

文章编号: 0254-5357(2007)06-0503-02

氢化物发生-原子荧光光谱法测定面粉中微量砷

王洪彬

(柴达木综合地质勘查大队化验室, 青海 格尔木 816000)

摘要: 样品用硝酸-高氯酸混合酸消解, 考察了氢化物发生-原子荧光光谱法测定面粉中微量砷的实验条件, 包括混合酸和还原剂硼氢化钾的用量。方法测定砷的线性范围为 0.0 ~ 30.0 $\mu\text{g/L}$, 仪器的检出限为 0.26 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 94.0% ~ 104.0%, 方法的精密度 (RSD $n=11$) 为 1.16%。方法操作简便、快速、灵敏度高。

关键词: 氢化物发生; 原子荧光光谱法; 砷; 面粉

中图分类号: O657.31; O613.63 文献标识码: B

Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Trace Arsenic in Flour Samples

WANG Hong-bin

(Laboratory of Chaidamu Comprehensive Geological Exploration Crew, Golmud 816000, China)

Abstract: A method for the determination of trace arsenic in flour samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) has been developed. The sample is digested with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ mixed acid. The experimental conditions including dosages of mixed acid and reducing agent KBH_4 are optimized. The instrumental detection limit is 0.26 $\mu\text{g/L}$ and the linear range is 0.0 ~ 30.0 $\mu\text{g/L}$ for arsenic. The recovery of the method is 94.0% ~ 104.0% with precision of 1.16% RSD ($n=11$). The method provides the advantages of high sensitivity, simple operation and high efficiency.

Key words: hydride generation; atomic fluorescence spectrometry; trace arsenic; flour

砷是一种毒性很大的元素, 对人的心肺、呼吸、神经、生殖、造血、免疫系统都有不同程度的损伤作用^[1]。另外由于大气、地下水、土壤、肥料和农药等的污染, 砷会在粮食的可食部分积累, 因此砷的测定已成为食品和环境监测的必测项目。我国现有测定砷的常规方法有砷斑法、银盐法^[2-3]均属于化学法, 方法灵敏度较低, 很难准确测定面粉中的微量砷。氢化物发生-原子荧光光谱法因具有灵敏度高、干扰少、操作简便、分析成本低、线性范围宽等特点, 在可形成氢化物元素的测定方面得到广泛应用^[4-5]。本文参考卫生部食品卫生监督所及前人所提供的原子荧光光谱法测定砷的方法^[6-10]应用原子荧光光度计对面粉中的微量砷进行测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-203E 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。工作条件为: 光电倍增管电压 400 V, 读数延迟时间 2 s, 灯电流 40 mA, 读数时间 10 s, 原子化器高度 8 mm,

温度 820 ~ 850 $^{\circ}\text{C}$, 读数方式为峰面积, 载气流速 600 mL/min, 屏蔽气流速 800 mL/min。

1.2 主要试剂

砷标准储备溶液: 1 g/L, 使用时逐级稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ 。
 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合酸 ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HClO}_4} = 4 : 1$)。
还原掩蔽剂: 50 g/L 硫脲 - 50 g/L 抗坏血酸 - 40 g/L 酒石酸混合溶液。

硼氢化钾溶液: 15 g/L, 称取 15 g KBH_4 溶于 1000 mL 2.0 g/L NaOH 溶液中。

以上试剂均为分析纯, 水为去离子水。

玻璃仪器使用前经 1 mol/L HNO_3 浸泡 24 h。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

取一定量面粉在 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 6 h, 冷却后储存于干燥器中备用。

称取同一样品 2.000 g 两份分别置于 150 mL 三角瓶中, 向其中一份加入适量的砷标准溶液, 然后同时加入 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合酸 15 mL。室温冷却消化过夜, 次日于

收稿日期: 2007-01-04; 修订日期: 2007-04-03

作者简介: 王洪彬 (1974-), 男, 山东曹县人, 工程师, 主要从事仪器分析工作。E-mail: lantian00152@163.com。

电热板上低温加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟时,再继续加热至剩余体积约为2 mL。若溶液颜色变深,说明样品未消解完全,应沿容器壁补加 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 混合酸反复消解,直至溶液清亮消解完全(切不可蒸干)。取下冷却后转移至25 mL容量瓶中,加入还原掩蔽剂10 mL,再加入6 mol/L HCl 2.5 mL后定容,摇匀,放置30 min后测定。同时做试剂空白。

