotometry

韦永先, 韦 敢, 覃 智

WEI Yong-xian, WEI Gan, QIN Zhi

(河池市产品质量监督检验所, 广西河池 547000)

(Hechi Products Quality Supervision and Inspection Institute, Hechi, Guangxi, 547000, China)

摘要:以强氧化剂硝酸+高氯酸(4:1)湿法消解样品,使用氢化物原子荧光光度法测定大米中的总砷含量,并对仪器的工作条件进行了优化。结果砷浓度 $0\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准曲线的线性方程为 $I_f = 361.037C + 30.859$,相关系数0.9999,精密度0.8%,检出限 $0.0058\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,回收率为95.0%~110.0%。该方法操作简便快速,精密、准确度、灵敏度均能满足分析要求。

关键词:砷 大米 原子荧光光度法

中图法分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2011)04-0361-03

Abstract:By wet digestion samples with strong oxidizer nitrate and perchlorate (4:1), the total arsenic in rice was determined by hydride atomic fluorescence spectrophotometry, and the instrument conditions were optimized. The linear equation of arsenic standard curve within the concentration of $0\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ was $I_f = 361.037C + 30.859$. The correlation coefficient was 0.9999, the accuracy was 0.8%, the detection limit was $0.0058\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the recovery was 95.0%~110.0%. The method is simple and convenient, and its precision, accuracy, sensitivity can meet the analytical requirements.

Key words:arsenic, rice, atomic fluorescence spectrophotometry

大米中会含有微量的砷。砷及砷化合物具有较高的毒性^[1]。人们长期食用含砷超标的大米会引起中毒,因此砷是大米严格控制的卫生指标之一。氢化物原子荧光光度法^[2]测定砷是目前最常用的检验方法。氢化物原子荧光光度法的样品处理大多都采用硝酸和硫酸进行消化,而硫酸本身含有微量砷^[3],对测定结果有一定的影响。本方法采用强氧化剂硝酸+高氯酸湿法消解样品,减少基体干扰,采用氢化物原子荧光光度法测定大米中的总砷含量。测定结果准确可靠,值得推广应用。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

AFS-3100型双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司出品)配有计算机处理系统及砷的空

心阴极灯。

砷标准储备液 $1.0\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ (由国家标准物质研究中心提供),逐级稀释至 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 砷标准使用液。5.0%(V/V)盐酸溶液,50g/L硫脲+50g/L抗坏血酸溶液,盐酸、硝酸、高氯酸为优级纯,硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血酸为分析纯,水为超纯水。标准样品:大米粉成分分析标准物质GBW(E)080684(由国家粮食局科学研究院提供)。2%(m/V)硼氢化钾溶液(KOH介质)为临时配制:称取2.5g氢氧化钾溶于适量水中,加入10.0g硼氢化钾,搅拌均匀,加水定容至500ml,拌匀,过滤备用。

1.2 仪器工作条件

灯电流70mA,光电倍增管负高压310V,原子化器高度11.0mm,载气流量 $400\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,屏蔽气流量 $900\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,读数时间10.0s,延时时间1.0s。测量方法为标准曲线法,读数方式为峰面积,载流为5%(V/V)盐酸溶液。

1.3 样品处理

称取经粉碎均匀的大米样品约1.00g,置于

收稿日期:2011-05-07

修回日期:2011-08-26

作者简介:韦永先(1967-),男,工程师,主要从事食品检验工作。

250ml 锥形瓶中,同时做 2 份试剂空白。加入硝酸+高氯酸(4:1)20.0ml 摇匀浸泡,放置过夜。次日置于电热板上加热消解,至消化液呈淡黄色或无色(如消解过程中色泽较深,稍冷补加少量硝酸,继续消解),稍冷加入 20ml 水再继续加热赶酸,至消解液剩约 2ml 时取下。稍冷转移入 10ml 比色管中,加 1.0ml(1:1)盐酸和 1.0ml50g/L 硫脲+50g/L 抗坏血酸溶液,定容并摇匀备用。

1.4 制作标准工作曲线

分别精确吸取 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 砷标准使用液 $0\mu\text{l}$ 、 $10\mu\text{l}$ 、 $20\mu\text{l}$ 、 $50\mu\text{l}$ 、 $100\mu\text{l}$ 于 10ml 比色管中,加 1.0ml (1:1)盐酸溶液,1.0ml 50g/L 硫脲溶液+50g/L 抗坏血酸溶液,加水至刻度,摇匀待测。该标准系列浓度分别为 $0.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 工作条件的选择

