

固体进样涂层石英炉电热蒸发与原子荧光 联用快速检测食品中的砷含量

尚德荣¹, 翟毓秀¹, 宁劲松¹, 赵艳芳^{1*}, 杨元昊², 盛晓风¹, 丁海燕¹, 康绪明¹

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 农业农村部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 青岛 266071;
2. 中国水产科学研究院黄河水产研究所, 陕西省水产研究所, 西安 710086)

摘要: **目的** 建立固体进样涂层石英炉电热蒸发原子荧光光谱法快速检测食品中的砷含量。**方法** 直接使用石英样品舟准确称取粉末试样, 通过涂层石英炉电热蒸发器串联原子荧光光谱仪, 实现了固体试样直接进样测定食品中的As, 无需消解和基体改进剂及其它试剂。**结果** 在一定范围内砷含量与荧光值有良好的线性关系, 相关系数大于0.99, 检出限为0.2 μg/kg, 定量限为0.7 μg/kg, 加标回收率为88.3%~97.2%, 相对标准偏差为2.12%~4.23%。**结论** 石英炉电热蒸发器性能稳定, 样品个体差异对测定无影响, 满足仪器微量进样要求, 可以准确、快速测定食品中砷的含量, 为有效开展风险评估提供技术支撑。

关键词: 砷; 固体进样; 电热蒸发; 原子阱在线捕获

Rapid determination of arsenic in food by solid injection coating quartz furnace electrothermal evaporation atomic fluorescence spectrometry

SHANG De-Rong¹, ZHAI Yu-Xiu¹, NING Jin-Song¹, ZHAO Yan-Fang¹, YANG Yuan-Hao²,
SHENG Xiao-Feng¹, DING Hai-Yan¹, KANG Xu-Ming¹

(1. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Shaanxi fisheries institute, Yellow River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Xi'an 710086, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of arsenic in food by solid injection coating quartz furnace electrothermal evaporation atomic fluorescence spectrometry. **Methods** A quartz sample boat was directly used to accurately weigh and take powder samples, solid samples were directly injected to determine As in food by coated quartz furnace electric heating evaporator-atomic fluorescence spectrometer, without the need for digestion and matrix modifier and other reagents. **Results** There was a good linear relationship between arsenic content and fluorescence value within a certain range, and the correlation coefficient was greater than 0.99. The limit of detection was 0.2 μg/kg and the limit of quantitation was 0.7 μg/kg. The recoveries of standard addition were 88.3%~97.2%, and the relative standard deviations were 2.12%~4.23%. **Conclusion** The

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ14014906)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(20603022018005)、陕西省水利科技计划项目(2015SLKJ-22)

Fund: Supported by National Major Scientific Instruments and Equipment Development Project (2011YQ14014906), Special Funds for Fundamental Research Business Expenses of Central Public Welfare Research Institutions (20603022018005), Shaanxi Water Conservancy Science and Technology Project (2015SLKJ-22)

***通讯作者:** 赵艳芳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。E-mail: zhaoyf@ysfri.ac.cn

***Corresponding author:** ZHAO Yan-Fang, Ph.D, Associate Professor, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China. E-mail: zhaoyf@ysfri.ac.cn

performance of the quartz furnace electrothermal evaporator is stable, and the individual differences of the samples have no effect on the determination. The requirements for micro-injection of the instrument can be met, and the content of arsenic in the food can be accurately and quickly determined, which provides technical support for effective risk assessment.

KEY WORDS: arsenic; solid sampling; electrothermal vaporization; on-line trapping of atomic traps

1 引言

砷(arsenic, As)是一种毒性较高的污染元素,它广泛存在于土壤、水体和生物体中;据报道消费者日常所食用的海藻、鱼类、贝类、香菇和食用真菌、水稻和一些肉制品中总 As 含量最高^[1-3],因此在 80 年代早期砷就被列为人类致癌物^[4,5]。

食品中 As 的确证性检测方法较为成熟,原子荧光法(Atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[6-8]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP/MS)^[9-11]等,上述方法均需将样品加酸浸泡、消解处理,既耗时又费力且极易造成样品污染或待测元素损失,检测准确度低。固体进样分析可有效解决上述问题,最新研制的电热蒸发与石墨炉原子吸收光谱法^[12],原子荧光光谱法,电感耦合等离子体发射光谱串联质谱法^[13,14],利用原子阱捕获技术特异性将待测元素与基体分离可直接固体进样^[7]或悬浮液进样测定^[8],但食品中 As 作为微量进样分析方法的直接检测报道较少。