1.3.2 标准曲线的绘制

吸取100 $\mu\text{g/L}$ 砷标准工作溶液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL于25 mL容量瓶中,分别加入还原掩蔽剂10 mL、6 mol/L HCl 2.5 mL后定容,摇匀,放置30 min后测定。

2 结果与讨论

2.1 混合酸的用量

用不同体积的混合酸消解样品,结果表明,加入混合酸15 mL即可消解完全,而且增大用量时测定值变化不大,故本实验选用混合酸15 mL。

2.2 硼氢化钾的浓度

KBH_4 浓度是影响As还原反应的重要因素。 KBH_4 在酸性溶液中产生活化氢,与As反应生成氢化物和氢气。在选定的仪器工作条件下,试验了As荧光强度随 KBH_4 浓度变化的影响,表1结果表明, KBH_4 浓度在12~18 g/L时,As的荧光强度基本上达到最大值。本实验选用还原剂 KBH_4 的浓度为15 g/L。

表1 硼氢化钾用量对砷测定的影响

Table 1 Effect of KBH_4 dosage on arsenic determination

$\rho(\text{KBH}_4)(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	I_f	$\rho(\text{KBH}_4)(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	I_f
5	306	18	540
10	510	20	520
12	540	25	500
15	550		

2.3 检出限、精密度和线性范围

按实验方法在最佳实验条件下测定砷的荧光强度,绘制标准曲线。砷含量在0.0~30.0 $\mu\text{g/L}$ 时荧光值 I_f (峰面积)与浓度 ρ 呈线性关系,回归方程为 $I_f = 27.55\rho + 26.11$,相关系数为0.9992。连续测量11份空白溶液,仪器自动进行统计,计算出仪器的检出限为0.26 $\mu\text{g/L}$ 。测定20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液11份,其相对标准偏差(RSD)为1.16%。

2.4 回收率

取市售面粉(西北地区不同产地)三份,按实验方法进行

处理,以选择的仪器条件进行测定,样品测定结果和加标回收情况见表2。结果表明,加标回收率为94.0%~104.0%。

表2 回收率试验^①

Table 2 Recovery test of the method

样品编号	$\rho(\text{As})(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			回收率 R/%
	样品含量	加标量	测定值	
1	0.132	0.05	0.184	104.0
2	0.121	0.05	0.168	94.0
3	0.106	0.05	0.155	98.0

^① $\bar{\rho}$ 为5次测定的平均值。

2.5 准确度

取3份国家一级标准物质用本法进行测定。表3结果可知,本法测定值与标准值基本一致。

表3 准确度试验

Table 3 Accuracy test of the method

标准物质	$\rho(\text{As})(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	标准值	本法测定值 ^①
小麦粉	0.22 ± 0.02	0.213
大米粉	0.051 ± 0.003	0.050
茶叶	0.28 ± 0.04	0.285

^①结果为11次测定的平均值。

3 参考文献

- [1] 颜世铭,洪昭毅,李增禧.实用元素医学[M].郑州:河南医科大学出版社,1999:384-388.
- [2] 杨惠芬,李元明,沈文.食品卫生理化检验标准手册[M].北京:中国标准出版社,1998:97.
- [3] GB/T 5009.45—1996 水产品卫生标准分析方法[S].
- [4] 李中玺.全自动氢化物发生-原子荧光光谱法测定汞、砷、锑等可形成氢化物元素[J].冶金标准化与质量,2005,43(1):9-12.
- [5] 李中玺,周丽萍.断续流动在线分离富集-蒸气发生原子荧光光谱法测定复杂环境样品中痕量镉[J].岩矿测试,2006,25(3):233-238.
- [6] GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [7] 陈小丽,朱建晖,陈敏,等.微波消解氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中砷[J].中国卫生检验杂志,2006,12(12):1449-1450.
- [8] 张宁.氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中的微量砷[J].食品科技,2006(8):239-241.
- [9] 常迪,王竹天.食品中砷及砷化合物分析方法研究进展[J].国外医学:卫生学分册,2006,33(2):121-125.
- [10] 曾宇崇.原子荧光光谱法同时测定食品中砷和硒[J].理化检验:化学分册,2005,41(7):475-476.