

氢化物发生-原子荧光光谱法测定 食用菌中总砷的方法研究

杜英秋^① 陈国友 金海涛

(黑龙江省农业科学院谷物品质研究中心 哈尔滨市 150086)

摘要 深入剖析了氢化物-原子荧光光谱法测定食用菌中总砷的测定方法。结果表明:采用混合酸($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4=5:1$)消解样品,以盐酸介质作为载流,样品酸度控制在10%时进行样品分析,测得值准确可靠。在0—50 $\mu\text{g/L}$ 范围内,总砷的浓度与荧光强度呈良好的线性关系,相关系数达到0.9998以上。RSD小于3.04%。加标回收率处于90.0%—97.2%之间。方法线性范围宽,简便快速,稳定性好,灵敏度高,可广泛应用于各类食用菌产品中总砷的测定。

关键词 氢化物发生-原子荧光光谱法,食用菌,总砷。

中图分类号:O657.31

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2006)06-1240-04

1 前言

砷及含砷的化合物,在自然界中分布广,毒性高,是食品卫生安全中的重要检测参数^[1]。木耳,猴头菇,榛蘑,元蘑等食用菌作为东北的特产食品,具有很高的营养价值,深受人们的喜爱,每年出口量较大,但其中砷的污染现象也不容忽视。氢化物发生-原子荧光光谱法是目前国内普及率最高的测定方法,这是因为该法从应用角度讲,具有投入与运行成本低,方法准确可靠的特点,从光学系统角度来讲,是属于无色散系统,具有光路简单、短、光损失少,线性范围宽,大多数样品无需稀释,测定时无需进行价态分离等优点。由于盐酸有利于进一步彻底地将体系中残余的五价砷还原为三价砷,本文将GB/T 5009.11-2003氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中总砷^[2]的方法所使用的硫酸介质改为盐酸介质,进行了分析研究。

2 实验部分

2.1 仪器

AFS-230E 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。

砷空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

可调式电热板。

所用的玻璃仪器需用25%的硝酸浸泡过夜,用超纯水清洗干净。

2.2 试剂

砷标准储备液:1000 $\mu\text{g/mL}$ (国家标准物质中心)。

砷标准工作液:将砷标准储备液用10% HCl逐级稀释至0.25 $\mu\text{g/mL}$ 。

^① 联系人,电话:(0451)86617148; E-mail:duyingqiu1981@chinaren.com

作者简介:杜英秋(1981—),女,哈尔滨市人,研究实习员,从事光谱分析工作。

收稿日期:2006-09-05;接受日期:2006-09-22

硼氢化钾(AR)溶液(15g/L):称取硼氢化钾 7.5g 溶于 0.5% 的氢氧化钾中,定容至 500mL。

硝酸(GR)-高氯酸(AR)混合溶液(5+1)。

硫脲(AR)(5%)-抗坏血酸(AR)(5%)溶液:称取 5g 硫脲,5g 抗坏血酸,溶解并定容至 100mL,临用前现配。

盐酸(GR)(5%),盐酸(10%):均为与超纯水的体积比。

标准物质:茶叶 GBW 07605,小麦粉 GBW 08503b,国家标准物质研究中心提供。

实验所用水均为超纯水。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

准确称取木耳、猴头菇、榛蘑、元蘑各类食用菌样品 0.5000g 于 150mL 三角锥形瓶中,加入 15mL 硝酸-高氯酸(5+1)混合酸,放置过夜,次日于电热板上加热进行消解^[3],严格控制电热板的电压,防止温度过高造成总砷的挥发损失,消解过程中先是产生大量棕黄色的烟,随着消化继续进行颜色逐渐变淡,硝酸用尽时锥形瓶中的消化液开始沸腾,继而产生白烟,白烟减少后取下,加入 10mL 超纯水^[4],继续加热至除掉消化液中残余的硝酸。取下冷却,用 5% 盐酸将消解液转移至 25mL 容量瓶中,加入 5% 硫脲+5% 抗坏血酸 2.5mL,定容,30min 后上机测定。同时作试剂空白、添加回收及国家标准物质验证实验。