本研究研究使用涂层石英炉材质装置和石英样品舟,针对食品中有机物含量高基质复杂的特点,建立固体进样涂层石英炉电热蒸发原子荧光光谱法(SS-ETV-AFS)快速测定食品中砷含量,优化了样品前处理方法和固体进样装置参数,实现了无消解直接进样,通过对有证标准物质和试样加标回收率实验,并利用目前现行的食品中 As 的测定方法对其进行了方法验证,为食品安全监督检验时效性强的要求提供了技术支撑。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与实验材料

DAA-5300 固体直接进样测砷装置(国家重大科学仪器设备开发专项研制设备 2011YQ14014906); 8230 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)。

氧化铝(优级纯,上海跃江钛白化工制品有限公司); 混合气体 Ar-H₂(85:15, V:V)。

大米 GBW10045、菠菜 GBW10015、黄鱼 GBW08573 和紫菜 GBW10023 均购于国家标准物质中心;四角蛤和西兰花购于超市。

2.2 实验方法

2.2.1 测试过程

粉末样品直接使用石英样品舟准确称取 2.0~15 mg(视其 As 含量而定)上机测定,其它固体样品需粉碎或匀浆后称取样品上机测定。

2.2.2 固体进样测砷技术方法的原理

固体进样测砷技术方法的原理如图 1 所示。固体试样经过灰化、蒸发/捕获、通过石英阱捕获、释放,由串联 AFS 进行检测。

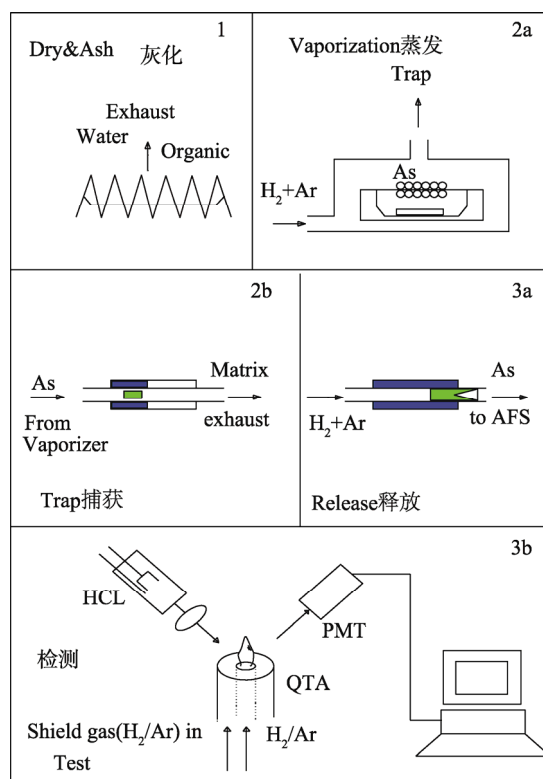


图 1 固体进样测砷技术原理图

Fig.1 Schematic diagram of the ETV-AFS

2.2.3 分析过程与仪器条件

固体进样装置串联 AFS,分析过程和相关仪器参数见表 1。

表 1 固体进样装置分析过程和原子荧光光度计工作参数
Table 1 Analytical procedures and operating parameters of solid sampling device and atomic fluorescence spectrometry

固体进样装置				原子荧光光谱法	
程序	时间 /s	温度 /°C	信号采集	名称	参数值
灰化	140.00	850	No	灯电流/mA	100
蒸发	80.00	1100	No	光电倍增管负高压/V	280
蒸发/捕获	10.00	800	No	载气流速/(mL/min)	600
释放	50.00	950	Yes	屏蔽气流速/(mL/min)	600
清洗	20.00	1150	No	读数时间/s	6
冷却	5.00	室温	No		

