

动物源性食品中痕量无机砷的测定

蒋瑾华 温巧玲 胡思

(广州出入境检验检疫局 广州市珠江新城花城大道 66 号 510623)

摘要 动物源性食品在 6mol/L 的盐酸溶液中, 经微波萃取后, 无机砷以氯化物的形式被提取, 氢化物发生-原子荧光光谱法测定痕量无机砷。方法的检出限为: 0.25mg/kg (0.5g); 回收率为 $93.5\% - 103\%$ 。本方法适用动物源性食品的质量控制。

关键词 无机砷, 动物源性食品, 微波萃取, 氢化物发生-原子荧光光谱法。

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)04-0751-04

1 前言

动物源性食品是人类赖以生存的物质基础, 对促进人体健康起着重要作用。但是, 近年来随着我国工业的迅速发展, 工业的三废、高残留农药、兽药的使用, 严重污染了饲料饲草、土壤、水源等, 进而侵入动物体内, 有毒的重金属物质经富集作用而蓄积, 达到一定的浓度, 形成了养殖——餐桌的全过程污染。无机砷作为其中的有毒有害物质之一, 也直接危害人们的身体健康^[1]。食用安全问题已成为动物源性食品的制约问题。为确保我国进出口动物源性食品的质量, 稳定和扩大国际市场, 我们对蛤蜊、圣子、鸡肝、蚝味料、鳗鱼肉、猪肾、猪肚、猪腰、牛柏叶、鱿鱼、蟹、虾等 40 多种动物源性食品进行了无机砷的分析, 根据动物源性食品的特点, 研究建立了在盐酸微波萃取条件下, 使无机砷以氯化物形式被提取, 将有机砷分离, 再在盐酸条件下用原子荧光光谱仪测定。本方法经与国标 GB/T 5009.11-2003 无机砷的测定方法比对, 获得满意结果。

2 实验部分

2.1 实验原料

蛤蜊、圣子、鸡肝、蚝味料、海藻风味料、蟹等均为送检样品。

2.2 试剂与仪器

盐酸(36%); 盐酸溶液(1+1); 盐酸溶液(V/V)15%; 氢氧化钾溶液($5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); 硼氢化钾溶液($20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); 碘化钾($7\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)-硫脲混合液($50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); 正辛醇。上述试剂均为优级纯或分析纯。砷标准储备液($1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 国家钢铁材料测试所和钢铁研究总院提供)。砷标准工作液: 在配制的各点标准工作液中, 分别加入 1mL 碘化钾-硫脲混合液, 1 滴正辛醇, 再用 15% 的盐酸逐级稀释浓度为 $1-80\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 实验用水均为去离子水。所用玻璃仪器用 50% 硝酸浸泡 24h。

AFS930 原子荧光光度仪(北京海光仪器公司); Milestone ETHOS PLUS 微波仪(意大利麦尔)

① 联系人, E-mail: jhheiq@163.com

作者简介: 蒋瑾华(1952—), 女, 天津市人, 高级工程师, 从事光谱分析与研究工作。

收稿日期: 2006-03-03; 接受日期: 2006-03-30

斯通公司)。

2.3 仪器工作条件

灯电流:60mA;负高压:300V;原子化器高度:8.0mm;载气流量:400mL/min;屏蔽气流量:800mL·min⁻¹;测量方式:校准曲线法;读数方式:峰面积。

2.4 实验步骤

称取约0.500—1.000g匀浆或研成粉末的样品,于聚四氟乙烯罐中,用少量水润湿样。液体样品称取约2.500g。分别加入20mL 1+1的盐酸,轻轻摇匀。将盖、套拧紧,置于微波消解仪中,60℃萃取3h,冷却,定量转移至25mL刻度试管中,用1+1的盐酸定容。如有浑浊,离心上清液。取4mL溶液于10mL比色管中,加碘化钾-硫脲混合液1mL,正辛醇1滴,用水定容,充分摇匀。同做试剂空白。

