微波消解-电感耦合等离子体-质谱和原子荧光光谱测定海产品中总砷含量差异的研究

解楠^① 徐红斌 胡其敏 李亦奇

[国家食品质量监督检验中心(上海)/上海市质量监督检验技术研究院 上海市徐汇区苍梧路 381 号 200233]

摘要 对电感耦合等离子体-质谱和原子荧光光谱测定海产品中总砷的方法及结果进行了比较。HNO₃-H₂O₂ 混合体系微波消解处理样品,总砷采用在线加内标、碰撞池模式、ICP-MS 测定和加入预还原剂-氢化物发生原子荧光光谱测定,两种方法校准曲线的相关系数均大于 0.9995,检出限分别为 0.0023 μg/L 和 0.029 μg/L,加标回收率均在 97.0%—106.7% 之间,精密性分别为 1.29% 和 2.00%,前后两种方法测定紫菜总砷的含量分别是 9.41 mg/kg 和 2.42 mg/kg,测定鱼片中总砷的含量分别为 1.48 mg/kg 和 0.024 mg/kg。针对几种不同砷化合物进行了微波消解后,两种测定方法的比较,试图分析并解释引起测定结果差距显著的原因。

关键词 总砷;海产品;原子荧光光谱;电感耦合等离子体-质谱;有机砷

中图分类号: O657.31; O657.63 **文献标识码**: B **文章编号**: 1004-8138(2011)02-0645-05

1 引言

砷是一种广泛分布于自然界的元素,由于砷存在的某些形态化合物会带入人类的食物链,对人类的健康造成危害^[1],因此在食品检测过程中,对元素砷的检测成为常规。目前测定食品中总砷的方法有很多,常见的如银盐法、砷斑法、原子荧光光谱法^[2]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法和质谱法等^[3,4]。本文采用微波消解紫菜和鱼片,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和原子荧光光谱(AFS)测定总砷含量,比较两种方法在测定海产品中总砷含量的不同。

2 实验部分

2.1 仪器及条件

Agilent 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Agilent 公司):玻璃同心雾化器;石英雾化室:半导体控温于 2±0.1℃;石英一体化炬管;2.5mm 中心通道;屏蔽炬;等离子体:射频功率 1500W,载气流量 0.75L/min,补偿气流量 0.35L/min;雾化室温度 2℃;接口处:采样锥(Ni)孔径 1mm,截取锥(Ni)孔径 0.4mm,采样深度 8.0mm;质谱仪:碰撞池模式 He 流量为 4.0mL/min,跳峰采集 3 点扫描,重复测定 3 次。所测定的质量数及相应内标分别为 75As 和 72Ge。

AFS-3100 双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司):配备自动进样器,编码高强度砷空心阴极灯(北京有色金属研究院),Milestone EthosL Digestion System 微波消解系统。实验所用的超纯水为美国 Millipore 公司的 Milli-Q 超纯水系统所制得。砷波长 193.7nm,光电倍增管负高压 270V,灯电流 40mA,原子化器高度 8mm,原子化器温度 200℃,载气流速 400mL/min,屏蔽气流速

^① 联系人, E-mail: neauxianan@126.com

作者简介:解楠(1983—),男,黑龙江省伊春市人,助理工程师,硕士,主要从事食品化妆品检验工作。

收稿日期:2010-06-24;接受日期:2010-07-22

800mL/min, 测量方式校准曲线法, 积分方式峰面积, 延迟时间 1.5s, 读数时间 10s, 进样体积 1mL, 还原剂加入量 2.0mL。具体注射程序见表 1。

表 1 原子荧光光谱顺序注射程序

步骤	时间 (s)	样品注射泵			还原剂注射泵			蠕动泵转速 (r/min)	读数
		位置	动作	体积(mL)	位置	动作	体积(mL)		
1	1	A	填满	1.500	B	填满	1.000	0	否
2	1	B	填满	1.500	B	填满	1.500	130	否
3	1	B	注射	3.000	B	注射	0.000	130	否
4	1	A	填满	2.500	B	注射	0.000	130	否
5	1	B	填满	1.000	B	注射	0.500	0	否
6	1	B	填满	1.200	A	注射	0.000	0	否
7	7.6	B	注射	4.700	A	注射	2.000	130	是