3 结果与讨论

3.1 固体进样装置参数优化

3.1.1 灰化和蒸发程序条件

针对食品中蛋白和脂肪含量高的特点,通过温度和时间来控制灰化效果。高温有利于样品在短时间内充分灰化,但温度过高会造成样品损失或 As 提前释放,从而降

低回收率^[4,10]。本实验最终确定程序升温方式,由室温逐渐升至 800 °C,保持 140 s 使试样在线充分去除水分、碳化 and 灰化。

根据供试样品:大米(As, 0.11 mg/kg±0.02 mg/kg)、菠菜(As, 0.23 mg/kg±0.03 mg/kg)、黄鱼(As, 5.08 mg/kg±0.39 mg/kg)的回收率,比较不同蒸发温度和时间响应值变化,可以看出,随着温度提高,As 的蒸出量随之增加(图 2)。其中,600 °C 以下 As 蒸出较少;800~1100 °C 下 As 迅速蒸出,但 1000 °C 以下相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)大于 10%;1000~1200 °C 升温缓慢,其中 1100 °C 时稳定性最好,回收率在 88.92%~96.26% (RSD<5.0%),而过高的温度会影响捕获效率,能将原来冷区的物质蒸出,从而影响检测稳定,因此确定 1100 °C 和 80 s 为蒸发条件。在 1100 °C 蒸发温度下,蒸发时间对砷含量的影响结果见图 3。

3.1.2 载气流速

本研究通过对大米、菠菜和黄鱼标物回收率实验,比较载气流速变化对测定结果的影响($n=3$),结果见图 3。在载气流速达到 600 mL/min 时砷含量与标准值吻合,RSD 均小于 5.0%;400 和 500 mL/min 时的 RSD 达到 21.6% 和 12.4%,稳定性较差,这可能是由于载气流速过低难以有效携带 As 蒸气到达检测器;而载气流速过高可能产生稀释效应,造成响应偏低。因此,选择 600 mL/min 为最佳流速,实验结果见图 4。

