

微波消解-原子荧光光谱法测定白酒中的总砷

严腊梅, 赵 静, 汪地强

(贵州茅台酒股份有限公司贵州茅台(白酒)检测实验室, 贵州 仁怀 564501)

摘要: 采用氢化物原子荧光法测定白酒中总砷。酒样在经 H_2O_2 和 HNO_3 微波消解除酸后, 在 5% HCl、20% $NaBH_4$ 和氩气流速为 300 mL/min 的优化实验条件下对不同样品砷含量进行测定。结果表明, 该方法具有良好的精密度和准确度, 线性关系良好, 其 $R=0.9997$, 方法检出限为 0.0626 $\mu\text{g/L}$, 精密度的 1.3%。其加标回收率为 86.69% ~ 115.23%。

关键词: 白酒; 微波消解; 原子荧光光谱法; 砷

中图分类号: O657.31 ; TS262.3 ; TS261.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2009)05-0107-03

Determination of Arsenic Content in Liquor by Microwave Digestion & Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

YAN La-mei, ZHAO Jing and WANG Di-qiang

(Inspection & Testing Lab of Guizhou Maotai Co. Ltd., Renhuai, Guizhou 564501, China)

Abstract: The arsenic content in liquor was measured by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. After H_2O_2 and HNO_3 microwave digestion of the liquor samples, arsenic content in different liquor samples was measured under the following optimized conditions: 5% HCl, 20% $NaBH_4$, and argon flow rate was at 300 mL/min. The results showed that such method had good precision and accuracy and good linear relationship ($R = 0.9997$). The detection limit of the method was 0.0626 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviation (RSD) was 1.3% and the recovery was 86.69% to 115.23%.

Key words: liquor; microwave digestion; hydride generation atomic fluorescence spectrometry; arsenic

砷是一种对人体健康具有危害性的元素。长时间暴露于砷环境下, 会对皮肤、呼吸道、心血管、胃肠道、血液、肝、肾、神经、生殖器官及系统造成不同程度的损害^[1~2]。联合国粮农组织、世界卫生组织食品添加剂专家委员会于 1967 年联合制定的针对人群的最大允许砷摄入量为 0.05 $\text{mg/kg}\cdot\text{d}$ ^[3]。砷在环境中广泛存在, 食品中砷的含量特别值得关注。近年来氢化物原子荧光技术日趋成熟, 广泛应用于环境、生物、地质等领域中^[4~5]。白酒作为我国的传统食品, 其食品安全控制具有重要意义。但目前对于白酒中砷元素测定的报道不多, 特别是应用氢化物原子荧光光度法测定白酒中砷元素的方法, 尚未见文献报道。本文针对白酒中砷元素的测定, 利用微波消解技术对样品进行前处理, 用原子荧光法测定总砷含量。该法具有消化时间短、试剂用量少、不易损失、操作简便、线性范围宽、抗干扰能力强、具较高的灵敏度和准确度等优点。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

O.I. Analytical 7295 微波消解仪 (美国 OI 公司); AFS-230E 型双道原子荧光光谱仪 (北京科创海光仪器公司); 砷空心阴极灯 (北京科创海光仪器公司)。

1.1.2 试剂

硝酸 (苏州晶瑞, UP 级); 盐酸 (天津科密欧, GR 级); 砷单元素标液 (1000 $\mu\text{g/L}$, 国家标准物质中心提供), 使用时稀释成 0.01 mg/L 的工作液, 以去离子水定容; 硼氢化钠 (国药集团, AR 级) 溶液: 使用时称取 10 g 溶于 500 mL 0.2% 的氢氧化钠溶液中, 氢氧化钠 (天津科密欧, AR 级); 硫脲 (天津科密欧, AR 级): 使用时称取 10 g 溶于 100 mL 去离子水中 (掩蔽剂)。

1.2 实验方法

1.2.1 微波消解仪条件

消解程序见表 1。

1.2.2 标准曲线绘制

分别准确吸取 0.01 mg/L 的工作液 0.00 mL、

基金项目: 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2007]2025 号)及贵州省高层次人才特助经费(TZJF-2007 年 6 号)资助项目。

收稿日期: 2009-02-11

作者简介: 严腊梅(1965-), 女, 工程师, 国家评酒委员, 从事白酒分析检测工作。

表1 微波消解仪工作参数

步骤	压力(P)	升压时间(min)	保持时间(min)
1	20	05:00	10:00
2	40	05:00	06:00
3	60	02:00	03:00
4	80	02:00	03:00
5	100	02:00	03:00
6	120	02:00	03:00
7	140	02:00	03:00
8	160	15:00	16:00

1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 和 9.00 mL 于 6 个 10 mL 具塞比色管中,定容至 10 mL,加入 1 mL HCl 和 1 mL 掩蔽剂,摇匀,室温下放置 20 min 后测定荧光强度。

