

原子荧光光谱法测定海藻肥中总砷与无机砷

倪张林 屈明华 丁明

(中国林业科学院亚热带林业研究所 浙江省富阳市大桥路 73 号 311400)

摘 要 原子荧光光谱法测定海藻肥中总砷和无机砷。硝酸-硫酸-高氯酸体系进行消解测定总砷, 5% HCl 提取测定无机砷, 仪器的检出限为 $0.05 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 3.2% ($n=11$), 样品中总砷和与无机砷的加标回收率分别为 89.8% 和 86.8%。

关键词 无机砷; 原子荧光光谱法; 海藻肥

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2010)02-0573-04

1 引言

海藻肥是一种使用海洋藻类生产加工的肥料, 海藻肥广泛用于我国绿色食品和有机食品的生产。但海藻中其高含量砷一直是人们关注的热点。砷长期以来一直被视为一种对人体有害的毒性元素, 而近代研究发现, 砷的毒性在很大程度上依赖于其化学形态, 虽然海产品中总砷(无机砷和有机砷)含量较高, 但新鲜海藻中的砷主要以无毒性的砷糖(AsS)和少量低毒的二甲基砷(DMA)形态存在^[1], 海藻肥是由海藻提取得来, 具有其特殊性, 所以深入研究海藻肥中的不同形态砷含量测定方法具有重要意义。本文通过氢化物还原-原子荧光光谱法对海藻肥中总砷以及无机砷的测定来探讨海藻肥中砷的含量以及存在的形态。

2 实验部分

2.1 实验仪器与材料

9130 原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司); Elix 水纯化系统(美国 Millipore 公司); SK2210LHC 温控超声波仪(上海科导超声仪器有限公司)。

砷标准溶液(100 mg/L) 从国家标准物质中心购得; 标准中间溶液(1.00 mg/L As): 取 1.00 mL 砷标准储备溶液, 用 5% HCl 溶液定容至 100 mL ; 标准使用溶液($40.0 \mu\text{g/L As}$): 取 1.00 mL 砷标准中间溶液, 用 5% HCl 溶液稀释定容至 25 mL , 当日现配; 硫脲、抗坏血酸溶液(5%) 分别取 10 g 硫脲、抗坏血酸, 加水溶解, 定容至 200 mL , 当日现配; 所有的试剂均是分析纯或优级纯。实验用水均为超纯水。

所用的玻璃器皿都经 30% HNO_3 浸泡 24h 以上。海藻肥样品从市场购得, 摇匀后使用。

联系人, 手机: (0)13819144748; E-mail: nizhanglin@yahoo.cn

作者简介: 倪张林(1982—), 男, 浙江省富阳市人, 硕士, 主要从事无机元素分析工作。

收稿日期: 2009-06-19; 接受日期: 2009-08-04

2 2 样品预处理

2 2 1 总砷测定的预处理

海藻中砷糖的含量很丰富, 砷糖在较低的氧化条件下就能转化为DMA, 但DMA 要完全转化无机砷需要 300 的温度, 采用硝酸-硫酸-高氯酸体系, 可以提高样品的消解温度, 使样品消解完全^[2]。

取约 0.5g 海藻肥于消解管中加入 2mL H_2SO_4 、5mL HNO_3 、1mL $HClO_4$, 加盖小漏斗浸泡过夜, 次日置于电热板上加热消解, 消解至 $HClO_4$ 白烟散尽, 开始冒硫酸白烟, 继续消解约 1.5h, 整个过程中为防止酸被蒸干, 要注意及时补加硫酸, 消解完毕, 将消解好的样品仔细洗入 25mL 容量瓶内, 加入硫脲抗坏血酸混合溶液和浓盐酸各 2.5mL, 用水定容至刻度待用, 同时做样品空白。

2 2 2 无机砷测定的预处理

海产品中砷形态较复杂, 对于海产品无机砷的提取方法, 在国内文献[3, 4]中已有关于此方面的报道, 普遍认为采用高浓度的盐酸长时间提取会破坏砷原有的形态, 从而干扰测定, 甚至给出错误的结果。为了不破坏原有砷的形态, 结合文献方法, 本文采用 5% HCl 作为提取剂, 采用超声提取的方式对无机砷进行提取, 提取液过滤后上机测定。为了验证 5% HCl 是否能较好的提取, 预先在海藻肥样品中加入无机砷标准液, 并在室温下放置 24h, 使无机砷标准液与海藻肥中的颗粒充分结合。用此样品来进行加标回收实验。

3 结果与讨论

3 1 无机砷提取条件选择

3 1 1 不同提取温度的影响

取 0.5g 样品加入 20mL 5% HCl 溶液后分别在室温(约 15)、35、45、55、65、75 下超声提取 15min, 用上述方法进行处理后结果见图 1, 由图 1 可见, 自 25 以上, 提取效果基本与温度关系不大, 但考虑到提取效果的稳定性, 我们采用 25。