20min后按上述仪器操作条件进行测定。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件的选择

常用食品中分离无机砷的方法是减压蒸馏法和水浴萃取法。也有文献报道,将样品经消解后,加入一定量的活性炭吸附有机砷,过滤后,以碘化钾、氯化氢锡将高价砷还原为3价砷,进行测定^[2]。上述这些方法,需要各种装置,使用大量的试剂、耗时,步骤比较烦琐。本文采用在6mol/L盐酸溶液中,进行微波萃取。样品在微波的作用下,可加速分子的运动,在尽短时间内提取更完全。鉴于动物源性食品种类较多,基体干扰比较严重,经将盐酸溶液浓度从1—8mol/L之间改变,提取时间从1—20h的试验,优化前处理条件为,6mol/L的盐酸、60℃微波萃取3h,见表1。

表 1 微波萃取条件

步骤	时间(min)	温度(℃)
升温1	2	60
升温2	60	60
升温3	120	60
降温4	—	0

3.2 样品测定条件的选择

3.2.1 介质酸度的影响

样品中的砷在盐酸中被还原成共价氢化物,因此,氢化物发生反应要求有适宜的酸度。在20.0ng·L⁻¹标准溶液中,分别加入20g·L⁻¹硼氢化钾溶液做还原剂,按上述仪器条件进行测定。由表1可见,酸度在5%—30%之间变化时,砷的荧光强度在10%—25%之间基本稳定。为了防止动物源性食品中铅含量过大,所选盐酸浓度过低,就会造成硼氢化钾与溶液中的铅形成沉淀,产生干扰并堵塞反应器管道。而适当增大酸度,有利于加大金属溶解度,减少干扰,故选用15%盐酸浓度。

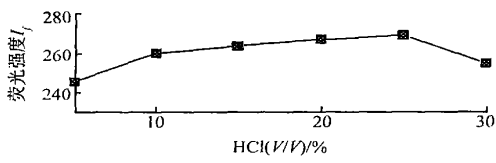


图 1 HCl 浓度的影响

3.2.2 还原剂浓度的影响

在动物源性食品的提取液中,砷是以5价砷存在,由于高价砷不利于氢化物的生成,经试验优化,故选用硫脲(50g·L⁻¹)-碘化钾(100g·L⁻¹)预还原砷为3价,以提高5价态的砷与硼氢化钾反应的速度,并使反应达到完全。

硼氢化钾作为还原剂制备氢化物,其浓度对砷的荧光强度影响较大,浓度过大易引起液相干扰,太小又不能完全还原砷,降低灵敏度。特别是硼氢化钾的水溶液不太稳定,并且浓度越稀越不稳

定, 必须加入氢氧化钾提高其稳定性。但是, 氢氧化钾又不能加的太多, 否则, 会急剧降低灵敏度, 同时也会降低酸度。实验表明, $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾的浓度作为硼氢化钾的介质是合适的。其他条件不变, 硼氢化钾浓度在 $10\text{--}30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化时, 砷在 $25\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时荧光强度最大。当硼氢化钾浓度小于 $25\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光强度略有下降。这是由于硼氢化钾与氢离子生成过量氢气, 稀释了溶液的浓度, 因此, 选择硼氢化钾浓度为 $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。见图 2。

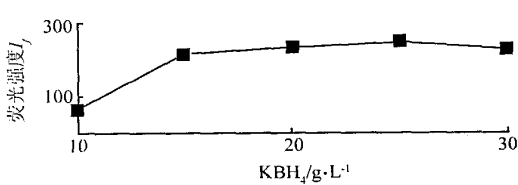


图 2 KBH_4 浓度的影响

3. 2. 3 共存元素的干扰

在研究对无机砷测定干扰时, 考虑到能生成氢化物的元素及在动物源性食品中可能存在的元素, 选择了在 $10\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 砷中分别加入 $\text{Sn} (300\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Cu} (3000\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Sb} (50\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Zn} (2000\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Hg} (50\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Ca} (300\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Cd} (20\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 、 $\text{Pb} (200\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$, 对测定无干扰 (相对误差 $< \pm 10\%$)。可以认为本方法抗干扰能力强。试验还表明, 反应中所加入的硫脲-碘化钾混合溶液, 既可作为预还原剂, 还可作为掩蔽剂掩蔽一些离子的干扰。