2.3.2 标准系列的配制

吸取砷标准工作溶液,加入 5% 硫脲-5% 抗坏血酸溶液 2.5mL,用 10% 盐酸定容至 25mL,配制含砷为 0.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0ng/mL 的标准系列,校准曲线最好现用现配,如放置时间过长会使测定结果偏高。放置 30min 后上机测定。

2.3.3 仪器最佳工作条件

光电倍增管负高压 290V,空心阴极灯电流 50mA,辅助电流 25mA,原子化温度 200℃,炉高 8mm,氩气载气 500mL·min⁻¹,氦屏蔽载气 900mL·min⁻¹,延迟时间 1s,读数时间 11s,测量方法校准曲线。

2.3.4 测定

开机后按 2.3.3 设定好仪器工作条件,预热 30min 后,进入空白值测定状态,连续用标准系列的 0 管进样,待读数稳定后,确认空白值,即可开始测定。依次测定标准系列,标准系列结束后,认真清洗进样系统,再依次测定试剂空白、样品、添加回收及标准物质。

2.3.5 检出限与线性范围

在给定的仪器工作条件下,对空白溶液与试验用标准溶液交替测定 11 次,计算得出总砷的检出限为 0.004ng/mL,食用菌样品称取 0.5000g,定容至 25mL,得到样品的最低检出限为 0.2μg/kg。校准曲线的线性范围为 0—50ng/mL,回归方程为: $y = 5.125 + 60.920x$,相关系数为 0.9999。

检出限的测定方法^[5]:

$$\text{检出限}(\text{ng/mL}) = C \cdot 3\sigma / A$$

式中: C ——试验溶液的浓度; σ ——11 次测定空白溶液荧光强度值的标准偏差; A ——试验溶液的平均荧光强度值。

3 结果与讨论

3.1 硼氢化钾溶液浓度的选择

作为还原试剂硼氢化钾的浓度选择很重要,如果浓度太低,氢化能力弱,灵敏度低,浓度过高时,产生的大量氢气会稀释砷化氢气体造成灵敏度降低,通过对不同浓度:0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的硼氢化钾溶液进行试验,最终确定选择1.5%的硼氢化钾溶液为最佳浓度。

3.2 样品和标准系列酸浓度的选择

为了保证标准系列溶液与样品溶液酸的浓度尽量一致,需要考虑到样品消解液酸的剩余量,在试验过程中选择用5%的盐酸溶液转移洗涤定容样品;使用10%的盐酸溶液定容标准系列溶液。经过多次试验得出结论:样品消解液中酸的浓度对测定结果的准确度有很大影响。试验过程中发现酸的浓度对砷测定的荧光强度影响严重,当酸的浓度过低时,致使样品中总砷测定灵敏度降低,会出现样品的荧光强度大幅度下降,测定结果偏低;相反,酸度太高时,反应又过于剧烈,也会导致结果离群。

3.2.1 载流介质及载流浓度的选择

结果表明:使用HNO₃溶液为载流,有HNO₃存在会与硫脲反应产生白色固体沉淀,导致测定结果偏低,所以确定载流以10% HCl溶液为宜(见表1)。

经试验确定使用10% HCl溶液作为载流溶液的浓度(见表2)。

3.2.2 样品溶液中酸度的确定

在同一试验条件下,用15mL 硝酸-高氯酸(5+1)消化茶叶、小麦粉标准物质、黑木耳、猴头、榛蘑以及元蘑样品,使用超纯水分别将消解液定容至25mL、50mL,以及使用5% HCl溶液将消化液定容至25mL,测得值见表3。

表 1 载流介质的选择 (mg/kg)

	标准值	使用 10% HCl 测得	使用 10% HNO ₃ 测得值
GBW07605	0.28±0.04	0.295 0.283	0.182 0.179
黑木耳样品	-	0.298 0.294	0.250 0.251

表 2 载流浓度的选择

HCl 浓度 (%)	2	5	10	15
空白溶液(<i>I_f</i>)	67	93	122	209
20ppbAs(<i>I_f</i>)	900	953	1403	1400

