

# 原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定紫菜中总砷的 3 种前处理方法比较

周敏楠\*

(常熟市疾病预防控制中心, 常熟 215500)

**摘要: 目的** 比较微波消解、湿法消解、干灰化法 3 种前处理对原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)与电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定紫菜中总砷(As)结果的影响。**方法** 用微波消解、湿法消解、干灰化法对紫菜标准物[总 As 参考值: (27±6)mg/kg] 进行前处理和总砷衍生萃取, 分别采用 AFS 与 ICP-MS 对总砷进行测定。**结果** AFS 和 ICP-MS 测定总砷的线性相关系数均达到 0.999。经干灰化法处理, AFS 测定紫菜中总 As 平均值为 27.62 mg/kg, 回收率为 99.2%~100.9%, RSD 为 6.7%; 湿法消解, AFS 测定采用硫酸 1.25 mL、硝酸:高氯酸=4:1(V:V)此介质最为理想, 总 As 平均值 27.84 mg/kg, 回收率 101.5%~105.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.8%; 微波消解后 AFS 测定总 As 含量范围为 8.92~12.25 mg/kg。经 3 种前处理方法处理, ICP-MS 测定紫菜中的总 As 平均值为 24.63 ~28.04 mg/kg, 回收率 90.1%~106.5%, RSD 为 2.8%~5.6%。**结论** 3 种前处理方法均可用于 ICP-MS 测定紫菜中的总 As 的前处理过程。而微波消解后采用 AFS 进行测定, 测定结果远低于紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, 不适合用于测定紫菜样品中总的 As。

**关键词:** 紫菜; 总砷; 微波消解; 湿法消解; 干灰化法; 原子荧光光谱法; 电感耦合等离子体质谱法

## Comparison of 3 pretreatment methods for determination of total arsenic in porphyra by atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHOU Min-Nan\*

(Changshu Municipal Center for Disease Control and Prevention, Changshu 215500, China)

**ABSTRACT: Objective** To compare the effects of microwave digestion, wet digestion and dry ashing on the determination of total arsenic (As) in laver by atomic fluorescence spectrometry (AFS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Microwave digestion, wet digestion and dry ashing methods were used to pretreat porphyra reference material [total as reference value: (27±6) mg/kg] and total arsenic was extracted by derivatization, and the total arsenic was determined by AFS and ICP-MS respectively. **Results** The linear correlation coefficients of AFS and ICP-MS were 0.999. After pretreating by dry ashing, the average value of As in porphyra determined by AFS was 27.62 mg/kg, the recovery was 99.2%~100.9%, and the relative standard deviation(RSD) was 6.7%; The best medium for wet digestion and AFS determination was sulfuric acid 1.25 mL,

\*通讯作者: 周敏楠, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检验。E-mail: zmn82@163.com

\*Corresponding author: ZHOU Min-Nan, Technician, Changshu Municipal Center for Disease Control and Prevention, Changshu 215500, China. E-mail: zmn82@163.com

nitric acid: perchloric acid=4:1(V:V), under which condition the average value of total As was 27.84 mg/kg, the recovery rate was 101.5%–105.6%, and RSD was 1.8%; After microwave digestion, the total As content determined by AFS was 8.92–12.25 mg/kg. After three pretreatment methods, the average value of total As in porphyra determined by ICP-MS was 24.63–28.04 mg/kg, the recovery rate was 90.1%–106.5%, and RSDs were 2.8%–5.6%.

**Conclusion** All of the three pretreatment methods can be used for the determination of total As in porphyra by ICP-MS. However, the determination results by AFS after microwave digestion are far below the reference value range of total arsenic in laver component analysis reference materials, which means the method is not suitable for the determination of total As in porphyra samples.

**KEY WORDS:** porphyra; total arsenic; microwave digestion; wet digestion; dry ashing; atomic fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry

## 1 引言

砷(As), 包括无机砷与有机砷, 在大自然中普遍存在, 主要通过饮水、食物经消化道进入体内, 也可通过呼吸、皮肤接触等途径而被摄入。研究表明, 即使通过高温烹饪, As 的健康风险依旧存在<sup>[1,2]</sup>。当 As 被摄入人体内后可经血液迅速分布至全身, 可引发全身多器官(包括皮肤、循环系统、神经系统、泌尿生殖系统、消化系统、呼吸系统和免疫系统)的组织学和功能上的不同程度的异常改变。无机砷的甲基化是机体内砷降解的主要途径, 二甲基砷酸盐是其排出形式, 实验证明, DMA 可致染色体改变、DNA 损伤以及基因改变, 具有遗传毒性和致癌性<sup>[3-6]</sup>。

