

# 虾粉中总砷测定方法的探讨

王 锰 卫晓红 王开宇 谢淑兰

(烟台市产品质量监督检验所, 烟台 264003)

**摘要** 用氢化物原子荧光光度法测定虾粉中总砷含量时, 对干法灰化、湿法消解、微波消解 3 种样品处理方法对虾粉中砷元素测定结果的影响进行了比较。通过试验确定了最佳消解条件。砷元素浓度在 0~10  $\mu\text{g}/\text{L}$  的范围内与荧光强度呈线性关系, 线性相关系数  $r=0.9996$ , 检出限为 0.2  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。比对结果表明, 干法灰化适合于测定虾粉中总砷的含量, 湿法消解测定总砷的含量偏低, 微波消解不适合测定虾粉中总砷的含量。采用干法灰化-氢化物原子荧光光度法测定虾粉中总砷含量, 加标回收率为 76.2%~106.0%。

**关键词** 虾粉 干法灰化 砷 原子荧光光度计

砷作为一种高毒元素, 在环境中广泛存在, 已引起了人们的普遍关注。许多研究证明, 砷会对人体皮肤、呼吸、心血管、胃肠道、血液、肝、肾、神经和生殖器官及系统造成损害, 甚至具有致癌毒性, 其中膀胱癌、泌尿道癌、肝癌、前列腺癌等内脏癌症, 与食用含砷的饮用水高度相关。近年来, 由于大量工业废水排放到江、河、湖、海, 砷化合物很容易进入水生生物组织中并富集, 给水产品造成重大污染, 危害人们的身体健康<sup>[1]</sup>。因此, 水产品中有害元素的检测, 日益受到人们的重视。目前食品中总砷的测定, 国标法有干法灰化和湿法消解。有文献报道采用微波消解-原子荧光法对食品中总砷含量进行测定<sup>[2]</sup>, 并取得了满意结果。因此笔者对于干法灰化、湿法消解、微波消解 3 种样品处理方法进行比较。经试验确定采用干法灰化-氢化物原子荧光光度法测定虾粉中的总砷。该法灵敏度高、干扰少、操作简便, 符合痕量分析要求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

原子荧光光谱仪: AFS-9130 型, 北京吉天分析仪器公司;

砷高强度空心阴极灯: 北京有色金属研究总院;  
微波消解仪: 美国 CEM 公司;

砷标准贮备液: 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 编号为 GBW(E) 080117, 国家标准物质研究中心;

砷标准溶液: 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 吸取砷标准储备溶液用 10% 盐酸逐级稀释而成;

硼氢化钾溶液: 10 g/L, 称取 2 g 氢氧化钾溶于约 200 mL 去离子水中, 加入 10 g 硼氢化钾并使其溶解, 用去离子水稀释至 1000 mL, 摆匀;

硫脲-抗坏血酸溶液: 硫脲、抗坏血酸的浓度均

为 50 g/L, 称取 5.0 g 硫脲和 5.0 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中;

硝酸、硫酸: 优级纯;

盐酸: 体积分数为 12%, 优级纯;

过氧化氢: 分析纯;

玻璃仪器使用前经 15% 硝酸浸泡 24 h;

实验所用试剂均为分析纯或分析纯以上;

实验用水为去离子水。

### 1.2 测试原理

样品经处理后, 加入硫脲使五价砷还原为三价砷, 然后加入硼氢化钾还原生成砷化氢, 由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷, 在砷空心阴极灯发射光下产生原子荧光, 其荧光强度与被测试样砷浓度成正比。

### 1.3 仪器条件

光电倍增管电压: 270 V; 砷空心阴极灯电流: 60 mA; 原子化器高度: 8 mm; 载气氩气流量: 400 mL/min; 屏蔽气流量: 800 mL/min; 读数方式: 峰面积, 读数时间为 10.0 s, 延迟时间为 1.0 s。

