

硝酸镁/乙醇溶液浸泡后灰化消解-原子荧光光谱法 测定海鱼粉中总砷

王丽雅, 袁金华, 赵士权

摘要:

[目的] 建立硝酸镁/乙醇溶液浸泡后灰化消解-原子荧光光谱法测定海鱼粉中总砷的检测方法。

[方法] 样品用硝酸镁/乙醇溶液浸泡过夜后, 再进行灰化消解; 消解液经过预还原, 用原子荧光光度计测定, 同时采用海鱼粉质控样品进行方法验证。

[结果] 砷标准曲线范围 0.00~10.00 $\mu\text{g/L}$; 相关系数 ≥ 0.9990 ; 检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$; 加标回收率 95.4%~100.4%, 相对标准偏差 $\leq 4.83\%$; 本法 6 次测定海鱼粉质控样品结果均在指定值的容许范围内[指定值 $(780 \pm 80) \mu\text{g/kg}$], 均值为 818 $\mu\text{g/kg}$, 相对标准偏差 3.42%。

[结论] 用硝酸镁/乙醇溶液浸泡后灰化消解-原子荧光法测定海鱼粉中总砷, 操作安全, 稳定性好, 准确度高, 尤其适用于动物类海产品中总砷的测定。

关键词: 总砷; 海鱼粉; 硝酸镁/乙醇溶液; 浸泡; 灰化消解; 原子荧光光谱法

引用: 王丽雅, 袁金华, 赵士权. 硝酸镁/乙醇溶液浸泡后灰化消解-原子荧光光谱法测定海鱼粉中总砷[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(8): 722-725. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.17170

Determination of total arsenic in sea fish powder by ashing digestion-atomic fluorescent spectrometry after being soaked in magnesium nitrate/ethanol solution WANG Li-ya, YUAN Jin-hua, ZHAO Shi-quan (Physical and Chemical Laboratory, Nanjing Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210003, China). Address correspondence to ZHAO Shi-quan, E-mail: yes54zs@163.com · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract:

[Objective] To establish a method of ashing digestion-atomic fluorescent spectrometry (AFS) for determination of total arsenic in aquatic animal products after being soaked in magnesium nitrate/ethanol solution.

[Methods] Samples were ashing digested after being soaked in magnesium nitrate/ethanol solution for a whole night. Then, the digestion solution was pre-reduced and determined by AFS. The result was verified using sea fish powder standard sample.

[Results] In terms of the proposed method, the standard curve range was 0.00-10.00 $\mu\text{g/L}$; the correlation coefficient was ≥ 0.9990 ; the detection limit was 0.05 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of the method were 95.4%-100.4%, with relative standard deviation $\leq 4.83\%$. All six verified values of sea fish powder standard sample were within the permitted range of $(780 \pm 80) \mu\text{g/kg}$, with a mean value of 818 $\mu\text{g/kg}$ and a relative standard deviation of 3.42%.

[Conclusion] The method of ashing digestion-atomic fluorescent spectrometry after being soaked in magnesium nitrate/ethanol solution is safe, stable, and accurate for the determination of total arsenic in animal seafood.

Keywords: total arsenic; sea fish powder; magnesium nitrate/ethanol solution; soak; ashing digestion; atomic fluorescent spectrometry

Citation: WANG Li-ya, YUAN Jin-hua, ZHAO Shi-quan. Determination of total arsenic in sea fish powder by ashing digestion-atomic fluorescent spectrometry after being soaked in magnesium nitrate/ethanol solution[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(8): 722-725. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.17170

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[基金项目] 南京市医学科技发展资金(编号: QRX11129)

[作者简介] 王丽雅(1991—), 女, 学士, 技师; 研究方向: 食品卫生理化检测; E-mail: 15895822102@163.com

[通信作者] 赵士权, E-mail: yes54zs@163.com

[作者单位] 南京市疾病预防控制中心理化检验科, 江苏 南京 210003

海洋生物体内砷的含量均较高:动物体内广泛存在砷甜菜碱,植物和软体动物中主要是砷糖,二甲砷则在动植物中都有分布^[1-2]。砷是对人体有害的元素,砷化合物能与蛋白质中的巯基结合,使之失去生理功能^[3]。目前,GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》规定食品中总砷的检测方法为电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法和氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)法。第二方法因仪器易得、灵敏度高、检出限低和干扰少等特点,成为测定总砷的常用方法^[4-5]。但国标规定的消解方法中:微波消解很难完全消解海鱼粉中的砷甜菜碱,主要由于消解温度、消解液用量和消解时间存在局限性,导致原子荧光测定结果偏低^[6];湿法消解需消耗大量硝酸、硫酸和高氯酸,污染重,且赶酸过程难控制,致使原子荧光测定结果不稳定^[7];干法消解虽耗时长,但结果稳定性好,也无须使用强氧化性酸,污染相对较小。但由于海鱼富含脂肪,干法消解时升温较快,有机砷易损失,导致总砷回收率偏低^[4,8],这与本实验室遇到的问题一致:使用干法消解-原子荧光法测定动物类海产品中的砷时,加标回收率仅有70%左右。