2.1.1 光电倍增管负高压

分别将负高压设置为 280V、290V、300V、310V、320V 测荧光强度值,随着负高压的增大,荧光强度值增大,但是噪音也相应增大(表 1)。当负高压为 310V 时信噪比最高,因此本方法选择负高压为 310V。

表 1 负高压实验结果

Table 1 Experimental results of negative high voltage

| 负高压 Negative high voltage(V) | I_0 | I_f | I_f/I_0 |
|------------------------------------|---------|----------|-----------|
| 280 | 221.615 | 1505.333 | 6.79 |
| 290 | 291.928 | 2487.857 | 8.52 |
| 300 | 366.236 | 3595.425 | 9.82 |
| 310 | 470.958 | 4874.367 | 10.35 |
| 320 | 603.548 | 6048.882 | 10.02 |

2.1.2 灯电流

分别改变灯电流为 50mA、60mA、70mA、80mA、90mA 测荧光强度值,随着灯电流增大,信号强度增大,噪音也相应增大(表 2)。灯电流为 70mA 时信噪比最高,所以本方法选择灯电流为 70mA。

2.1.3 原子化器高度

将原子化器高度分别调至 9 mm、10 mm、11 mm、12mm,原子化器高度低,荧光强度值大,但是噪音和干扰也大,原子化器高度过高,荧光强度值小,噪音和干扰小,但是不稳定。实验结果(表 3)表明原子化器高度为 11mm 时信噪比最高,因此本方法选择原子化器高度为 11mm。

表 2 灯电流实验结果

Table 2 Experimental results of lamp current

| 灯电流 Lamp current (mA) | I_0 | I_f | I_f/I_0 |
|-----------------------------|---------|----------|-----------|
| 50 | 294.604 | 2503.893 | 8.50 |
| 60 | 376.224 | 3587.792 | 9.54 |
| 70 | 458.244 | 4509.902 | 9.84 |
| 80 | 536.530 | 5258.745 | 9.80 |
| 90 | 558.280 | 5483.112 | 9.78 |

表 3 原子化器高度实验结果

Table 3 Experimental results of height of atomizer

| 原子化器高度 Height of atomizer (mm) | I_0 | I_f | I_f/I_0 |
|--------------------------------------|---------|----------|-----------|
| 9 | 508.515 | 4840.635 | 9.52 |
| 10 | 488.380 | 4725.545 | 9.67 |
| 11 | 474.000 | 4630.315 | 9.77 |
| 12 | 455.635 | 4377.677 | 9.60 |

2.1.4 载气流量

分别将载气流量调至 $300\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $400\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $500\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 测荧光强度值。实验结果(表 4)显示,载气流量过高或过低,荧光强度值都小,信噪比低。本方法选择载气流量为 $400\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

表 4 载气流量实验结果

Table 4 Experimental results of carrier gas flow

| 载气流量 Carrier gas flow(ml/min) | I_0 | I_f | I_f/I_0 |
|-------------------------------------|---------|----------|-----------|
| 300 | 372.248 | 3726.202 | 10.01 |
| 400 | 465.870 | 4678.256 | 10.04 |
| 500 | 399.118 | 3979.206 | 9.97 |

2.1.5 屏蔽气流量

分别将屏蔽气流量调至 $800\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $900\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $1000\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 测荧光强度值,屏蔽气流量高,荧光强度值高,噪音也相应增大。实验结果(表 5)表明屏蔽气流量为 $900\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 时信噪比最高。因此本方法选择屏蔽气流量为 $900\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

表 5 屏蔽气流量实验结果

Table 5 Experimental results of shield gas flow

| 屏蔽气流量 Shield gas flow(ml/min) | I_0 | I_f | I_f/I_0 |
|-------------------------------------|---------|----------|-----------|
| 800 | 476.088 | 4694.227 | 9.86 |
| 900 | 471.613 | 4700.117 | 9.97 |
| 1000 | 480.963 | 4737.485 | 9.85 |