我国海岸线较长, 可食用藻类较多。因藻类中砷的存在形态较复杂, 涉及 As 糖、DMA、MMA、AsB、AsC、As(III)、As(V)等<sup>[7,8]</sup>。通常无机砷毒性大于有机砷, 且藻类易受海洋环境中 As 的污染, 又容易富集沉积物中 As, 有不同文献提到藻类中总 As 含量较高这一情况<sup>[9-12]</sup>, 故而每年对市售藻类进行多批次的总 As 检测是必要的。因无机砷的检测操作复杂, 不容易控制, 所以检测时一直将总 As 的检测作为测定无机砷限量的初筛实验, 依据总 As 值确定是否要继续测定无机砷<sup>[13,14]</sup>。

样品中总 As 的检测离不开前处理。前处理, 是为了让样品中的有机质完全分解, 从而更加准确、可靠、稳定地检测总 As。微波消解、湿法消解、干灰化法是检测食品中总 As 最常用的 3 种前处理<sup>[15-17]</sup>。GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[15]</sup>中对测定总 As 常用的原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)只提供了湿法消解、干灰化法, 而未有微波消解; 对电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)只提供了微波消解, 而未有湿法消解、干灰化法。考虑到现在许多测定总 As 的文献只偏重于对检测仪器条件的改进<sup>[16,17]</sup>, 而忽略了对某种样品分别进行不同前处理, 有深度且详细的探讨, 为分

析 3 种常用前处理(包括针对检测方法国标提供与未提供的)对检测总 As 结果的影响, 本研究采用微波消解、湿法消解、干灰化法对紫菜样品进行处理, 分别采用 AFS 与 ICP-MS 对其总 As 进行测定, 以排列组合方式比较 3 种前处理方法后 2 种仪器测定总 As 的结果, 并优化试剂, 改进国标前处理方法, 以期建立准确、可靠、稳定的检测方法及为国标前处理的修订补充提供参考依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

#### 2.1.1 实验样品

被检测样品均为同一份紫菜成分分析标准物质 GBW10023(GSB-14)。固体, 粉状, 数量: 35 g/瓶\*1 瓶, 批号: 20190310, 有效期: 2013.12~2023.12, 地球物理地球化学勘查研究所生产。总 As 参考值: (27±6) mg/kg。取样前充分混匀。

#### 2.1.2 实验仪器

AFS-9700 双道原子荧光分光光度计(北京海光公司); X Series2 电感耦合等离子体质谱仪、Scientific Cimarec 电加热板(美国热电公司); CEM MARS 微波消解仪、CEM PHOENIX 微波马弗炉(美国培安公司); CP224S 电子天平(德国赛多利斯公司)。

所有玻璃器皿、瓷坩埚、微波消解罐均用 10%(V/V)硝酸浸泡 24 h, 再用纯水反复冲洗干净, 晾干。

#### 2.1.3 实验试剂

砷单元素溶液标准物质(1000 μg/mL, 中国计量科学研究院); 硫酸、硝酸、盐酸(优级纯)、高氯酸(分析纯)(昆山金城试剂有限公司); 双氧水(优级纯, 上海联试化工试剂有限公司); 硫脲(分析纯, 上海兴达化工试剂厂); 抗坏血酸(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 硼氢化钾(分析纯, 上海埃彼化学试剂有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 江苏永华精细化学品有限公司); 硝酸镁(分析纯, 上海化学试剂总厂试剂四厂); 轻质氧化镁(分析纯, 上海敦煌化工厂); 内标溶液(ICP-MS-200.8-IS-1, 100 μg/mL, 上海安谱

实验科技股份有限公司); 质谱调谐液(IV-STOCK-12, 10.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 美国 Inorganic Ventures 公司)。实验用水皆为市售娃哈哈纯净水。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 试剂的配置

盐酸溶液(1+1, V/V): 量取 200 mL 盐酸缓慢倒入 200 mL 水中, 混匀;

混合酸溶液(硝酸:高氯酸=4:1, V/V): 量取 200 mL 高氯酸缓慢倒入 800 mL 硝酸中, 混匀(配制时远离热源, 以下简称混合酸);