### 1.4 实验方法

#### (1) 干法灰化法

称取 0.1~0.2 g 样品于 50 mL 坩埚中, 同时做两份试剂空白。加 50 g/L 硝酸镁溶液 10 mL 及 1 g 氧化镁混匀, 低热蒸干, 炭化至无黄色烟, 移入 550℃ 马弗炉灰化 4 h。取出冷却, 小心加入 10 mL 盐酸溶液(1+1)以中和氧化镁并溶解灰分。将溶液移入 25 mL 比色管中, 向比色管中加入 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液, 定容, 混匀, 待测<sup>[3]</sup>。

#### (2) 湿法消解法

称取 0.1~0.2 g 样品于 100 mL 锥形瓶中, 同时做两份试剂空白。加入硝酸 10 mL 及高氯酸 2 mL, 摆匀后放置过夜。置于电热板上加热消解, 加热至高氯酸白烟散尽, 加硫酸 1.25 mL, 再蒸发至冒硫酸白烟。冷却, 用水将内容物转入 25 mL 比色管中, 向比色管中加入 2.5 mL 硫脲 - 抗坏血酸溶液, 定容, 混匀, 待测<sup>[3]</sup>。

### (3) 微波消解法

称取 0.1~0.2 g 样品于高压消解内罐中, 加入 6 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢, 放置片刻, 转入微波消解仪内。微波消解后, 于电热板上赶酸, 然后转移至 25 mL 比色管中, 向比色管中加入 2.5 mL 硫脲 - 抗坏血酸溶液, 定容, 混匀, 待测<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件优化

#### (1) 硼氢化钾浓度

硼氢化钾作为还原剂直接影响荧光强度, 当流速固定时, 硼氢化钾溶液浓度过高, 反应生成的氢气量过大, 火焰噪声明显增加, 信噪比降低, 灵敏度下降, 重现性变差, 且干扰加大, 背景值增加; 硼氢化钾溶液浓度过低则反应速度慢, 甚至反应不完全, 出峰缓慢且荧光信号降低。试验了硼氢化钾浓度对荧光强度的影响, 结果见图 1。由图 1 可知, 起初随着硼氢化钾浓度增加, 荧光强度逐渐增加, 在 8.0~12.0 g/L 的范围内荧光强度变化不大, 当硼氢化钾浓度大于 12.0 g/L 时, 由于反应生成的氢气量过大, 荧光强度反而减弱, 重现性变差。因此实验选择硼氢化钾浓度为 10 g/L。

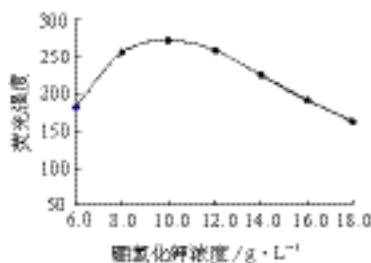


图 1 硼氢化钾用量对荧光强度的影响

#### (2) 介质及酸度

酸介质及酸度影响氢化物的产生效率。由于消解样品时采用 HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>, 因此试验了 HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub> 介质对测定结果的影响。试验表明, 除高氯酸介质灵敏度较低外, 其它 3 种介质的灵敏度相近, 故实验选用硝酸作为酸介质。不同酸度对测定砷的灵敏度也有影响, 酸度越大其

荧光强度也越大, 实验采用载流酸度为 0.4 mol/L。

#### (3) 还原掩蔽剂

由于消解后样品中的砷以高价态存在, 直接用硼氢化钾还原不完全, 导致测定结果偏低。试验了硫脲、硫脲 - 碘化钾、硫脲 - 抗坏血酸作为预还原剂的效果。结果表明, 硫脲 - 抗坏血酸混合还原剂的效果最佳。

