

乳和乳制品中无机砷测定方法的探讨

那斯琴高娃*, 满都呼, 乌尼尔, 其其格, 常建军, 宋晓东

(内蒙古蒙牛乳业集团股份有限公司, 呼和浩特 011500)

摘要: **目的** 对原子荧光光谱法测定乳和乳制品中无机砷的方法中仪器的工作参数、还原剂浓度选择等条件进行了探讨。**方法** 通过一系列实验选出了测定最佳条件。**结果** 在选定的最佳仪器条件下检出限为 0.22 ng/mL、回收率为 98%~105%、相对标准偏差为 1.38%。**结论** 本方法具有灵敏度高、重现性好、准确性高等特点, 适合用于分析乳和乳制品中无机砷的含量。

关键词: 原子荧光光谱; 无机砷; 乳和乳制品

Discussion on the determination of inorganic arsenic in milk and dairy products

NA SI Qin-Gao-Wa*, MAN Du-Hu, WU Ni-Er, QI Qi-Ge, CHANG Jian-Jun, SONG Xiao-Dong

(Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co. Ltd., Hohhot 011500, China)

ABSTRACT: Objective Study on conditions such as instrument parameters and reducing agent concentrations were discussed in atomic fluorescence spectrometry for the determination of inorganic arsenic in milk and dairy products. **Methods** A series of experiment parameters were selected to determine the optimum conditions. **Results** The detection limit of the selected instrument conditions was 0.22 ng/mL, the recovery rate was 98.0%~105%, the relative standard deviation was 1.38%. **Conclusion** This method has high sensitivity, good reproducibility, high accuracy, and it is suitable for the analysis of inorganic arsenic content in the milk and dairy products.

KEY WORDS: atomic fluorescence spectrometry; inorganic arsenic; milk and dairy products

1 前言

无机砷俗称“砒霜”, 国际癌症研究机构于 1980 年将无机砷正式确认为人类致癌物。砷的化合物均有剧毒。砷的污染来源为矿渣、染料、制革、制药、农药等废渣或废水, 以及因泄漏、火灾等意外事故而产生的污染。当发生砷化物的污染事故时, 砷化物多经消化道进入人体, 引起全身中毒症状, 一般表现为四肢无力、腿反射迟钝、肌肉萎缩、皮肤角质化、黑色素沉积并出现食欲不振、消化不良、呕吐、腹泻等^[1]。

因此食品安全检测项目中, 重金属无机砷是主要的控制项目之一。目前无机砷国标检测方法为 GB/T 5009.11-2003^[2]氢化物原子荧光光谱法。本文在国标检测方法基础上对原子荧光光谱仪仪器条件及还原剂用量进行了优化, 通过一系列实验选出了乳和乳制品中无机砷测定的最佳实验条件, 结果令人满意。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

AFS-2202E 型原子荧光光度计(北京海光仪器公

*通讯作者: 那斯琴高娃, 学士, 分析研究员, 高级工程师, 主要研究方向为食品仪器分析检测。E-mail: gaowa@mengniu.cn

*Corresponding author: NA SI Qin-Gao-Wa, Analysis Researcher, Senior Engineer, Inner Mongolia Mengniu Dairy Group, Helingeer Shengle Economic Park, Hohhot 011500, China. E-mail: gaowa@mengniu.cn

司); 砷空心阴极灯(北京海光仪器公司); 水浴锅(北京中兴伟业仪器公司)。

砷标准储备液 (1 mg/mL, GBW08611, 国家标准物质研究中心); 硝酸(优级纯, 北京化工厂); 氢氧化钾(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 硼氢化钾(优级纯, 天津福晨化学试剂厂); 盐酸(优级纯, 北京化工厂); 碘化钾(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 硫脲(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 正辛醇(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 还原剂 (称取 7.5 g 硼氢化钾溶于 5 g/L 的氢氧化钾溶液中定容至 500 mL); 载流(5% 盐酸)。

实验中所有器皿均经(1:1)硝酸溶液浸泡过夜, 再用超纯水冲净后备用。

2.2 仪器工作条件^[3]

光电倍增管负高压 270 mV; 灯电流 60 mA; 原子化器高度 8 mm; 载气流量 300 mL/min; 屏蔽气流量 800 mL/min; 测量方式为标准曲线法; 读数时间为 10 s。

2.3 样品前处理

称取 5 g 左右均匀样品于具塞刻度试管中, 加入 5 mL 盐酸, 再用 1:1 的盐酸定容至 25 mL, 混匀, 放置 60 的水浴 18 h, 其间多次振摇, 使样品充分浸提^[2]。取出冷却后过滤, 取滤液 4 mL。加硫脲碘化钾溶液 2.5 mL, 加 4 滴正辛醇, 用超纯水定容, 待上机, 同时做空白对照。

2.4 标准系列溶液的配制

将 1000 μg/mL 的砷标准储备液稀释配制成 0.1 μg/mL 的砷标准中间液, 再从 0.1 μg/mL 的砷标准中间液分别吸取 2.5、2.0、1.5、1.0、0.5、0.0 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加硫脲碘化钾溶液 2.5 mL, 再加 1:1 的盐酸 10 mL, 加 4 滴正辛醇, 用超纯水定容至刻度, 混匀, 备用。