本研究对国标方法进行优化:海鱼粉、蛤和虾等动物类海产品在硝酸镁/乙醇溶液中浸泡过夜,低温蒸干后直接覆盖氧化镁粉末,再按干灰化-原子荧光法进行测定,结果稳定,精密度高,回收率高,满足测定要求,可成为测定动物类海产品中总砷的有效方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

AFS-9130双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司,中国),砷特种空心阴极灯(北京有色金属研究总院,中国),PYRO全自动微波灰化仪(Milestone,意大利),EH35A plus电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司,中国),ML203电子天平、XS-105DU电子天平(Mettler-Toledo,瑞士),DGC-9070B型干燥箱(上海森信实验仪器有限公司,中国)。

1.2 试剂与材料

海鱼粉质控样品(780 ± 80) $\mu\text{g}/\text{kg}$ [英国分析实验能力验证公司(FAPAS),T06109QC],砷单元素溶液标准物质100 mg/L(北京坛墨质检科技有限公司,BW30018-100-N-50),硝酸镁(分析纯)、乙醇(分析纯)溶液(150 g/L),硝酸(优级纯),硫脲(分析纯)+抗坏

血酸(分析纯)溶液(50 g/L+50 g/L),硼氢化钾(分析纯)溶液[15 g/L,介质为氢氧化钠(优级纯)5 g/L],盐酸(优级纯),氧化镁(分析纯)。

实验用水均为Milli-Q纯水仪(Millipore,德国)处理所得的超纯水;所用玻璃器皿及坩埚均用20%(体积分数)硝酸浸泡24 h后再用超纯水冲洗干净备用;所有试剂均在有效期内使用。

1.3 试验方法

1.3.1 样品预处理 参照《2016年江苏省食品放射性污染风险监测工作手册》对海鱼等样品进行预处理。选取可食部分,超纯水洗净,用纱布擦掉表面水珠,称鲜重;然后放入105℃干燥箱中烘干至恒重,称量干重,记录干鲜比;将干样品粉碎或研磨后,60目过筛,密封于塑料离心管,待测。

1.3.2 样品消解 称取样品约0.500 g于50 mL坩埚(已在马弗炉900℃空烧7 h)中,加入5.0 mL硝酸镁/乙醇溶液,浸没混匀,放置过夜。次日移至170℃电热板,蒸干。冷却后,加入约0.5 g氧化镁平铺于样品表面,保证全部覆盖;再置于电热板上炭化至无黑烟,移入全自动微波灰化仪550℃灰化4 h。取出放冷,纯水润湿后,加入3.0 mL盐酸中和氧化镁并溶解灰分,纯水分次洗涤坩埚后合并洗涤液至25 mL容量瓶,加入硫脲+抗坏血酸溶液1.5 mL,纯水定容至刻度,混匀,放置30 min,待测。同时制备样品空白。

1.3.3 仪器条件 本实验原子荧光仪均按以下工作条件进行测定。光电倍增管负高压:270 V;灯电流:60 mA;载气流量:400 mL/min;屏蔽气流量:800 mL/min;原子化器高度:8 mm;延时时间:1 s;读数时间:7 s。

1.3.4 标准曲线的制备 以新制5%(体积分数,下同)盐酸溶液为稀释液,取10.00 mL砷标准溶液(100 mg/L)稀释至100 mL容量瓶,再按此法逐级稀释,最终得砷标准使用液(100 $\mu\text{g}/\text{L}$)。吸取10.00 mL标准使用液于100 mL容量瓶,加入5.0 mL硫脲+抗坏血酸溶液(50 g/L+50 g/L),5%盐酸定容至刻度,混匀,得到10.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液。同时配制标准空白。标准曲线采用仪器自动稀释,标准系列质量浓度为2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。参照仪器工作条件,将原子荧光光度计调节至最佳工作状态,仪器自动扣除空白后绘制标准曲线,并进行线性回归。

1.3.5 样品测定与结果计算 同时测定标准溶液系列与待测样品溶液,仪器根据回归方程自动给出样品

中砷的浓度,并按公式计算出样品中总砷含量: $X = [(C - C_0) \times V \times 1000] / (m \times 1000 \times 1000)$ 。式中: X , 样品中砷的含量, mg/kg; C , 样品被测液中砷的测定质量浓度, ng/mL; C_0 , 样品空白消化液中砷的测定质量浓度, ng/mL; V , 样品消化液总体积, mL; m , 样品质量, g; 1000 为换算系数。