硼氢化钾+氢氧化钠溶液: 称取 8.0 g 硼氢化钾、2.0 g 氢氧化钠, 共同溶于水中并稀释至 400 mL;

硫脲+抗坏血酸溶液: 称取 10.0 g 硫脲, 加 150 mL 水, 加热溶解, 冷却后加 10.0 g 抗坏血酸, 以水稀释至 200 mL, 临用临配;

硝酸镁溶液(150 g/L): 称取 30.0 g 硝酸镁, 溶于水中并稀释至 200 mL;

内标 Y 使用液(1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ): 吸取内标溶液 1.0 mL, 用 1%硝酸溶液稀释并定容到 100 mL。

### 2.2.2 标准溶液配置

砷标准使用液(1) (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ): 吸砷单元素溶液标准物质(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )1 mL 至 100 mL 容量瓶, 以 5%硫酸溶液稀释至刻度;

砷标准使用液(2) (100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ): 吸砷标准使用液(1) (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 以 As 计)1 mL 至 100 mL 容量瓶, 以 5%硫酸溶液稀释至刻度;

砷标准使用液(3) (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ): 吸砷单元素溶液标准物质(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )1 mL 至 100 mL 容量瓶, 以 1%硝酸溶液稀释至刻度;

砷标准使用液(4) (100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ): 吸砷标准使用液(3) (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 以 As 计)1 mL 至 100 mL 容量瓶, 以 1%硝酸溶液稀释至刻度。以上各砷标准使用液均为临用临配。

### 2.2.3 样品前处理

鉴于 AFS 与 ICP-MS 对试剂要求不同, 样品分别取样与处理。每组均取 6 份平行, 同时做试剂空白。

#### (1)微波消解后 AFS 测总砷

单次微波消解升温程序如表 1。

表 1 微波消解升温程序

Table 1 Temperature rise program of microwave digestion

步骤	设定压力 /W*	设定温度 /°C	升温时间 /min	保温时间 /min
1	800(100%)	120	8	3
2	800(100%)	160	5	5
3	800(100%)	195	5	40

注: \*同次消解, 罐子数 $\leq 24$ 用 800 W(100%)的压力; 超过 24 用 1600 W(100%)的压力。

相应分组如下:

A 组: 取约 0.3~0.4 g 样品于消解管内, 加硝酸 6 mL, 双氧水 4 mL, 于电热板上初消化, 冷却, 移于微波消解仪内消解 1 次。冷却。加 2.5 mL 硫酸, 于 120 °C 电热板上再加热, 赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 加硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

B 组: 取约 0.3~0.4 g 样品于消解管内, 加硝酸 6 mL, 双氧水 4 mL, 于电热板上初消化, 冷却, 移于微波消解仪内消解 2 次(第 2 次消解要待第一次完全冷却后, 其间不开盖)。冷却。加 2.5 mL 硫酸, 于 120 °C 电热板上再加热, 赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 加硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

C 组: 取约 0.3~0.4 g 样品于消解管内, 加硝酸 6 mL 双氧水 4 mL, 于电热板上初消化, 冷却, 移于微波消解仪内消解 3 次(后次消解都要待前次消解完全冷却后, 其间不开盖)。冷却。加 2.5 mL 硫酸, 于 120 °C 电热板上再加热, 赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 加硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

#### (2)湿法消解后 AFS 测总砷

D 组: 取约 0.3~0.4 g 样品于锥形瓶中, 加玻珠, 加 15 mL 硝酸, 硫酸 2.5 mL, 放置过夜。于电热板上加热消解完全(期间若消解不完全, 补加硝酸)。冷却, 加水煮沸赶酸。放冷, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 加硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

E 组: 取约 0.3~0.4 g 样品于锥形瓶中, 加玻珠, 加 15 mL 混合酸, 硫酸 2.5 mL, 放置过夜。于电热板上加热消解完全(期间若消解不完全, 补加混合酸)。冷却, 加水煮沸赶酸。放冷, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 加硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

F 组: 取约 0.3~0.4 g 样品于锥形瓶中, 加玻珠, 加 15 mL 混合酸, 放置过夜。于电热板上加热消解完全(期间若消解不完全, 补加混合酸)。冷却后加水, 加 2.5 mL 硫酸, 煮沸赶酸。放冷, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 加硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