2.2 试剂及材料

样品选用紫菜、鱼片和虾粉, 均购于上海市超市; 硝酸、盐酸、氢氧化钾、过氧化氢、硫脲、抗坏血酸均为优级纯; 氢化物发生剂: 氢氧化钠-硼氢化钾溶液(20g/L), 称取 4.0g 硼氢化钾溶于 200mL 5g/L 氢氧化钾溶液中; 预还原剂: 硫脲-抗坏血酸混合溶液(50g/L-50g/L), 称取 5.0g 硫脲和 5.0g 抗坏血酸, 用 100mL 超纯水溶解, 以上试剂临用时现配; 实验用玻璃器皿均用硝酸(1+9)浸泡 24h 处理; 以上试剂均购于国药集团; 一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷酸根(AsIII)、亚砷酸根(AsV)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)的标准砷贮备溶液(国家标准物质中心); 砷标样(GBW080990, 浓度为 1000mg/L, 介质酸为 10% HCl, 用于配制 ICP-MS 和 AFS 测定时的标准溶液)由国家标准物质研究中心提供。实验用水为超纯水。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理方法

称取 0.500g(精确到 0.001g) 经过万能粉碎机处理后的均匀紫菜和鱼片样品于聚四氟乙烯消解罐内, 加入 3mL 硝酸和 2mL 的双氧水, 放置过夜后, 先在预处理专用炉 100℃ 加热 30min, 然后按微波消解仪操作安装消解罐并设置程序。微波消解仪功率为 1200W, 在 5min 内温度上升到 120℃ 并维持 10min, 再在 10min 内温度上升到 160℃ 并维持 15min, 微波消解完成后把罐置于 120℃ 控温加热器上赶去氢氧化物至溶液体积约 1mL 清液, 最终消解液用超纯水定容于 10mL 容量瓶中。同时做试剂空白。

2.3.2 原子荧光光谱测定方法

吸取 1mg/L 砷的工作标准溶液 0、0.5、1.5、10、20mL 于 100mL 容量瓶中, 再分别加入 10mL 浓盐酸和 10mL 预还原剂, 配制浓度梯度为 0、0.5、1.5、10、20、50、100μg/L 的砷标准溶液。准确吸取 2mL 样品消解液于 10mL 的容量瓶中依次加入 1mL 浓盐酸和 1mL 预还原剂, 用超纯水定容至 10mL 并混匀。将标准溶液和样品待测液同时放入 70—80℃ 水浴中充分还原 20min, 冷却后用原子荧光光谱测定。

2.3.3 ICP-MS 测定方法

配制含 2%(V/V) HNO₃ 浓度分别为 0、0.5、1.5、10、20、50、100、200μg/L 的砷系列标液及内标溶液为 1mg/L 锆溶液。同时吸取 2mL 消解液用超纯水定容至 10mL 容量瓶中, 根据样品含量适当稀释后用 ICP-MS 测定总砷。

3 结果与讨论

3.1 线性方程、检出限和精密度

ICP-MS 仪器检出限按 2% 优级纯 HNO_3 空白溶液重复测定 11 次所得到的标准偏差 (δ) 的 3 倍确定; 并对同一样品平行处理 10 份, 计算其结果的相对标准偏差。AFS 根据仪器操作软件检出限程序, 连续测定空白溶液 11 次, 以 3 倍标准差计算砷的检出限, 见表 2。

表 2 ICP-MS 和 AFS 测定线性方程、检出限和精密度

	ICP-MS	AFS
线性范围($\mu\text{g/L}$)	0—200	0—100
线性方程	$y = 0.0132x + 0.0002$	$y = 31.168x + 9.241$
相关系数	0.9998	0.9995
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.0023	0.029
精密度(%)	1.29	2.00