1.2.3 原子荧光光谱仪工作条件

为使得到的测定结果准确可靠,对仪器的测定条件进行优化,以保证实验过程在最佳状态下进行。最终确定仪器参数,见表 2。

表2 原子荧光光谱仪工作参数

项目	As	项目	As
灯电流(mA)	50	延迟时间(s)	1.0
负高压(V)	270	读数时间(s)	10
原子化器高度(mm)	8	测量方式	Std. Curve
载气流速(mL/min)	300	读数方式	Peak Area
屏蔽气流速(mL/min)	900		

1.2.4 样品的处理

准确吸取 1 mL 白酒样品于消解罐中,加入 2 mL H₂O₂ 和 3 mL HNO₃ 混匀放置过夜后按程序消解,完毕后,开盖除酸,冷却,将其移入 10 mL 具塞比色管中,用去离子水定容至 10 mL,并加入 1 mL HCl 溶液和 1 mL 掩蔽剂,摇匀,室温下放置 20 min,同时作空白样品。与标准曲线在相同条件下测定荧光强度。

2 结果与分析

2.1 样品消解条件的选择

在样品消解中应尽可能地减少在消化过程中砷含量的损失,同时为了消除白酒中其他物质对砷测定的干扰,得到准确的分析结果,在测定前需将试样中所有的砷形

态转变为统一的 AS³⁺ 形式,因此对消化方法进行了选择比较。方法比较见表 3。

在对上述方法的研究选择中,方法三和方法四其回收率较好,但考虑到白酒中所含酒精量较高,与 HNO₃ 混合后经升温加压易发生爆炸,为使样品在微波消解过程中反应温和进行,最终选择了 1 mL 酒样 +2 mL H₂O₂+3 mL HNO₃,摇匀放置过夜,再进行微波消解的方法。

2.2 原子荧光光谱仪工作条件

样品经消化后所有砷形态均需转化为 As³⁺,考虑到 AS⁵⁺ 在浓 HCl 中更易被还原为 As³⁺,即生成 AsH₃,因此在标准管与样品管中均同时加入 1 mL 浓 HCl。同时为了使硼氢化钠溶液在酸性条件下能更好地与样品发生反应,因此选用 5% HCl 作为载流液。

氩气流速的高低也会影响测定结果,氩气流速过低,不能将 AsH₃ 完全吹入原子化器;过高则会稀释 AsH₃,两者都会导致峰面积响应信号下降,影响测定结果。本实验最终优化确定的氩气流速为 300 mL/min。

2.3 标准曲线的测定

通过对仪器测定条件的优化,对标准曲线进行测定,线性关系良好,R=0.9997。结果见表 4,标准曲线见图 1。

表4 标准曲线测定值

序号	标准浓度值(μg/L)	荧光强度值
1	0.000	56.300
2	1.000	135.810
3	3.000	271.725
4	5.000	433.780
5	7.000	567.968
6	9.000	723.220

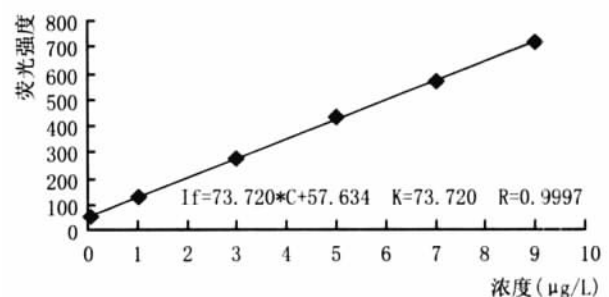


图1 标准曲线图

表3 样品消解条件的选择

项目	步骤	测定值(μg/L)	加标量(μg/L)	回收值(μg/L)	回收率(%)
方法一	将 50 mL 酒样蒸干至约 20 mL 左右,使酒精完全被蒸发,定容至 50 mL,吸样 10 mL+1 mL HCl+1 mL 硫脲。	0.000	3.000	1.1317	37.72
方法二	将酒样降至与葡萄酒相同度数,吸样 5 mL+3 mL HNO ₃ 摇匀静置过夜,电热板赶酸。	0.0517	3.000	0.0728	2.43
方法三	1 mL 酒样+2 mL H ₂ O ₂ +3 mL HNO ₃ ,微波消解,电热板赶酸。	3.4747	3.000	4.0651	135.50
方法四	1 mL 酒样+2 mL H ₂ O ₂ +3 mL HNO ₃ ,摇匀放置过夜,使其酒精自然蒸发,微波消解,电热板赶酸。	0.1580	3.000	2.8492	94.97

2.4 精密度分析

经对浓度为 3.000 $\mu\text{g/L}$ 的 As 标准工作液进行 11 次连续重复测定,结果见表 5。

表 5 精密度测定结果

序号	荧光强度	序号	荧光强度	序号	荧光强度
1	340.385	5	330.890	9	329.155
2	335.423	6	332.758	10	326.453
3	331.293	7	331.403	11	329.743
4	331.453	8	324.440		