2.5 测定

设定好仪器的最佳测定条件, 仪器先自动测定标准曲线, 然后转入样品空白及样品溶液的测定。

3 结果与讨论

3.1 空心阴极灯电流

在一定范围内灯电流与荧光强度值成正比。但灯

电流过大, 会发生自吸现象, 而且噪声也相应增大, 灯的寿命缩短^[4]。本文选择砷灯的电流为 60 mA。

3.2 光电倍增管负高压

在一定范围内负高压与荧光信号成正比。负高压越大, 放大倍数越大, 但同时暗电流等噪声也相应增大, 当光电倍增管负高压在 200~500 V, 光电倍增管的信号噪声比是恒定的。因此, 在满足分析要求的前提下, 尽量不要把光电倍增管负高压设置太高^[5]。本文选择光电倍增管负高压为 270 mV。

3.3 还原剂浓度的选择

改变还原剂浓度 5~15 g/L, 上机测定 2 ng/mL 砷标准溶液荧光强度。实验数据见表 1。

表 1 荧光强度随还原剂浓度变化
Table 1 Fluorescence intensity changed with the reducing agent concentration

| 还原剂浓度(硼氢化钾-氢氧化钾)(g/L) | 荧光强度 |
|-----------------------|---------|
| 5~2 | 11.660 |
| 7.5~2 | 84.148 |
| 10~2 | 210.233 |
| 15~5 | 357.02 |

从上表可以看出, 还原剂浓度为 5~15 g/L 时灵敏度最好。

3.4 标准曲线的绘制及线性关系

无机砷标准曲线的回归方程 $Y=164.04X+12.427$, 相关系数为 0.9998, 标准曲线见图 1。

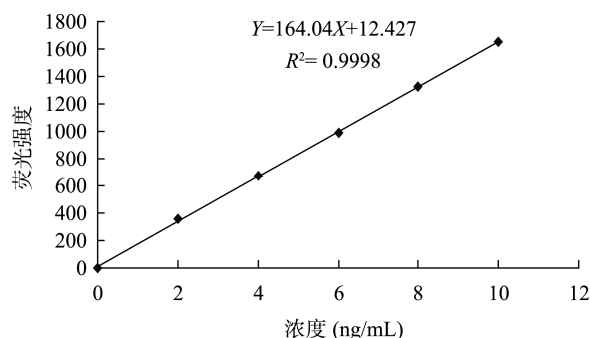


图1 无机砷标准曲线

Fig. 1 Standard curve of inorganic arsenic

3.5 样品及回收率的测定

用优化后方法检测样品及回收率检测结果见表 2。

表2 样品及回收率检测结果
Table 2 Samples and recoveries detection results

| 样品编号 | 荧光值 | 浓度(ng/mL) | 样品质量(g) | 检测结果(mg/kg) | 回收率(%) |
|-------|--------|-----------|---------|-------------|--------|
| 样品1 | 105.64 | 0.606 | 5.0368 | 0.00750 | / |
| 样品2 | 37.90 | 0.036 | 5.0500 | 0.00045 | / |
| 样品3 | 90.79 | 0.481 | 5.0170 | 0.00590 | / |
| 样品4 | 36.83 | 0.027 | 5.0374 | 0.00033 | / |
| 回收率本底 | 21.78 | 0.000 | 5.0238 | 0.00000 | / |
| 回收率 | 537.39 | 4.244 | 5.0452 | 0.05300 | 105% |
| 回收率 | 498.30 | 3.914 | 4.9964 | 0.04900 | 98% |

3.6 检出限的测定

连续测量空白溶液 11 次, 得到其荧光信号的标准偏差为 10.82, 标准曲线回归方程斜率为 150.17, 计算出检出限为 0.22 ng/mL。

3.7 精密度的测定

连续测量 6 次浓度为 6 ng/mL 的标准溶液, 其检测结果为 6.451、6.381、6.441、6.337、6.348、6.209 ng/mL。计算出其相对标准偏差为 1.38%。

4 结论

本文通过实验分析和测试条件优化, 确定了无机砷检测的最佳还原剂浓度和灯电流、负高压等仪器参数, 建立了原子荧光光谱法分析乳和乳制品中无机砷的方法, 在选定的最佳条件下本方法检出限为 0.22 ng/mL、回收率为 98%~105%、精密度的 1.38%。本方法具有灵敏度高、准确性好等优点。

参考文献

- [1] 邬春华, 吕元琦. 微波消解原子荧光光谱法测定生物样品中砷汞[J]. 理化检验 2: 化学分册, 2006, 42(1): 41-42.
Wu CH, Lv YQ. Determination of arsenic and mercury in biological samples by atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion[J]. Phys Test 2: Anal Chem, 2006, 42 (1): 41-42.
- [2] GB/T 5009.11-2003 中华人民共和国国家标准. 食品中无机砷

的测定方法[S].

GB/T 5009.11-2003 The national standard of the People's Republic of China. Method for determination of inorganic arsenic in food [S].

- [3] 王鹏. 氢化物发生原子荧光法测定化妆品中微量砷[J]. 环境与健康杂志, 1998, 15(1): 27-28.
Wang P. Determination of trace arsenic in cosmetics by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. J Environ Health, 1998, 15(1): 27-28.
- [4] 贾春晓. 现代仪器分析技术及其在食品中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
Jia CX. Modern Instrumental Analysis Technology and Its Application in Food [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典, 2005 年版 2 部[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
The State Pharmacopoeia Committee. The People's Republic of China Pharmacopoeia, 2005, 2nd Edition [S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

(责任编辑: 佟丽)

作者简介



那斯琴高娃, 学士, 分析研究员, 高级工程师, 主要研究方向为食品仪器分析检测。
E-mail: gaowa@mengniu.cn