

饲料添加剂砷含量测定方法

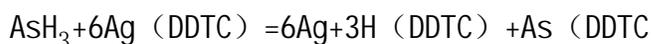
卢春香

砷过量可以损害机体组织，机理是它与动物组织中酶的巯基结合，使之灭活而产生毒性，尤其对消化道、肝、肾、肺、皮肤及神经组织更为严重。因此，为了减少和避免砷过量，保障人们的身体健康，严格检测饲料及原料中砷的含量，具有重要意义。目前，饲料中砷含量检测最常用的方法是银盐法（仲裁法）；饲料添加剂中砷含量检测多用砷斑法，此法为半定量方法，可测痕（微）量砷，由于该方法是用样品砷斑与标准砷斑进行对比的一种目测方法，当样品砷含量接近或大于标准时，不能进行定量是此方法的一大弊端。本实验是用银盐法检测饲料添加剂（硫酸铜、硫酸铁、氧化锌等）时所得出的一系列数据。实验过程中遇到的问题颇多，经多方面验证，发现该方法对于饲料添加剂砷含量测定仍存在不少问题。

1 国标中对饲料添加剂及磷酸盐、碳酸盐等检测方法简介

1.1 原理

样品经HCl溶解后，其砷以偏砷酸根离子态存在，经碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为3价砷后，被锌粒和酸产生新生态氢，形成砷化氢气体被Ag-DDTC吸收，所呈颜色与砷含量呈正比。



1.2 操作步骤

详见GB/T 13079-2006

2 结果与讨论

2.1 任选一硫酸铜和氧化锌样品，以国标中银盐法对两样品进行前处理。因硫酸铜样品中含有 SO_4^{2-} ，为防止该样品脱硫不净，对结果产生影响，加入乙酸铅来沉化硫，生成PbS沉淀，对过滤沉淀及未过滤沉淀进行比较，所测样品及回收率均相同，可见过滤与否并不影响检测结果。硫酸铜和氧化锌含量及回收率测定见表1，实验标准曲线见表2。

表1 硫酸铜和氧化锌含量及回收率测定

添加剂及添加标准	砷含量/(mg/kg)	回收率/%
CuSO_4	3.65	/
CuSO_4 +5mL砷标准(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	7.40	75.0
ZnO	未检出	/
ZnO+10mL砷标准(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	9.84	98.4

表2 实验标准曲线

$\mu\text{g}/\text{mL}$	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

A	0.017	0.047	0.080	0.171	0.241	0.318	0.410
R=0.9990 a=-0.2230 b=25.3592							

通过以上实验数据对比，所测回收率中氧化锌回收率较高。因在硫酸铜的测定过程中，样品分析后，砷以不稳定的高价态存在，由于加入了5mL 200g/L的乙酸铅溶液，高价砷有可能与铅结合成砷酸铅而产生沉淀，造成损失，导致回收率较低。

2.2 在以上实验数据及现象的基础上，又做了大量含有 SO_4^{2-} 的分析纯标品，对其进行了回收率的测定，主要用来验证是否所有含 SO_4^{2-} 的物质都不适合银盐法测定砷的含量。所测标准物质有硫酸铜、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸锌、硫酸镁等。通过实验证明，并不是所有含 SO_4^{2-} 的物质都不适合该方法，被测物质只有无水硫酸铜和硫酸铁回收率较低，甚至为零。因实验过程中涉及添加乙酸铅溶液，在此，也对加入乙酸铅溶液是否影响实验结果进行了验证（表3）。

表3 加入乙酸铅与不加乙酸铅结果及回收率对比

添加剂 纯品	样品砷含量/(mg/kg)		样+标准砷含量/(mg/kg)		回收率/%	
	加乙酸铅	未加乙酸铅	加乙酸铅	未加乙酸铅	加乙酸铅	未加乙酸铅
硫酸铜	未检出	未检出	0.62	1.16	12.0	23.0
硫酸铁	0.17	0.39	2.20	0.36	40.6	/
硫酸亚铁	0.02	0.43	4.64	3.15	92.4	63.0
硫酸锌	0.09	0.23	4.89	4.14	96.0	78.2
硫酸镁	0.09	0.52	4.74	4.21	93.0	73.8

由表3数据可以看出，乙酸铅的加入会严重影响砷的含量测定，未加乙酸铅的砷含量及回收率多数较低，这是由于样品中未脱净的硫与新生态氢结合成硫化氢气体，减少了与砷结合产生砷化氢的氢数量；加入乙酸铅，会生成硫化铅沉淀，防止了硫生成硫化氢对结果的影响，使氢与砷充分结合为砷化氢气体。