#### (4) 仪器灵敏度

通过调整砷灯的电流以及负高压, 在测定标准系列低浓度的标准品时能够获得较高的荧光值, 达到实验所需的灵敏度要求。

### 2.2 标准曲线绘制

由砷标准储备液稀释配制 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L 的系列砷标准溶液, 分别加入硫脲 - 抗坏血酸溶液, 定容后混匀, 静置 30 min, 测定其荧光强度。以荧光强度 (Y) 对总砷浓度 (X, μg/L) 绘制工作曲线, 得回归方程为  $Y = 55.304X - 6.1114$ , 相关系数  $r = 0.9996$ , 线性范围为 0~10.0 μg/L。对试剂空白连续进行 12 次测定, 以 3 倍标准偏差除以校正曲线斜率计算检出限为 0.2 μg/L。

### 2.3 不同消解方式对总砷测定结果的影响

选择 3 种虾粉, 编号分别为 1#、2#、3#, 其中 1# 虾粉来自国家实验室比对样品, 2# 和 3# 虾粉购自市场。采用 3 种前处理方法对虾粉样品进行处理, 用原子荧光光谱仪测定其中的总砷含量, 分析结果见表 1。

表 1 不同前处理方法总砷的测定结果 ( $n=5$ )

虾粉 样品	干法灰化法		湿法消解法		微波消解法	
	平均值/ mg·kg⁻¹	RSD/%	平均值/ mg·kg⁻¹	RSD/%	平均值/ mg·kg⁻¹	RSD/%
1#	10.92	2.52	10.22	3.66	0.52	10.11
2#	5.78	2.34	5.44	4.23	0.29	9.58
3#	6.58	2.58	6.36	4.50	0.40	9.44

由表 1 可见, 干法灰化和湿法消解对测定虾粉中总砷含量结果接近。与湿法结果相比, 干法灰化结果稍微偏高, 是由于干法灰化比较完全。微波消解测定的结果明显偏离其它两种方法的测定值。

### 2.4 回收试验

在虾粉中加入适量的内标物, 按 1.4(1)~(3) 处理, 然后进行测定, 结果见表 2。由表 2 可知, 采用干法灰化、湿法消解和微波消解法测定虾粉总砷, 3 种方法的回收率均较高, 满足实验要求。而微波消解法的测定值明显偏离其它两种方法的测定结果, 表明此方法消解不完全, 原因是该方法的温度一般不超过 200°C, 加入的硝酸和双氧水不能把有机

砷转化为无机砷;另外因为水产品类样品中的有机砷存在形态主要是砷糖和砷脂类<sup>[4]</sup>,该物质相当稳定,普通的微波消解不能将之破坏而充分转化为无机砷,因此导致测定结果大大偏低。

表 2 分析方法的回收率试验结果

虾粉 样品	方 法	本底值/ mg · kg <sup>-1</sup>	加标量/ mg · kg <sup>-1</sup>	测得值/ mg · kg <sup>-1</sup>	回收率/ %
1 <sup>#</sup>	干法灰化法	10.92	5.00	15.00	81.6
	湿法消解法	10.22	5.00	14.03	76.2
	微波消解法	0.52	5.00	5.04	90.4
2 <sup>#</sup>	干法灰化法	5.78	5.00	11.08	106.0
	湿法消解法	5.44	5.00	9.46	80.4
	微波消解法	0.29	5.00	4.90	92.2
3 <sup>#</sup>	干法灰化法	6.58	5.00	11.30	94.4
	湿法消解法	6.36	5.00	10.63	85.4
	微波消解法	0.40	5.00	5.07	93.4

### 3 结语

通过对干法灰化、湿法消解、微波消解 3 种处理

方法以及回收试验比较,干法灰化更适合于测定虾粉中总砷的含量,湿法消解测定总砷的含量偏低,微波消解不适合测定虾粉中总砷的含量。但微波消解法在其它类食品的总砷测定方面应用还是很广泛,且回收率能够满足实验要求。

### 参 考 文 献

- [1] Chiou H Y, Chiou S T, Hsu Y H, et al. Incidence of transitional cell carcinoma and arsenic in drinking water: A follow - up study of 8102 residents in anarseniasis - endemic area in northeastern Taiwan[J]. Am J Epidemiol, 2001, 153:411 - 418.
- [2] 蔡玲. 微波消解 - 原子荧光光谱法测水产品中痕量砷和锑的研究[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(2):127 - 129.
- [3] GB/T 5009. 11 - 2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [4] Phillips D J H, Depledge M H. Metabolic pathways involving arsenic in marine organisms: A unifying hypothesis[J]. Mar Environ Res, 1985, 17:1 - 12.