精密度 (相对标准偏差) $RSD=SD/\bar{x}$, $SD=4.2352$, $\bar{x}=331.218$, 经计算得出该法精密度为 1.3%。

2.5 检出限

在最佳试验条件下,对标准空白进行 11 次重复测定,结果见表 6。

表 6 检出限测定结果

序号	荧光强度	序号	荧光强度	序号	荧光强度
1	5.052	5	4.225	9	0.093
2	4.707	6	3.815	10	3.423
3	4.750	7	4.868	11	4.170
4	1.890	8	2.427		

该方法检出限计算公式为 $DL=3 \times SD/K$, $SD=1.5380$, $K=73.720$, 经计算该法检出限为 0.0626 $\mu\text{g/L}$, 在该方法检出限下所得标准曲线相关系数 $R=0.9997$ 。

2.6 样品测定及回收率测定

按仪器最佳测定条件对不同香型白酒进行测定,结果见表 7。

表 7 样品测定及回收结果

试样	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
浓香型 1 号	0.4736	3	3.2827	109.42
浓香型 2 号	0.7217	3	3.1470	104.90
酱香型 1 号	0.7045	3	3.2906	109.69
酱香型 2 号	4.6555	3	3.3401	111.34
凤香型	3.0736	3	2.8178	93.93
米香型	6.0326	3	2.7938	93.23
清香型	3.8275	3	2.6007	86.69
药香型	2.3429	3	3.4570	115.23

在被调查的 6 种不同香型 8 个白酒样品中,发现在

不同地区生产的白酒中砷含量不一样,其原因可能是不同地区的生产用水砷含量不同,同时也与酿酒时所用的原辅料、生产工艺等密切相关。同时为了评价该方法是否适用于样品的制备,通过回收率试验验证原子荧光光谱法测定结果的准确性,将每一个样品均进行加标回收检测,以其中的酱香型 1 号样净样和添加了 3 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液的酱香型 1 号样同时做消除除酸处理后,用原子荧光光谱法测定其总砷含量。其回收率为 109.69% \pm 8.26% ($n=6$),表明样品在处理过程中损失较小,该方法适用于原子荧光光谱法对白酒中砷的检测。

3 结论

利用了较为先进的微波消解技术对样品进行消解,该方法具有消化时间短、试剂用量少、不易损失、操作简便等优点;AFS-230E 型双道原子荧光光谱仪在最佳条件下测定白酒中的砷元素,该法最低检出限为 0.0626 $\mu\text{g/L}$,在该方法检出限下所得标准曲线相关系数 $R=0.9997$,线性关系良好;对样品进行加标回收率的测定,得到回收率在 86.69%~115.23%之间,表明样品在处理时损失较小,该方法适用于对白酒中砷的检测,同时还具有线性范围宽、抗干扰能力强、具有较高的灵敏度和准确度等优点。

参考文献:

- [1] Fowler B.A. Biological and environmental effects of arsenic[M]. Elsevier Science Publishers B.V.,U.S.A, 1983.
- [2] Saha J.C.,Dikshit A.K.,Bandyopadhyay M.etc.Review of arsenic poisoning and its effects on human health.Critical[J].Rev. Environ. Sci.Tech.,1999,29(3):281-313.
- [3] 李玉环,王峰.氢化物发生原子荧光光谱法测定国产葡萄酒中的总砷含量[J].微量元素与健康研究,2005,04(22):40-42.
- [4] 赫旭,刘吉灵.氢化物-原子荧光法测定排污水中砷[J].理化检验-化学分册,2000,36(9):400-401.
- [5] 江志刚.氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[J].分析测试学报,1999,18(1):58-60.
- [6] GB/T 5009.11-2003,食品中总砷及无机砷的测定方法[S].
- [7] 阮新,杨立红,阮健.氢化物-原子荧光法测定葡萄酒中的砷和铅[J].酿酒,2002,29(1):95-96.

国酒茅台《福布斯》排行榜再进 55 位

本刊讯 2009 年 4 月 8 日《福布斯》杂志公布了全球 2000 大企业(Forbes Global 2000)排行榜,国酒茅台以优异的经营业绩和良好的市场表现再次进入 2000 强,较 2008 年排名再进 55 席,名列第 1198 位,在 178 家上榜的中国企业中,再次蝉联食品饮料企业第一名,领先第二名五粮液 268 个席位。

2008 年,茅台集团实现销售收入(含税)107.73 亿元,同比增长 15.9%,上交税利 40.31 亿元,同比增长 5%,企业总资产 206.81 亿元,同比增长 42.49%,资产保值增值率为 136.18%,茅台酒产量突破两万吨,同时提前两年实现了百亿集团的目标。

作为全球最权威、最受关注的商业企业排行榜之一,今年《福布斯》全球上市公司 2000 强中,共有来自 62 个国家的企业入选了《福布斯》全球上市公司 2000 强(Forbes global 2000),其中有 91 家中国内地企业、42 家中国香港企业、及 45 家中国台湾企业计 178 家中国企业(食品饮料企业只有 2 家)上榜入选。(彭云 吴永丽)