2.1.6 载流盐酸浓度

分别改变载流盐酸浓度为 2.0%、3.0%、4.0%、5.0%、6.0%、7.0%、8.0%,测定同一浓度溶液的荧

光强度值,实验结果表明随着盐酸浓度的增大,荧光信号呈上升趋势,当盐酸浓度为 5.0% 时达到最大,此后荧光信号略有下降。因此本方法选择盐酸浓度为 5.0%。

2.1.7 硼氢化钾浓度

硼氢化钾浓度对测定灵敏度有一定的影响。浓度太低时,还原高价砷的能力差,灵敏度低。浓度过高时,由于有大量氢气产生稀释作用及液相干扰,灵敏度也降低。实验结果表明,硼氢化钾浓度为 2.0% 时,灵敏度最高。

2.2 精密度和检出限实验

根据仪器的设计功能,按照优化的工作条件设置好仪器参数,对 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 砷标准溶液进行 11 次测定,其相对标准偏差 *RSD* 为 0.8%。同精密度的测定,设置好仪器工作条件,配制好砷标准系列溶液 ($0 \sim 10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),先对空白溶液进行 11 次测量,再测定标准工作曲线,得出砷检出限为 $0.0058 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 加标回收率实验

称取同一已知含量大米粉标准物质 3 份,分别加入不同量的砷标准溶液,按照本方法进行加标回收试验,试验结果(表 6)显示,回收率为 95.0% ~ 110.0%。

2.4 标准样品的测定

按本方法对国家粮食局科学研究院提供的大米粉成分分析标准物质 GBW(E)080684 中总砷的含量进行 5 次测定,测定值与标准值相等或者仅相差 0.01、0.02(表 7)。说明本方法测定值准确,值得推

广应用。

表 6 加标回收率

Table 6 Recovery of standard addition

| 样品编号 Sample No. | 本底值 Background values(μg) | 加标量 Added values(μg) | 测定值 Measured value(μg) | 回收率 Recovery (%) |
|--------------------|---|--------------------------------------|--|---------------------|
| 1 | 0.11 | 0.10 | 0.22 | 110.0 |
| 2 | 0.11 | 0.15 | 0.27 | 106.7 |
| 3 | 0.11 | 0.20 | 0.30 | 95.0 |

表 7 标准样品的测定

Table 7 Determination results of standard samples

| 样品编号 Sample No. | 标准值 Standard value ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 测定值 Measured value ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) |
|--------------------|---|---|
| 1 | 0.11 | 0.10 |
| 2 | 0.11 | 0.12 |
| 3 | 0.11 | 0.09 |
| 4 | 0.11 | 0.11 |
| 5 | 0.11 | 0.10 |

3 结束语

本方法采用强氧化剂硝酸+高氯酸(4:1)湿法消解样品,氢化物原子荧光光度法测定大米中的总砷含量,试验结果表明,该方法具有操作简便快速,灵敏度高,检出限低,基体干扰少,结果准确可靠等特点,值得推广应用。

参考文献:

- [1] 靳敏,夏玉宇.商品检验技术手册:食品检验技术[M].北京:北京工业出版社,2003:360-361.
- [2] GB/T5009.11-2003.食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [3] GB/T534-2002.工业硫酸[S].

(责任编辑:邓大玉)

英国科学家发现青蛙皮肤提取物可治疗癌症

大部分恶性肿瘤生长到一定大小、通常是 3mm 之后,就需要有血管向肿瘤内生长,以提供必需的氧气和营养,所以遏制血管的生长也就阻止了肿瘤的扩散,最终导致肿瘤被扼杀。最近,英国科学家在对青蛙和蟾蜍的皮肤进行研究后发现,有两种蛋白质可以切断癌细胞生长和扩散所需要的血液,同时可以阻止肿瘤内血管的生长。该试验已经在老鼠身上进行,结果证明定时向老鼠体内注射取自青蛙皮肤的蛋白质可以减缓肿瘤中血管的生长速度。科学家们已经从世界各地的青蛙体内提取了大量的这种蛋白质,预计在 4 到 6 个月内该蛋白质将用于人体试验。其中一部分已经被确定用于治疗卵巢癌的试验,另一部分用于治疗宫颈癌。这种治疗癌症的方法目标明确,而且只采用纯天然的蛋白质,所以几乎是无毒,无副作用的。

(据科学网)