#### (3)干灰化法后 AFS 测总砷

G 组: 取约 0.3~0.4g 样品于瓷坩埚中, 加 150 g/L 硝酸镁 10 mL, 混匀, 低热蒸干, 将 1 g 氧化镁覆盖在干渣上, 于电炉上小火炭化至无烟, 冷却后于马弗炉 550 °C 灰化 4 h, 放冷, 加盐酸溶液(1+1, V/V)10 mL 溶解灰分, 转入 50 mL 容量瓶, 以 10%硫酸溶液稀释。混匀, 再吸 1 mL, 加

硫脲+抗坏血酸溶液 1 mL, 以 5%硫酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

#### (4)微波消解后 ICP-MS 测总砷

单次微波消解升温程序见表 1。

I组: 取约 0.3~0.4g 样品于消解管内, 加硝酸 10 mL, 于电热板上初消化, 冷却, 移于微波消解仪内消解一次。冷却。开盖, 于 120 °C电热板上加热赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 以 1%硝酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

II组: 取约 0.3~0.4 g 样品于消解管内, 加硝酸 6 mL 双氧水 4 mL, 于电热板上初消化, 冷却, 移于微波消解仪内消解一次。冷却。开盖, 于 120 °C电热板上加热赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 以 1%硝酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

#### (5)湿法消解后 ICP-MS 测总砷

III组: 取约 0.3~0.4 g 样品于锥形瓶中, 加水湿润, 加玻珠, 加 15 mL 硝酸, 放置过夜。于电热板上加热消解完全(期间若消解不完全, 补加硝酸)。冷却, 加水煮沸赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 以 1%硝酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

IV组: 取约 0.3~0.4 g 样品于锥形瓶中, 加水湿润, 加玻珠, 加 15 mL 混合酸, 放置过夜。于电热板上加热消解完全(期间若消解不完全, 补加混合酸)。冷却, 加水煮沸赶酸。冷却, 以水定容于 50 mL 容量瓶。混匀, 再吸 1 mL, 以 1%硝酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

#### (6)干灰化法后 ICP-MS 测总砷

V组: 取约 0.3~0.4g 样品于瓷坩埚中, 加 150 g/L 硝酸镁 10 mL, 混匀, 低热蒸干, 将 1 g 氧化镁覆盖在干渣上, 于电炉上小火炭化至无烟, 冷却后于马弗炉 550 °C灰化 4 h, 放冷, 加硝酸溶解灰分, 转入 50 mL 容量瓶, 以 1%硝酸溶液溶液稀释。混匀, 再吸 1 mL, 以 1%硝酸溶液定容于 10 mL 容量瓶。

### 2.2.4 仪器检测

应用 AFS 和 ICP-MS 分别测定紫菜中总砷, 其中 A 组至 G 组采用 AFS 测定总 As, 样品采用同一标准曲线, 同批测定完成; I 组至 VI 组采用 ICP-MS 测定总 As, 样品采用同一标准曲线, 同批测定完成。

加标回收: AFS 各组分别在取样后, 于加标样中直接加入砷标准使用液(1) (10 µg/mL)1.0、2.0 mL; ICP-MS 各组分别在取样后, 于加标样中直接加入砷标准使用液(3) (10 µg/mL)1.0、2.0 mL。以下操作同各组样品, 并同批测定。

方法检出限: 各组采用测定 7 次样品空白, 由标准曲线求出相应样品空白浓度值(B)和标准差 s, 用  $B+3s$  计算出的结果, 即为该方法检出限。

#### (1)AFS 测总砷

分别吸取砷标准使用液(2) (100 µg/L), 0.25、2.50、

5.00、7.50、10.00、12.50 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加硫脲+抗坏血酸溶液 2.5 mL, 以 5%硫酸溶液稀释至刻度。AFS 测总 As 标准曲线浓度为 1、10、20、30、40、50 µg/L。

仪器、测量条件: 光电倍增管负高压 280 V, 原子化器高度 8 mm, 灯电流 55 mA, 载气流量 400 mL/min 屏蔽气流量 900 mL/min, 进样量 1.5 mL, 蠕动泵进样速度 100 r/min, 蠕动泵进载流速度 120 r/min, 蠕动泵转动时间 21 s, 进样等待时间 0 s, 进载流等待时间 0 s, 读数时间 16 s, 延迟时间 4.0 s, 标准曲线法定量分析, 测定 1 次, 分析液单位 µg/L。