3. 2. 4 消泡剂的影响

在动物源性食品的萃取液中, 还会有少量的有机物存在, 从而改变了溶液的表面活性。在反应过程中, 所产生的气泡将污染管路, 出现假信号等。为防止该情况的发生, 在测试液中要加入一定量的正辛醇, 改变溶液的表面张力, 防止气泡产生。经实验证明, 加 1—2 滴正辛醇可消除干扰。如果正辛醇加的过多, 就会产生分层现象, 影响检测结果。因此, 在该类样品的提取液中, 消泡剂的用量要适宜。

3. 2. 5 线性关系与检出限

在本实验条件下测定无机砷, 方法的线性范围在 $0\text{--}80\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 呈良好的线性关系, 相关系数 $r = 0.9996$ 。仪器检出限为 $0.34\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; 方法的检出限为 $0.25\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (称样量为 0.50g)。

3. 2. 6 方法的精密度和准确度

对蛤蜊和蚝味料样品进行加标回收率实验及重复测定 6 次, 结果见表 2。

3. 2. 7 样品检测结果

应用本方法对蛤蜊等多种动物源性食品中无机砷进行测定, 结果见表 3。

表 2 回收率及精密度实验结果 ($n = 6$)

样品名称	本底值 (μg)	加标值 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)	RSD (%)
蛤蜊	0.175	0.100	0.278	103	3.5
		0.200	0.367	96.2	
		0.300	0.471	98.7	
蚝味料	0.435	0.200	0.622	93.5	3.2
		0.400	0.830	98.8	
		0.600	1.023	98.0	

表 3 样品检测结果

样品名称	无机砷($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (本法)	无机砷($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (国标法)	相对标准偏差 (RSD, %)
蛤蜊	0.35	0.39	7.6
圣子	0.50	0.52	2.8
鸡肝	0.29	0.26	7.7
蚝味料	0.87	0.93	4.7
海藻风味料	4.5	3.5	1.8
蟹	—	—	—

实验结果表明, 由于受到生长环境、食用饲料等影响, 使某些动物源性食品中含有一定量的无机砷, 如蛤蜊、圣子、鸡肝、蚝味料等, 含量均 $< 1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。而海藻风味料, 无机砷含量较高, 接近总砷含量的一半。蟹的总砷含量虽有 $58\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但无机砷未检出。因此, 本方法的建立, 不仅为正确

评价动物源性食品安全性提供了科学依据,也为动物源性食品的质量控制提供了快速、准确的分析方法。

参考文献

[1] IARC Monographs: *On the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man*[M]. Lyons: IARC, 1980. 23. 48—51.
[2] 金阳,李薇雅. 食品中无机砷和有机砷的分离和测定[J]. 食品工业科技, 2003, 12(24): 92—93.

Determination of Trace Inorganic Arsenic in Animal-Sourced Products

JIANG Jin-Hua WEN Qiao-Ling HU Si

(Guangzhou Exit-Entry Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, P. R. China)

Abstract The animal-sourced products in $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrochloric acid solution were treated by microwave extraction and inorganic arsenic was extracted in the form of chloride. Trace inorganic arsenic was determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The detection limit of method is $0.25\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (0.5g) and the recoveries ranged between 93.3% — 103%. This method is fit for the quality control of the animal-sourced products in the process of manufacture.

Key words Inorganic Arsenic, Animal-Sourced Products, Microwave Extraction, Hydride Generation-Atomic Fluorescencespectrometry.

廉价光谱分析资料讯息

1. 《光电光谱分析》,周开亿主编,4册,16开,1236页,《光谱实验室》编辑部增刊,每套55元。
2. 《光谱实验室》2004年1—6期,16开,1248页,每套75元。
3. 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》,纳利莫夫著,余生等译,《光谱实验室》编辑部编,16开,396页,每册10元。
4. 《邮票上的光谱学和化学史》,周开亿等编,《科学出版社》出版,16开,158页,每册10元。
5. 《空心阴极放电及其应用》,周开亿主编,《真空科学与技术》杂志社出版,32开,798页,上下册,每套10元。
6. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》,周开亿主编,《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本(收藏本),16开,64页,每册30元。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址:北京市81信箱66分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,

邮编:100095