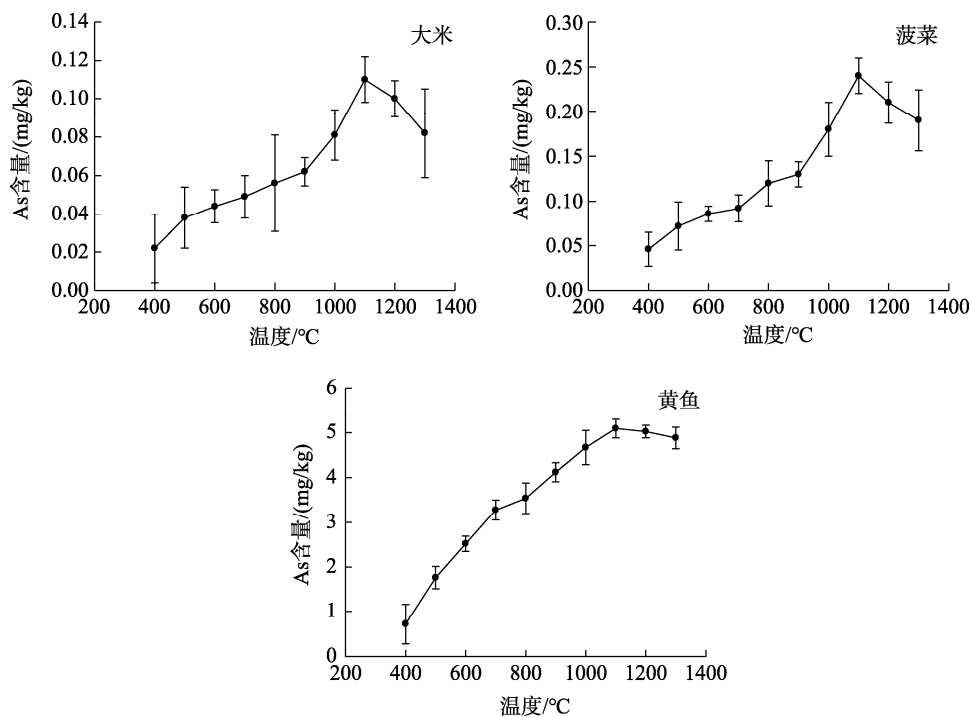


图 2 蒸发温度对砷含量的影响

Fig.2 Effect of vaporizing power on arsenic content

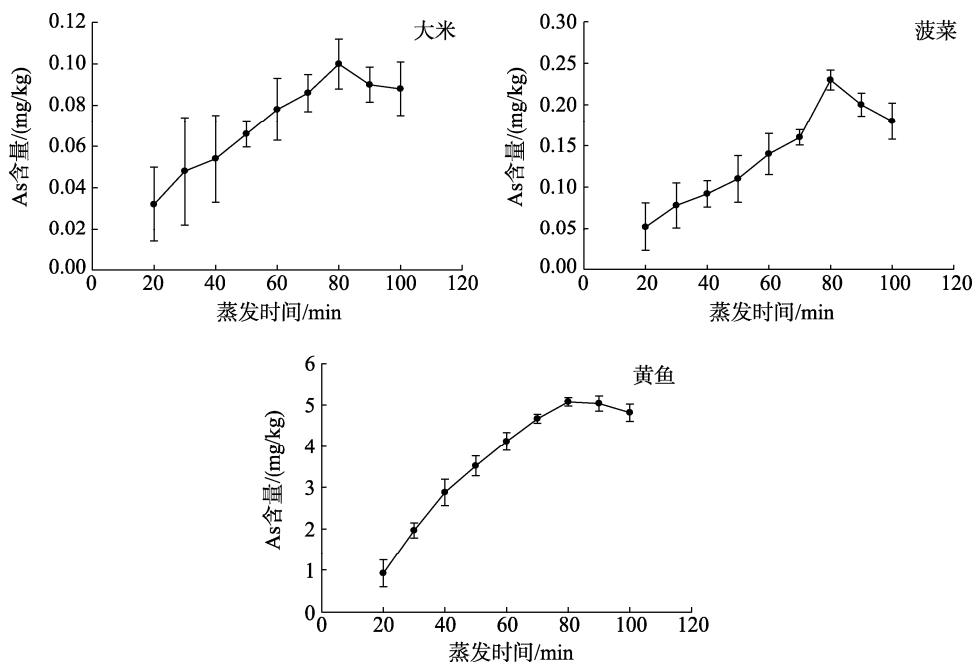


图 3 1100 °C蒸发温度下蒸发时间对砷含量的影响

Fig.3 Influence of evaporation time on arsenic content at 1100 °C evaporation temperature

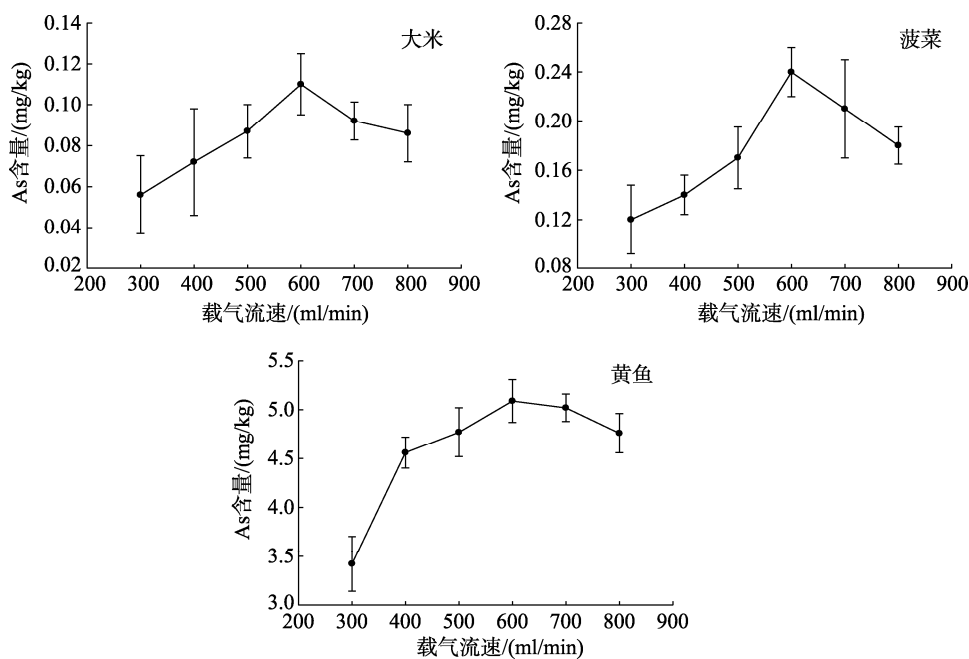


图 4 载气流速对砷含量的影响

Fig.4 Effect of carrier gas velocity on arsenic content

3.2 方法的线性范围、回收率、精密度和灵敏度

标准曲线的制备: 取紫菜标准物质(As, 27 mg/kg \pm 6 mg/kg)与氧化铝混合制成含 As 量为 300.0 ng/g 标准物质, 分别称取 3.58、11.04、16.83、25.55、33.74 mg 标准物质于石英进样舟中, 然后将石英进样舟置直接进样测砷装置与原子荧光联用仪中测定其荧光值, 以进样 As 的绝对含