2.3 实验表明，所做样品、地点、试剂均同，而平行样品并不能达到允许的偏差范围（即样品不平行）。针对这一现象，采用了改变加入乙酸铅前后顺序的方法，因为以盐酸溶样后，无论样品还是样品中添加的标准品，都会将砷以高价态游离出来，而以偏砷酸根形式存在为不稳定价态，会与所加入的乙酸铅发生反应，生成砷酸铅沉淀，这会大量损失砷的含量。若先将样品中的高价态砷氧化还原，形成稳定的3价态砷（ As_2O_3 ），此时加入的乙酸铅溶液就不会沉化3价砷。

具体分析步骤：称样品1g（ ± 0.0002 ），加入10mL（1+3）HCl，再加8mL浓HCl，溶解，加水至35mL，加2mL（150g/L）碘化钾溶液，混匀，再加入1mL酸性氯化亚锡，充分混匀，静置15min。加入5mL乙酸铅溶液，煮沸，放置20min，加入4~5g锌粒，砷吸收液吸收。

样品回收率测定步骤：于样品中加入一定量的标准品，其他分析步骤均同于样品。若加完氧化还原剂后立即加入乙酸铅，与充分反应完全后再加乙酸铅应有很大区别，因为氧化还原反应时间太短会使高价砷还未全部转化为3价砷，就已经被沉淀，从而影响测定结果（表4和表5）。

综合表4和表5，虽然都是对相同样品及标品做含量和回收率测定，区别在于表4在加完氯化亚锡后，未充分氧化还原反应就加入了乙酸铅溶液。从理论上讲，立即加入乙酸铅会造成5价砷损失，使结果偏低，因损失多少不定，所以样品不平行；表5是充分反应完全后加入的乙酸铅溶液，此时加入乙酸铅应对实际结果影响不大。

表4 立即加入乙酸铅

样品	砷含量/(mg/kg)		回收率/%	
	+2 μ g	+5 μ g	+2 μ g	+5 μ g
硫酸铜 A	6.73	11.51	23.5	91.1
	8.25	4.41		14.76
硫酸铜 B	2.37	7.75	394.5	102.6
	5.20	15.60		7.28
标准硫酸铜	未检出	/	/	未检出
	未检出			未检出
标准硫酸铁	未检出	/	/	1.60
	未检出			3.08

注:样品回收率以平均值计算。

表5 反应 15min 后加入乙酸铅

样品	砷含量/(mg/kg)		回收率/%	
	2mL	5mL	2mL	5mL
硫酸铜 A	6.14	4.51	/	7.56
	4.73	2.32		2.46
硫酸铜 B	6.80	7.81	61.8	15.2
	6.58	8.04		10.27
标准硫酸铜	未检出	/	/	0.40
	未检出			0.90
标准硫酸铁	未检出	/	/	1.06
	未检出			0.70

注:以上两表回收率均以平均值计算。表4中的样品A和样品B虽然回收率较表5要高,但这是因样品含量有高有低所致。

2.4 在表5数据测定过程中,加乙酸铅后,并未煮沸放置20min,恐影响测定结果,以下是煮沸放置步骤是否对结果产生影响的实验,考察对象为标品硫酸铜和硫酸铁,未做样品对比(表6)。

表6 煮沸放置步骤对实验影响

标准品	砷含量/(mg/kg)		加砷标准含量/(mg/kg)		回收率/%	
	煮沸放置	未煮沸放置	煮沸放置	未煮沸放置	煮沸放置	未煮沸放置
硫酸铜	未检出	未检出	未检出	未检出	/	/
	未检出	未检出	未检出	未检出	/	/
硫酸铁	未检出	未检出	1.60	2.10	46.8	38.4
	未检出	未检出	3.08	1.74		

可见,煮沸放置步骤对实验有一定影响,但并不大。不过在操作过程中,建议煮沸放置,因为回收率虽然均达不到要求,但操作此步骤的回收率偏高。

3 结论

结合上述实验结论与平时积累经验,总结如下几点:

(1) 乙酸铅对实验结果影响很大,受硫的影响,加入乙酸铅回收率大于未加乙酸铅的回收率;

(2) 是否过滤硫化铅沉淀,对检测结果影响不明显;

(3) 改变乙酸铅的加入顺序,即还原前或还原后加入,对结果的测试有一定影响,还原

前加入比还原后加入所产生的白色沉淀多，很可能偏砷酸根与铅结合随之沉淀；

(4) 形成硫化铅沉淀后，是否煮沸放置样品对反应后的结果有一定影响，但不太明显；

(5) 加入锌粒不宜过少，太少的话产生氢气量不够与还原后的3价砷结合，使结果偏低；

(6) 不是所有含硫酸根离子的物质都不适合银盐法，该实验中，只有硫酸铜和硫酸铁不适用于此法。