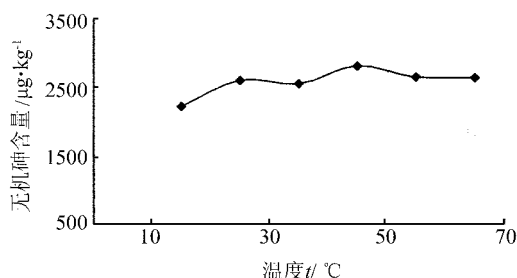


图 1 提取温度对无机砷提取效果的影响

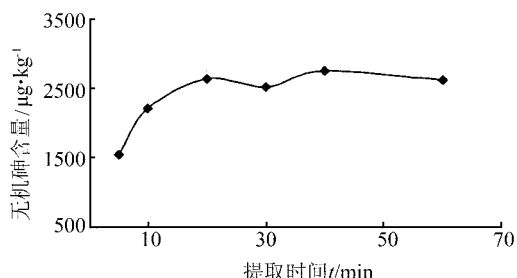


图 2 提取时间对无机砷提取效果的影响

3 1 2 不同提取时间的影响

将样品加入 20mL 5% HCl 溶液后分别在 25 下提取 5, 10, 20, 30, 40, 60min, 用上述方法处理后其结果见图 2, 由图 2 可知, 提取很快就能达到平衡, 这里我们采用 20min 作为最佳提取时间。

3 2 测量条件

3 2 1 载流浓度和硼氢化钾浓度选择

采用盐酸为介质测定砷, 荧光强度较高、线性好、允许范围较宽, 图 3 表示改变盐酸载流溶液的

浓度对荧光强度的影响, 当盐酸的体积分数为 5% 时, 荧光强度较为理想, 并且稳定性较好。

图 4 表示改变 KBH_4 载流溶液的浓度对荧光强度的影响, 表明当 KBH_4 溶液的浓度为 15g/L 时, As 的荧光强度和稳定性均较理想。当其浓度大于 15g/L 时, 由于反应产生的氢气量太大, 冲稀了砷的原子蒸气浓度, 荧光强度减弱, 且由于氢气量大使火焰不稳定, 测定的重现性变差。此外, 采用硼氢化钾为还原剂时, 采用 0.5% NaOH 溶液来溶解, 以保证溶液的稳定性。本实验选择 KBH_4 浓度为 15g/L 。

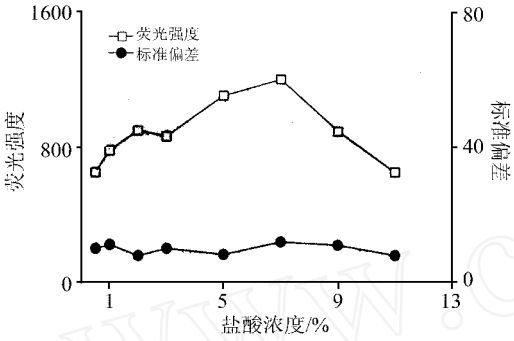


图 3 载流 HCl 浓度对荧光强度的影响

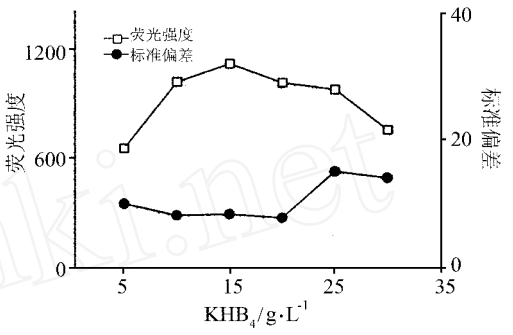


图 4 KBH_4 浓度对荧光强度的影响

3.2.2 仪器参数

原子化器温度 800°C , 原子化器高度 80mm , 灯电流 60mA , 负高压 270V , 载气流速 400mL/min , 屏蔽气流速 800mL/min , 进样体积 1.0mL , 延迟时间 1s , 读数时间 6.0s , 测量方式校准曲线法, 积分方式为峰面积。

3.2.3 检出限及精密度

按照仪器上述工作参数绘制校准曲线, 线性良好, 线性相关系数为 0.9993 , 曲线方程为: $L = 114.11C - 17.49$, 式中: L —— 荧光强度; C —— 砷溶液浓度 $\mu\text{g/L}$ 。对空白溶液连续测定 15 次, 取后 11 次的荧光值, 求得空白值的标准偏差, 根据检出限公式, 得出砷的检出限为 $0.05\mu\text{g/L}$, 满足测定要求。对 $10\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液连续 11 次测定, 测定后经计算, 得出 RSD 为 3.2% , 说明该方法精密度良好, 满足测定要求。