量与测定荧光值绘制标准曲线, 线性相关系数 r 在 0.999(图 5), 以 3 倍信噪比作方法检出限为 0.2 μ g/kg, 以 10 倍信噪比作方法定量限为 0.7 μ g/kg。如表 2, 测得黄鱼标准物质中 As 的回收率在 94.09%~97.64%, 与标准值的相对标准偏差为 3.28%, 样品在经过灰化、蒸发、捕获和释放后仍具有较好的测定精度, 完全满足检测要求^[15]。

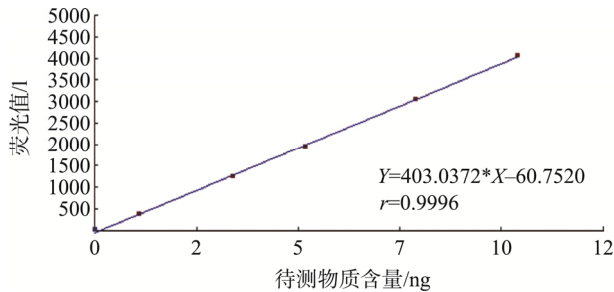


图 5 砷标准曲线拟合谱图

Fig.5 Fitting spectra of arsenic standard curve

表 2 黄鱼标准物质中 As 回收率的测定结果

Table 2 Result of As recovery in yellow croaker reference material

国家标准物质黄鱼	标物编号	检测结果/(mg/kg)	标准参考值/(mg/kg)	回收率/%
S1	GBW08573	4.81	5.08±0.39	94.69
S2	同上	4.78	同上	94.09
S3	同上	4.88	同上	96.06
S4	同上	4.82	同上	94.88
S5	同上	4.84	同上	95.28
S6	同上	4.96	同上	97.64
平均值	/	4.85	/	/

3.3 实验样品加标回收率

通过向实际样品四角蛤蜊和西兰花中添加不同浓度 As 计算本方法的加标回收率。从表 3 中可见 2 种不同基质

中 As 的加标回收率为 88.3%~97.2%，相对标准偏差为 2.12%~4.23%，充分说明本方法能够满足样品测定的要求。

表 3 实际样品测定 As 加标回收率(n=3)
Table 3 Recovery rates of As in the samples (n=3)

样品	本底/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	实测值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
四角蛤蜊	0.36	0.18	0.53±0.012	97.2	2.26
		0.36	0.70±0.022	94.4	3.14
		0.54	0.85±0.018	90.7	2.12
西兰花	0.58	0.30	0.86±0.026	93.3	3.02
		0.60	1.11±0.047	88.3	4.23
		0.90	1.40±0.032	91.1	2.29

3.4 实际样品检测与验证

精确称取菠菜(As, 0.23 mg/kg±0.03 mg/kg)5.0 mg 试样, 将本研究检测方法检测结果与目前现行 As 的检测方法进行对比(见表 4), 方差分析显示检测结果无显著性差异(P>0.05)。本方法与氢化物原子荧光法(hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS)和 ICP-MS 法的相对标准偏差分别为 7.86%和 3.82%, 均<10%, 因此本研究新建方法具有较高的可靠性。

表 4 本方法与现行食品中砷检测方法间比较(n=6)

Table 4 Comparison between present method and the current method of arsenic detection in food (n=6)

检测方法	称样量/mg	浸泡过夜+消解用时/h	消化需加入的试剂	检测总耗时/h	RSD/%	标物 GBW10015 定值/(mg/kg)	回收率/%
本方法	6.0	无	无	0.1	4.92	0.22±0.02	92.3~100.0
HG-AFS	1500	24	HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +HClO ₄	32	7.59	0.21±0.03	90.0~92.3
ICP-MS	2000	24	HNO ₃ +HClO ₄	32	5.70	0.22±0.03	95.0~96.2

4 结论

利用涂层石英电热蒸发、原子阱在线捕获技术建立的固体直接进样装置与原子荧光光谱仪联用快速测定食品中 As 的方法, 可准确测定食品中 As, 无需消解和基体改进剂及其它试剂^[16]。同时, 直接固体进样分析对于食品中 As 在样品不同部位的分布也能提供有价值的信息, 拓宽了食品中砷的检测技术手段, 满足了质量监督时效性强的需求。本方法操作简便、灵敏、稳定, 为食品中重金属的现场快速检测提供技术支持。

参考文献

[1] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Organization WH.