#### (2)ICP-MS 测总砷

分别吸取砷标准使用液(4) (100 µg/L), 0.25、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50 mL 于 25 mL 容量瓶中, 以 1%硝酸溶液稀释至刻度。ICP-MS 测总 As 标准曲线浓度为 1、10、20、30、40、50 µg/L。

当仪器真空度达要求后, 用质谱调谐液调整仪器各项指标, 并对仪器工作条件进行优化<sup>[18,19]</sup>, 调节使冷却气流速 12.5 L/min, 辅助气流速 0.7 L/min, 蠕动泵速 30 r/min, 采样锥孔径 1.1 mm, 截取锥孔径 0.8 mm, 雾化器流速 1.02 mL, 雾化器温度 3 °C, 离子透镜 12.5 V, 四级杆偏压 3.0 V, 六级杆偏压 -1.0 V, ICP 功率 1350 W, 水平位置 110 mm, 垂直位置 330 mm, 采样深度 150 mm。

利用选择丰度最高的质量数进行测定, 可最大程度提高检测灵敏度的原则, 选择钇(Y)作为 As 的内标元素<sup>[20]</sup>, 标准曲线法定量分析, 测定 1 次, 分析液单位 µg/L。

## 3 结果与分析

### 3.1 AFS 测总砷结果

AFS 测定紫菜成分分析标准物质中总砷, 标准曲线线性范围 1~50 µg/L, 线性方程:  $Y=214.594X+11.242$ , 其中 Y 为原子荧光强度值, X 为分析液中 As 浓度(µg/L), 标准曲线相关系数  $r^2=0.9999$ , 方法线性关系良好。各组前处理方法后测定总砷的结果汇总, 见表 2。

ASF 无法测定有机砷, 它所测定的总 As 值其实是消解后溶液中的无机砷总量。所以在用 AFS 测定总 AS 时, 需要将样品中的有机砷完全转化为无机砷。

微波消解后 AFS 测总砷, 在消解仪允许的最高温度与压力条件下, 采用硝酸 6 mL, 双氧水 4 mL 这一介质对样品进行消解, 无论是消解 1 次(A 组), 还是 2 次(B 组)、3 次(C 组), 其值始终低于紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围。

3 组微波消解液中均可见较多细小悬浮颗粒, 回收率也均较低。在硝酸与双氧水过量的情况下出现这种消解不完全, 原因是微波消解温度较低, 无法令有机砷的碳链全部断裂使其全部转变成无机砷, 因此造成了测定总 As 结果的偏低。

表 2 AFS 测总砷各组前处理方法供测定总砷的结果( $n=3$ )  
Table 2 Results of pre-treatment methods for determination of total arsenic by AFS( $n=3$ )

组号	总 As 平均值/(mg/kg)	相对标准偏差/%	加标量/ $\mu\text{g}$	最大回收率/%	加标量/ $\mu\text{g}$	回收率/%	方法检出限/ $(\mu\text{g/L})$
A	8.92	2.8	10	73.3	20	68.9	0.047
B	12.31	1.9	10	86.9	20	84.2	0.022
C	12.25	3.5	10	82.5	20	81.0	0.035
D	20.25	7.6	10	85.1	20	85.2	0.021
E	27.84	1.8	10	105.6	20	101.5	0.037
F	13.32	9.9	10	74.8	20	70.3	0.046
G	27.62	6.7	10	100.9	20	99.2	0.032

3 组微波消解实验结果分别为 8.92、12.31、12.25 mg/kg, 其中消解 1 次结果最低, 消解 2、3 次结果趋于稳定, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.9%~3.5%, 重复性均较好, 推测在此微波消解条件下, 增加消解次数可以增加碳链的断裂数量, 却始终无法使碳链全部断裂。这是微波消解方法本身所造成的误差。

D、E、F 组采用湿法消解作为前处理。结果表明, 硝酸、高氯酸、硫酸在湿法消解的过程中缺一不可, 无论是只用硝酸+硫酸消解的 D 组, 还是采用硝酸+高氯酸消解, 待消解后再加入硫酸(硫酸不参加消解)的 F 组, AFS 测定总 As 的结果都偏低, 尤其是 F 组, 结果偏离更甚, 重复性也更差。只有在消解时同时加入硝酸、高氯酸、硫酸的 E 组, 测定总 As 为 27.84 mg/kg, 符合紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, RSD 为 1.8%, 回收率为 101.5%~105.6%, 回收率和重复性较好。