3.3 样品测定值及加标回收结果

按最佳实验方法, 对海藻肥中的总砷和无机砷分别进行测定以及加标回收试验, 测定其结果和回收率, 结果如表 1 所示, 由表 1 可知, 总砷的含量为 10.40mg/kg , 无机砷的含量为 2.82mg/kg , 海藻肥中总砷和无机砷的比例约为 $3.7:1$, 与文献[5]中新鲜海藻两者的比例比较表明: 海藻肥中的砷的形态没有因为加工过程而产生有机砷向无机砷的大量转化。

表 1 海藻肥中总砷和无机砷含量以及加标回收率

测定形态	含量 (mg/kg)	加入量 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)	回收率 (%)
总砷	10.40	5.00	14.89	89.8
无机砷	2.82	5.00	7.16	86.8

4 结论

(1) 海藻肥中的总砷采用硝酸-硫酸-高氯酸体系进行消解, 海藻肥中无机砷采用 25°C , 20min 超声提取。5% HCl 和 15g/L 硼氢化钾为载体测定总砷和无机砷, 可以得到最佳效果。此方法对海

藻肥中的无机砷提取效果好, 操作方便、快捷, 方法检出限和精密度均符合质量控制要求。

(2) 采用 0.5% 的 HCl 提取能避免其他有机砷形式转化为二甲基砷(DMA) 干扰测定, 如需知道样品中具体的有机砷形式必须借助如 HPLC-ICP-MS、HPLC-HGAFS^[6] 等联用技术。

参考文献

- [1] 韦昌金, 刘丽萍, 刘霁欣等. 无机砷分析方法的探讨[J]. 现代科学仪器, 2006, (6): 63—65
- [2] 徐强, 刘静, 赵娜等. 顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定海带中无机砷和总砷[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 380—383
- [3] 谢程亮, 马家海, 张华伟等. 紫菜中无机砷含量测定及分析[J]. 上海水产大学学报, 2008, 17(5): 553—558
- [4] 高继庆, 林洪, 张秀珍等. 原子荧光光谱法检测海藻中无机砷含量[J]. 分析试验室, 2008, 27(5): 111—114
- [5] 吴成业, 王奇欣, 刘智禹等. 海藻中无机砷超标问题研究[J]. 水产学报, 2008, 32(4): 644—650
- [6] 闫军, 高峰, 张锐等. 应用 HPLC-HGAF 联用技术测定海产品中无机砷的研究[J]. 现代仪器, 2007, 13(2): 14—17.

Determination of Total Arsenic and Inorganic Arsenic in Seaweed Fertilizer by Atomic Fluorescence Spectrometry

NI Zhang-Lin QU Ming-Hua DENG Ming

(Subtropical Forestry Research Institute of Chinese Academy of Forestry, Fuyang, Zhejiang 311400, P. R. China)

Abstract Total arsenic and inorganic arsenic in seaweed fertilizer were determined by atomic fluorescence spectrometry. $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HCl}$ was selected to digest the seaweed fertilizer for total arsenic determination. Inorganic arsenic was extracted by 5% HCl. The detection limit is $0.05\mu\text{g/L}$, the recovery of total arsenic and inorganic arsenic are 89.8% and 86.8%, and relative standard deviation is 3.2% ($n=11$).

Key words Inorganic Arsenic; Atomic Fluorescence Spectrometry; Seaweed Fertilizer

封四: “保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 3

不当挂名院士

1922 年 2 月 23 日, 苏联社会主义社会科学院主席团给列宁发来了一个通知书, 说 1922 年 2 月 5 日列宁被选为研究院院士。列宁看了这个通知书, 并在下面写了复函, 还注明: “誊在公文纸上, 交我签字。”

列宁复函写道: “非常感谢, 遗憾的是, 我因病根本无法履行社会主义研究院院士的哪怕最微小的职责。挂名的院士, 我不想当。因此, 请把我从院士名单中勾掉或不要列入名单。”

列宁的复函, 言简意赅, 发人深思。列宁具有渊博的知识, 授予院士头衔是当之无愧的, 可是, 列宁不这样看。他考虑到自己无法履行院士的职责, 便毅然拒绝当挂名院士。

不当挂名院士, 只是一件小事, 但是, 列宁这种革命责任心和谦虚谨慎的科学态度, 实在令人敬佩。

(原载 1981 年 1 月 17 日《北京晚报》, 作者: 郭熙)

本刊主编点评: 我也曾请卢嘉锡先生任《光谱实验室》主编, 但卢先生谢绝了。他说, 请我任主编, 抬举我, 表示感谢。但是我年老多病, 体弱事多, 又不是学光谱专业的, 别人当面不说什么, 但背后是有议论的, 也会说你拉大旗作虎皮, 对刊物不利。