2 结果

2.1 检出限与标准曲线

仪器连续测定 11 次空白溶液, 自动给出检出限 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。根据检出限是标准偏差 3 倍的关系, 得砷的标准偏差为 0.017 $\mu\text{g/L}$, 按 10 倍标准偏差计算, 砷定量检出下限为 0.17 $\mu\text{g/L}$; 以取样量 0.500 g 计, 定容至 25 mL, 样品的最低检出限为 8.5 $\mu\text{g/kg}$ 。在上述仪器工

作条件下, 仪器自动稀释绘制出标准曲线, 标准曲线范围 0.00~10.00 $\mu\text{g/L}$, 曲线方程 $I_f = 62.41C - 3.91$, 相关系数 $r = 0.9993$; 荧光强度 I_f 与浓度 C 均存在良好的线性关系 ($r \geq 0.9990$)。

2.2 加标回收与精密度试验

为了评价方法的准确度和精密度, 本研究用海鱼粉样品进行了加标回收率和标准偏差试验。准确称取 18 份样品预处理所得海鱼粉样品各 0.500 g, 分别加入高、中、低 3 种质量分数的砷标准溶液, 每个质量分数取 6 个平行, 加标量为高 (400.00 $\mu\text{g/kg}$)、中 (250.00 $\mu\text{g/kg}$)、低 (150.00 $\mu\text{g/kg}$), 经样品消解步骤处理后测定, 同时做样品空白。由表 1 可见, 加标回收率 95.4%~100.4%, 相对标准偏差 $\leq 4.83\%$ 。表明该方法有较好的准确度和精密度。

表 1 加标回收率及相对标准偏差

本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)							回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	均值		
2.60	150.00	138.75	137.75	140.50	151.00	149.80	156.35	145.69	95.4	4.83
	250.00	237.95	239.80	245.60	252.80	236.10	244.50	242.79	96.1	2.31
	400.00	403.40	392.70	420.85	420.20	410.15	377.80	404.18	100.4	3.78

2.3 方法验证

取海鱼粉质控样品分成 3 组各 6 份, 分别加入 5 mL 浓硝酸 (I 组)、5 mL 硝酸镁/乙醇溶液 (II 组) 和 5 mL 硝酸镁水溶液 (III 组) 浸泡过夜后, 再按照本实验步骤进行消解, 原子荧光测定结果见表 2。除了 III 组外, I 组和 II 组结果都在指定值的容许范围内。虽然实验表明, 改进的浓硝酸及硝酸镁/乙醇溶液浸泡-干法消解都可取得较为理想的结果, 但从安全和环保等角度出发, 本实验选择用硝酸镁/乙醇溶液对样品进行浸泡。

表 2 海鱼粉质控样品中砷的质量分数 ($\mu\text{g/kg}$)

组别	试剂	样品						均值	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
I	浓硝酸	766	749	717	713	744	769	743	3.20
II	硝酸镁/乙醇溶液	791	812	781	835	853	834	818	3.42
III	硝酸镁水溶液	499	559	509	550	505	543	528	4.94

[注] 指定值为 (780 $\pm$ 80) $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 样品测定

2016 年江苏省食品污染风险监测工作中, 采用本实验方法对常见的市售动物类海产品进行测定, 以鲜重计, 按国标要求给出总砷结果平均值, 大黄鱼、虾、花蛤、鱿鱼和乌贼分别为 0.79、0.36、0.85、0.30 和 0.24 mg/kg。

3 讨论

本实验分别考察了浓硝酸、硝酸镁/乙醇溶液、硝酸镁水溶液对海鱼粉浸泡过夜后, 再用干灰化法消解, 最后用原子荧光测定的试验效果。

实验过程发现: 浸泡过夜后, 海鱼粉在 I 组浓硝酸溶液中能够完全溶解, 得到澄清透明溶液; II 组硝酸镁/乙醇溶液中的海鱼粉虽没完全溶解, 但呈糊状; 而海鱼粉在 III 组硝酸镁水溶液中几乎未见明显变化。动物类海产品中含有较多油脂和蛋白质, 其主要的有机砷化合物是砷甜菜碱^[2]。Goessler 等^[9]研究表明: 砷甜菜碱在硝酸氧化体系中最终会转化为二甲基砷, 且二甲基砷在硝酸氧化体系中具有一定的耐酸性和热稳定性。I 组浓硝酸对海鱼粉中的脂肪和蛋白质起到很强的溶解和氧化作用, 海鱼粉中的有机砷化合物在低温条件下也可得到充分的溶解和一定程度的预氧化; II 组硝酸镁/乙醇溶液助溶的原因主要在于乙醇具有溶解脂肪性物质的作用, 硝酸镁虽然高温下有氧化作用, 但是在低温乙醇体系中的氧化性和对脂的溶解作用均较弱; 硝酸镁和水均不具备溶解脂的能力, 所以 III 组硝酸镁水溶液即使浸泡过夜, 仍无法将海鱼粉溶解。