## RESEARCH ON THE DETERMINATION OF TOTAL ARSENIC CONTENT IN SHRIMP POWER

Wang Kun, Wei Xiaohong, Wang Kaiyu, Xie Shulan

(Yantai City Products Quality Supervision and Testing Institute, Yantai 264003, China)

**ABSTRACT** Different pretreatment methods such as dry ashing, wet digestion, microwave digestion were discussed for the determination of total arsenic in shrimp powder. The best digestion conditions were confirmed. Concentration of total arsenic was linear with fluorescence intensity in the range of 0 - 10 μg/L. The results showed that dry ashing was more suitable for determination of total arsenic in shrimp powder. The result obtained by using wet digestion was lower than the actual content. Microwave digestion was not suitable for determination of total arsenic in shrimp powder. The recoveries of dry ashing - hydride generation atomic fluorescence method was 76.2% - 106.0%.

**KEYWORDS** shrimp powder, dry ashing, arsenic, atomic fluorescence spectrometer

### 绿色制造技术标准联盟正式成立

2010 年 2 月 2 日,由机械科学研究院总院中机生产力促进中心(下称“中心”)组织,中国机械工业联合会、北京机电研究所、重庆大学等 20 余家单位共同发起的绿色制造技术标准联盟(下称“联盟”)成立大会在北京召开。据了解,联盟以“十一五”国家科技支撑计划“绿色制造关键技术装备”重大项目成果为基础,由国内相关的研发单位、应用企业、标准化机构、行业协会以及检测、评定机构等共同发起,自愿组成。主要任务为:跟踪绿色制造技术发展前沿和国内外相关标准化动态,研究装备制造业绿色制造技术标准需求,开展共性问题和重点标准的前期研究和技术研讨工作;提出绿色制造技术标准体系、行业标准和国家标准制修订计划、标准化研究项目立项以及相关标准化方针和政策的建议;促进相关标准化机构之间的信息沟通、技术交流与标准协调工作,配合相关标准机构,组织联盟成员单位协助或参与相关国家或行业标准的研究与制定工作;组织开展国际、国内相关标准化技术交流活动,建立绿色制造技术标准平台,配合相关标准机构开展标准技术咨询、标准宣传与贯彻工作。

(林悦)

### 美国监管进口食品及药物安全新方针

美国食品及药物管理局(FDA)专员汉堡(Margaret Hamburg)表示,该局会对进口食品及药物安全采取新的监管方针。新方针顾及整条供应链的复杂性及供应链上每一点的产品安全问题。该局认为不能单靠为数不多的检查员在边界或外国厂房侦察问题,必须推行能防患于未然的制度。FDA 与世界各地的监管机构、生产商和供应商合作,现于中国内地、印度、哥斯达黎加、墨西哥、智利设有永久办事处,短期内扩展至约旦,以协助这些地区加强监管产品安全的能力。

FDA 推出全新的网上风险评估工具,英文简称「PREDICT」,协助审核员锁定高危货物进行检查,及加快低风险货物的清关速度(条件是进口商及报关者必须提供准确完备的资料)。这个 PREDICT 系统顾及各类因素,涵盖由产品本质是否高危(例如生海产)以至 FDA 从过往付运人或生产商检查结果所得的资料。FDA 亦可输入其它资料,例如泛滥、炎热天气或市场状况。检查员会根据各种因素相加所得的风险分数,率先处理风险最高的货物。

(中国化工仪器网)