3.2 样品中总砷的测定

原子荧光光谱法和电感耦合等离子体-质谱测定紫菜、鱼片和虾粉中总砷含量的结果见表 3。

表 3 AFS 和 ICP-MS 测定样品中总砷含量 ($n=6$)

样品名称	AFS 测定含量(mg/kg)	ICP-MS 测定含量(mg/kg)
紫菜	2.42 ± 0.06	9.41 ± 0.14
鱼片	0.024 ± 0.003	1.48 ± 0.09
虾粉	0.51 ± 0.07	4.23 ± 0.10

由上结果可以看出, 采用 ICP-MS 测定紫菜、鱼片和虾粉中总砷含量均值分别为 9.41、1.48 mg/kg 和 4.23 mg/kg , 而 AFS 测定的结果分别为 2.42、0.024 mg/kg 和 0.51 mg/kg 。

3.3 加标回收率

将砷标样 (GBW 080990) 按照一定量加入到消解罐中, 随着样品处理进行加标实验, 两种方法加标回收率实验结果见表 4。

表 4 两种方法加标回收率实验结果 ($n=3$)

样品	测定方法	本底	加入量	测定值	回收率	RSD
		($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	(%)
紫菜	AFS	22.79	20	42.19	97.0	4.15
	ICP-MS	95.62	20	115.9	101.4	0.67
鱼片	AFS	0.328	20	21.0	103.4	3.89
	ICP-MS	14.76	20	36.1	106.7	1.03
虾粉	AFS	1.43	20	20.96	97.7	2.76
	ICP-MS	40.3	20	60.7	102.0	1.98

3.4 微波消解后的砷标准物质测定结果

将 6 种不同形态砷标样采用上述微波消解样品前处理方法, 所得消解液经过 ICP-MS 和 AFS 分别测定, 结果见表 5。

表 5 消解后两种方法测定结果 ($n=3, \mu\text{g/L}$)

标准样品	配制浓度	微波消解-ICP-MS 测定		微波消解-AFS 测定	
		测定值	回收率(%)	测定值	回收率(%)
AsB	38.8	39.0	100.5	0.00	0.0
AsC	28.0	26.9	96.1	0.00	0.0
DM A	52.9	51.7	97.7	13.58	25.7
MMA	25.1	26.2	104.4	23.88	95.1
AsIII	20.0	19.1	95.5	20.02	100.1
AsV	17.5	16.9	96.6	17.39	99.4

从表 5 可以看出, ICP-MS 测定微波消解后砷的标准物质的结果接近配制浓度, 而且回收率在 95.5%—104.4% 之间, 可见此方法测定准确。当几种砷化合物经过微波消解后, 应用 AFS 测定砷含量, 回收率有很大变化。其中, 砷甜菜碱和砷胆碱没有荧光响应测定值, 均为零, 而无机砷(As III 和 As V) 和一甲基砷经过微波消解后对荧光测定并没有显著影响, 测定回收率均在 95%。而对于一甲基砷来说, 应用原子荧光光谱测定, 回收率只有 25.7%。由此可见, 经过上述微波消解程序处理砷的标准物质, 尤其是部分有机砷并没有完全转化为无机砷, 因此无法采用原子荧光光谱有效准确的测定。

3.5 两种测定方法的比较

根据上述结果, 比较两种方法的线性方程、检出限、精密度和加标回收率均较好, 因此两种方法可以满足砷元素测定要求。由上表 3 可以看出, 两种方法测定样品中总砷含量不同, 相差很大, 用原子荧光光谱测定的结果偏低。由于紫菜和鱼片等海产品中砷的存在形态以有机砷为主, 其中动物性海产品以砷甜菜碱为主, 而在植物性海产品中以砷糖为主^[5], 其他有机砷还包括一甲基砷、二甲基砷等, 而无机砷为 As III 和 As V。在不同的前处理条件下, 砷形态会有一些的转化, 如砷甜菜碱在硝酸氧化体系中最终会转化为二甲基砷。根据文献记载, Goessler 等^[6]研究了在硝酸氧化体系中一甲基砷和二甲基砷的热稳定性, 发现一甲基砷和二甲基砷具有一定的耐酸、耐热稳定性。比较 AFS 和 ICP-MS 测定原理可以看出, AFS 是将 As V 还原为 As III, 再经过氢化物系统利用原子化形成的荧光测定, 造成测定结果偏低的原因可能是由于样品经过微波消解前处理后大量的有机砷依然存在, 未完全转化为无机砷, 最终没有形成原子荧光导致测定结果偏低, 通过对有机砷标准物质研究证明了这一点。