I 组浓硝酸浸泡过夜所得澄清溶液在电热板上蒸去多余的硝酸后, 加入硝酸镁水溶液, 使海鱼粉中有机

砷与硝酸镁充分混合;低温蒸干水分后加入氧化镁保护剂。Ⅱ组硝酸镁/乙醇溶液过夜后的乙醇极易蒸干,后直接加入氧化镁保护剂。海鱼粉中有机砷在550℃灰化加热过程中完全氧化,并以无机砷形式与氧化镁保护剂形成焦砷酸镁而被固定下来。硝酸镁助灰化剂高温灰化时同时具有氧化性和疏松作用,可大大加速消化过程;而之前的浸泡,完全避免了油脂给消解带来的影响。由于浸泡时间与硝酸镁/乙醇溶液的体积、样品量及其种类有关,实验发现:浸泡液体积只需完全浸没样品,浸泡过夜后均可得到最佳效果。鉴于实际操作方便,本实验未对浸泡量和浸泡时间进行考察。

浓硝酸浸泡处理过程污染较大,且危险性高;硝酸镁水溶液浸泡过夜未见明显溶解现象,回收率仅70%左右,不能满足测量要求;而硝酸镁/乙醇溶液浸泡过夜后,低温极易蒸干,直接加入氧化镁后灰化,荧光测定结果非常理想。因此,本实验建立了硝酸镁/乙醇溶液浸泡后灰化消解-原子荧光光谱法测定海鱼粉中砷的方法,并进行了方法学评价。以取样量0.500 g计,定容至25 mL,样品的最低检出限为8.5 μg/kg;标准曲线相关系数 ≥ 0.9990 ;加标回收率95.4%~100.4%,相对标准偏差 $\leq 4.83\%$;同时采用英国FAPAS海鱼粉质控样品进行了验证,检测结果均在指定值的容许范围内。可见,该方法有效地减少了因海鱼粉中油脂和有机砷含量过高给总砷测定带来的影响,准确度高,精密度好,操作安全,易于推广。此外,该方法能满足实验室大批量处理样品的需求,适用于动物类海产品中总砷的测定,可为完善相关标准提供参考,对监测动物类海产品的砷污染有很重要的意义。

参考文献

- [1] 臧汝瑛,许振伟.海产品无机砷检测及含量控制技术研究[J].食品工程,2014(1): 41-43.
- [2] 李卫华,韦超,张新荣.中国海产品含砷形态的调查[J].广西师范大学学报(自然科学版),2003,21(3): 74-75.
- [3] 北京师范大学无机化学教研室,华中师范大学无机化学教研室,南京师范大学无机化学教研室.无机化学:下册[M].4版.北京:高等教育出版社,2003: 548.
- [4] 方兰云,姚浔平,王立.改进的湿法消解-原子荧光光谱法测定海产品中总砷[J].中国卫生检验杂志,2011,21(4): 839-841.
- [5] 赵海峰,胡彦兵,汝少国.原子荧光测定食品中总砷方法的改进与探讨[J].中国海洋大学学报,2014,44(4): 37-41.
- [6] 安建博,沈讷敏,张玮玮,等.原子荧光法测定食品中总砷的3种前处理法比较[J].中国食品卫生杂志,2015,27(5): 520-524.
- [7] 袁金华,赵士权,陈辉.干法消化-原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷和铋[J].环境与职业医学,2014,31(6): 479-481.
- [8] 姜诚,张平.海产品中总砷的消解方法研究[J].微量元素与健康研究,2010,27(2): 47-48, 53.
- [9] Goessler W, Pavkov M. Accurate quantification and transformation of arsenic compounds during wet ashing with nitric acid and microwave assisted heating[J]. Analyst, 2003, 128(6): 796-802.

(收稿日期:2017-02-23;录用日期:2017-06-21)

(英文编辑:汪源;编辑:丁瑾瑜;校对:汪源)

【告知栏】

《环境与职业医学》杂志免收审稿费的通知

本着竭诚为广大作者和读者服务的宗旨,《环境与职业医学》杂志从2016年1月1日起免收审稿费。

《环境与职业医学》唯一投稿方式是在线投稿,官方网址为<http://jeom.scdc.sh.cn:8081>。广大作者投稿时,请注意阅读网站主页公布的“作者指南”,认真检查稿件的研究内容是否符合《环境与职业医学》刊载范畴,写作格式是否符合本刊的要求。网上投稿时务必填写必要项目,并按照本刊要求提供所需的投稿材料,以免延误送审时间。

欢迎业内新老作者踊跃投稿,继续关注和支持本刊的发展。

《环境与职业医学》杂志编辑部