紫菜中 As 的存在形态较复杂, 加入硫酸可提高湿法消解的温度, 同时利用硫酸与高氯酸的强氧化性使消解更彻底。所以当消解环境中缺少硫酸或高氯酸时, 消解就会不完全, 测定总 As 的结果会偏低, 而 RSD 也会因不同样品消解不完全的程度不一样, 即样品中有机砷转化为无机砷的量也会不一样。

相比另外 2 种前处理方法, 湿法消解最大的优点就是可用肉眼直接判断消解的终点。GB 5009.11-2014 中, 在 1.25 mL 硫酸中, 采用硝酸 20 mL, 高氯酸 4 mL 对样品进行消解, 期间若消解不完全需补加硝酸。但是经多次实验

后发现, 这样的酸组合对有机质含量较多的海产品消解效果并不理想, 消解后消液中细小悬浮颗粒较多, 用 AFS 测定总 As 结果偏低, 这与相关文献中的报道一致<sup>[21]</sup>。所以本研究在 1.25 mL 硫酸中, 改用混合酸溶液(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)对样品进行消解, 期间若消解不完全则补加此混合酸继续消解直到终点。这也是利用了高氯酸的强氧化性, 让消解更彻底且用量更少、耗时更短, 同时也能更准确地测定紫菜中的总 As。

G 组是对 GB 5009.11-2014 改良后的干灰化法, 以 5% 硫酸溶液替代标准上的硫酸溶液(1+9, V/V), 减少了试剂的配制, 简化了操作, 测定总 As 为 27.62 mg/kg, 符合紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, 回收率较好, 为 99.2%~100.9%。

在硝酸镁溶液与氧化镁存在时, 砷和镁可形成不挥发的焦磷酸镁, 既固定了 As, 又可提高干灰化法的温度, 使有机砷全部转化为无机砷<sup>[22]</sup>。虽然 RSD 偏大, 为 6.7%, 耗时也较长, 但结果准确, 操作简单省力, 试剂用量少, 尤其是样品量大时是个不错的选择。

### 3.2 ICP-MS 测总砷

ICP-MS 测定紫菜成分分析标准物质中总砷, 标准曲线线性范围 1~50  $\mu\text{g/L}$ , 线性方程:  $Y=332082.8517X+6.0122$ , 其中 Y 为 ICP-MS 的计数值 ICPS, X 为分析液中 As 浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ), 标准曲线相关系数  $r^2=0.9996$ , 方法线性较好。各组前处理方法供测定总砷的结果汇总, 见表 3。

表 3 ICP-MS 测总砷各组前处理方法供测定总砷的结果( $n=3$ )  
Table 3 Results of pre-treatment methods for total arsenic by ICP-MS( $n=3$ )

组号	总 As 平均值/(mg/kg)	RSD/%	加标量/ $\mu\text{g}$	平均回收率/%	加标量/ $\mu\text{g}$	平均回收率/%	方法检出限/ $(\mu\text{g/L})$
I	26.45	2.8	10	96.4	20	97.5	0.012
II	27.85	3.0	10	101.5	20	98.4	0.015
III	24.63	3.2	10	92.4	20	93.5	0.032
IV	28.04	4.1	10	106.5	20	103.8	0.028
V	26.49	5.6	10	94.0	20	90.1	0.039

ICP-MS 的优点是无论消解是否完全, 都可以比较准确地测定总 As。

I、II 两组采用微波消解。微波消解用酸量少, 消解自动化程度高, I 组采用硝酸作为介质, II 组则用 4 mL 双氧水替代了同体积的硝酸, 总量均为 10 mL。消解后用 ICP-MS 测总 As 为 26.45、27.85 mg/kg, 均符合紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, RSD 为 2.8%~3.0%, 回收率为 96.4%~101.5%, 精密度高, 回收率好。

硝酸作为微波消解的介质, 是 GB 5009.11-2014 推荐的, 但利用 ICP-MS 同时测定多种元素时, 为了让消解更彻底与减少有机碳干扰, 常会采用硝酸+双氧水介质<sup>[23]</sup>。本研究证明, 采用此 10 mL 混合介质(硝酸:双氧水=3:2, V:V)进行微波消解后 ICP-MS 测定总 As 可行。