Safety evaluation of certain contaminants in food [M]// Evaluation of certain contaminants in food: World Health Organization, 2011, 153-316.

[2] Zhao YF, Shang DR, Ning JS, et al. Arsenic and cadmium in the marine macroalgae (*Porphyra yezoensis* and *Laminaria japonica*) — forms and concentrations [J]. Chem Spec Bioavailab, 2012, 24(3): 197-203.

[3] 尚德荣, 张继红, 赵艳芳, 等. 条斑紫菜中砷的亚细胞分布及其解毒机制的研究[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1647-1652.

Shang DR, Zhang JH, Zhao YF, et al. Subcellular distribution of arsenic in *Porphyra yezoensis* and its detoxification mechanism [J]. Anal Chem, 2013, 41(11): 1647-1652.

[4] Jochen B, Bibhash N, Prosun B, et al. Arsenic in the human food chain: The Latin American perspective [J]. Sci Total Environ, 2012, (429): 92-106.

[5] Cristina GS, Maria CBA, Pilar BB. Effect of the cooking procedure on the

- arsenic speciation in the bioavailable (dialyzable) fraction from seaweed [J]. *Microchem J*, 2012, 105(11): 65–71.
- [6] 李航. 原子荧光法测定食品中砷含量前处理的研究进展[J]. *农产品加工*, 2019, (10): 73–74.
- Li H. Advance in research on pretreatment of arsenic content in food by atomic fluorescence spectrometry [J]. *Agric Prod*, 2019, (10): 73–74.
- [7] Feng L, Liu JX. Solid sampling graphite fibre felt electrothermal atomic fluorescence spectrometry with tungsten coil atomic trap for the determination of cadmium in food samples [J]. *J Anal Atom Spectr*, 2010, 25(7): 1072–1078.
- [8] Wu P, Wen X, He L, *et al.* Evaluation of tungsten coil electrothermal vaporization-Ar/H flame atomic fluorescence spectrometry for determination of eight traditional hydride-forming elements and cadmium without chemical vapor generation [J]. *Talanta*, 2008, 74(4): 505–511.
- [9] 刘芳. 食品检验中重金属砷测定方法[J]. *食品安全导刊*, 2017, (3): 94.
- Liu F. Method for determination of heavy metal arsenic in food inspection [J]. *Chin Food Saf Magz*, 2017, (3): 94.
- [10] GB/T 5009.11-2003 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定 [S].
- GB/T 5009.11-2003 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [11] SN/T 0448—2011 进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法电感耦合等离子体质谱(ICP—MS)法[S].
- SN/T 0448—2011 Determination of arsenic, mercury, lead and cadmium in import and export foods by inductively coupled plasma mass spectrometry [S].
- [12] Virgilio A, Nóbrega, Joaquim A, *et al.* Evaluation of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct determination of chromium in medicinal plants [J]. *Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectr*, 2012, 78: 58–61.
- [13] Yi YZ, Jiang SJ, Sahayam AC. Palladium nanoparticles as the modifier for the determination of Zn, As, Cd, Sb, Hg and Pb in biological samples by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectr*, 2012, 27(3): 426.
- [14] 王丙涛, 赵旭, 涂小珂, 等. ICP-MS/MS 检测食品中磷、硒、砷的含量 [J]. *现代食品科技*, 2017, 33(7): 295–300.
- Wang BT, Zhao X, Tu XK, *et al.* Determination of Phosphorus, Selenium and Arsenic in Food by ICP-MS/MS [J]. *Food Sci Technol*, 2017, 33(7): 295–300.
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- GB/T 27404-2008 Laboratory quality control standard-Food physical and chemical detection [S].
- [16] 吴航, 姜效军, 吕琳琳, 等. 电膜萃取-光度法测定食品中的砷[J]. *食品科学*, 2017, (20): 329–333.
- Wu H, Jiang XJ, Lv LL, *et al.* Determination of arsenic in food by electro-membrane extraction-photometry [J]. *Food Sci*, 2017, (20): 329–333.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

尚德荣, 高级工程师, 主要研究方向为水产品质量安全与检测技术。
E-mail: shangdr@ysfri.ac.cn

赵艳芳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与检测技术。
E-mail: zhaoyf@ysfri.ac.cn