而在 ICP-MS 测定过程中, 样品消解液经过高温的等离子体(1500W, 大约 5000—6000K) 后, 各种砷化合物中的砷元素均转化为 As^+ , 再经过质谱的测定。由此可见 ICP-MS 能够使各种形态砷化合物转化为 As^+ , 此不同于 AFS 测定。同时在测定中采用在线加标能够减少基体的干扰, 并应用 He 碰撞池模式减少 $ArCl^+$ 离子的干扰, 由此可以准确的测定出样品中总砷含量, 所以 ICP-MS 测定样品中总砷含量更准确, 同时还具有灵敏度高, 检出限低等特点。

4 结论

综上所述, 经过微波消解后, 海产品中有机砷未完全转化为无机砷, 因此在采用原子荧光光谱测定总砷时, 结果会偏低; 由于测定原理不同, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱测定海产品中总砷含量更加准确。同时也证明前处理的方法对测定的准确性具有很大的影响。

参考文献

- [1] Goessler W, Kuehnelt D. Sample Preparation for Arsenic Speciation[J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2003, **41**: 1027—1044.
- [2] 中国国家标准化管理委员会. 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, 2004.
- [3] 方军, 陈建平, 舒永红. ICP-MS 测定紫菜中的总砷[J]. *广东微量元素科学*, 2006, **13**(9): 45—48.
- [4] 张学俊, 张胜帮. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定羊栖菜中的砷[J]. *分析化学*, 2001, **29**(6): 739.
- [5] 张磊, 吴永宁, 赵云峰. 不同形态砷化合物稳定性研究和砷形态分析中样品前处理技术[J]. *国外医学 卫生学分册*, 2007, **4**(34): 238—243.
- [6] Goessler W, Pavkov M. Accurate Quantification and Transformation of Arsenic Compounds During Wet Ashing with Nitric Acid and Microwave Assisted Heating[J]. *Analyst*, 2003, **128**(6): 796—802.

Comparative Study on Determination of Total Arsenic in Sea Products by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrum

XIE Nan XU Hong-Bin HU Qi-Min LI Yi-Qi

[National Food Quality Supervision and Inspection Center(Shanghai)/ Shanghai Technical Institute of Quality Supervision and Inspection, Shanghai 200233, P. R. China]

Abstract A methodological comparison between inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry was occurred for determination of total arsenic in sea products. The samples were digested by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. The internal standard added on line and octupole reaction system were used for ICP-MS, and adding before-reducing agent-hydride generation were for atomic fluorescence spectrum. The calibration curve coefficient results of two methods were greater than 0.9995, and the limits of detection were estimated to be $0.0023\mu\text{g/L}$ and $0.029\mu\text{g/L}$. The standard recoveries for samples were in the range of 97.0%—106.7%. The precision of samples were 1.29% and 2.00%, respectively. The content of total arsenic in laver determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectrum were 9.41mg/kg and 2.42mg/kg , respectively, and total arsenic in fish were 1.48mg/kg and 0.024mg/kg . Some different arsenic compounds after microwave digestion were determined by these two methods, and this could be applied to analyze and explain that why there was observably different results.

Key words Total Arsenic; Sea Products; Atomic Fluorescence Spectrum; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Organic Arsenic

这真是令人啼笑皆非

——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”

欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中,激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4)发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激光物理方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎将被他刊判为“没有发表价值”的佳作,再投本刊。

繁荣学术交流事业,需要“宽容”精神!

光谱实验室编辑部