表 3 样品溶液中酸度的选择 (mg/kg)

	标准值	超纯水定容至 25mL	超纯水定容至 50mL	5% HCl 定容至 25mL
GBW07605	0.28±0.04	0.235	0.164	0.283
GBW08503b	0.32±0.07	0.251	0.203	0.310
黑木耳	-	0.237	0.152	0.298
猴头蘑	-	0.201	0.163	0.247
榛蘑	-	0.198	0.152	0.243
元蘑	-	0.582	0.497	0.624

实验结果表明,酸介质浓度对实验结果有很大的影响,样品溶液中的酸度应达到10%,这样可以得到稳定准确的测定结果值。

3.3 精密度和准确性

3.3.1 精密度

按照本试验测定方法,对一定浓度的供试样品进行平行测定7次,测定结果及相对标准偏差见表4。

表 4 精密度试验

样品	测得值 (mg/kg)							RSD (%)
	0.452	0.438	0.444	0.442	0.478	0.457	0.443	
GBW08503b	0.452	0.438	0.444	0.442	0.478	0.457	0.443	3.04
黑木耳	0.295	0.291	0.293	0.297	0.300	0.299	0.303	4.5

3.3.2 回收率试验

向供试的国家标准物质和各类食用菌样品中分别添加标准溶液,在同样试验条件下,做添加回收率试验,回收率结果见表 5。

表 5 添加回收率试验

(mg/kg)

样品名称	标准值	样品测得值	加标量	加标样品测得值	加标回收率(%)
GBW 07605	0.28±0.04	0.273	0.125	0.390	93.6
			0.250	0.501	91.2
GBW 08503b	0.32±0.07	0.315	0.250	0.546	92.4
			0.200	0.491	96.5
黑木耳	-	0.298	0.400	0.673	93.7
			0.200	0.438	96.0
猴头蘑	-	0.246	0.400	0.629	95.8
			0.200	0.433	95.0
榛蘑	-	0.243	0.400	0.632	97.2
			0.200	0.809	90.0
元蘑	-	0.629	0.200	0.809	90.0
			0.400	1.002	93.2

4 结论

本文采用电加热湿法消解各类食用菌样品,氢化物发生-原子荧光光谱法测定黑木耳、猴头菇、榛蘑、元蘑样品中的总砷,在严格控制消解温度的基础上,分析优化了硼氢化钾溶液的最佳浓度、载流和样品消解时酸的介质与浓度等因素对试验结果的影响,并通过国家标准物质和添加回收率试验验证该方法研究对食用菌类样品测定的准确性、可靠性。

参考文献

- [1] 张春美. 氢化物-原子荧光法测定腐乳中砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(2): 213.
- [2] 中华人民共和国国家标准. 食品中总砷及无机砷的测定[S]. GB/T 5009.11-2003. 北京: 中国标准出版社, 2003. 71—84.
- [3] 陈国友. 氢化物发生-原子荧光法测定大豆色拉油中的痕量砷[J]. 大豆科学, 2003, 22(1): 69—72.
- [4] 易国庆, 陈庆胜, 余泳红, 潘金妹. 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.
- [5] 谷历文, 覃毅磊. 氢化物原子荧光光度法测定食品、化妆品中砷含量[J]. 东莞理工学院学报, 2004, 11(3): 31—33.

Study on Determination of Total Arsenic in the Edible Mushroom by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

DU Ying-Qiu CHEN Guo-You JIN Hai-Tao

(Corn Quality Study Center of Agriculture Science of Heilongjiang Province, Harbin 150086, P. R. China)

Abstract The edible mushrooms sample was digested by $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, hydrochloric acid as carry liquid in 10% acidity, then the total arsenic in the samples were determined by hydride atomic fluorescence spectrometry. The linear range of the standard curve is 0—50 $\mu\text{g/L}$ with the regression coefficient of 0.9998, and RSD under 3.04%. The added recovery is in the range of 90.0%—97.2%. The method is simple and fast with good stability and nice linearity. It can widely be applied in detection of total arsenic in the edible mushroom.

Key words Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry, Edible Mushroom, Total Arsenic.