III、IV 两组采用湿法消解。III 组采用硝酸, IV 组则用混合酸溶液(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)。湿法消解后 ICP-MS 测定总 As, GB 5009.11-2014 未有。但通过实验, 这 2 组测定总 As 结果分别为 24.63、28.04 mg/kg, 均符合紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, 且 RSD、回收率均较好。

相比采用硝酸消解, 高氯酸的加入, 不仅减少了酸用量, 缩短了样品消解时间, 也因消解更完全, 减少了有机碳对 ICP-MS 的干扰。所以本研究更倾向采用混合酸溶液(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)对样品进行湿法消解。

V 组采用干灰化法后 ICP-MS 测定总 As, 也是 GB 5009.11-2014 上没有的。在消解完成冷却后, 以硝酸溶解灰分, 再以 1%硝酸溶液稀释, 测定总 As 为 26.49 mg/kg, 同样符合紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, RSD 为 5.6%, 回收率为 90.1%~94.0%。

同干灰化法后 AFS 测总 As 类似, 干灰化法后 ICP-MS 测总 As 同样面临 RSD 相对其余符合总 As 测定结果范围的前处理稍大的问题。这是因为紫菜样品相对较轻, 在炭化与用酸溶解氧化镁时, 因操作不小心, 可能会导致有样品从坩埚中溢出, 或被污染所致。故在进行干灰化法操作时, 应尽量小心; 或可在加硝酸镁溶液前, 先加少量硝酸于样品中, 于电热板 100 °C 加热(类似湿法消解), 使之湿润, 以起到防止样品因直接加热而膨大、溢出的作用。

## 4 结论与讨论

本研究比较了微波消解、湿法消解、干灰化法 3 种前处理对 AFS 与 ICP-MS 测定紫菜中总砷结果的影响。结果发现, 不同的前处理方法、仪器对紫菜样品中总 As 的测定结果不同。其中 3 种前处理后均可用于 ICP-MS 测定紫菜中的总 As, 而湿法消解、干灰化法作为 GB 5009.11-2014 上没有的前处理, 同样适用于紫菜样品中总 As 的测定。

用 AFS 测定紫菜中总 As 时, 干灰化法适合用于前处理; 而采用湿法消解时, 硝酸、高氯酸、硫酸在消解过程中缺一不可, 采用硫酸 1.25 mL、硝酸:高氯酸=4:1(V:V)此介质最为理想。微波消解后 AFS 测定总 As 的结果远低于

紫菜成分分析标准物质中总砷的参考值范围, 不适合用于测定紫菜样品中总的 As。

## 参考文献

- [1] Vahter M. Health effects of early life exposure to arsenic [J]. *Basic Clin Pharmacol*, 2008, (102): 204–211.
- [2] 廖文. 砷和汞生物可给性及形态变化研究—以食品为例[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2019.  
Liao W. Study of speciation and bioaccessibility of arsenic and mercury in food [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [3] 康家琦, 金银龙. 砷对健康危害的研究进展[J]. *卫生研究*, 2004, 33(3): 372–376.  
Kang JQ, Jin YL. Study progress of adverse effects of arsenic on health [J]. *J Hyg Res*, 2004, 33(3): 372–376.
- [4] Vahter M. Mechanisms of arsenic biotransformation [J]. *Toxicology*, 2002, (181-182): 211–217.
- [5] Hopenhayn-Rich C, Smith AH, Goeden HM. Human studies do not support the methylation threshold hypothesis for the toxicity of inorganic arsenic [J]. *Environ Res*, 1993, 60(2): 161–177.
- [6] Tompson DJ. A chemical hypothesis for arsenic methylation in man [J]. *Chem Biol Interact*, 1993, 88(2-3): 675–682.
- [7] 王亚, 张春华, 葛滢. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法检测紫菜中的砷形态[J]. *分析实验室*, 2013, 32(5): 34–38.  
Wang Y, Zhang CH, Ge Y. Determination of arsenic speciation in porphyra using HPLC-(UV)-HG-AFS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2013, 32(5): 34–38.
- [8] 于卓然. 液相色谱与氢化物发生原子荧光光谱联用分析海洋藻类中砷的形态[D]. 上海: 上海师范大学, 2018.  
Yu ZR. Application of HPLC-(UV)-HG-AFS method analysis of arsenic in marine algae [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2018.
- [9] 张焕玲, 李文君, 李铁, 等. 藻类对痕量金属元素的吸收研究[J]. *海洋通报*, 2013, 32(2): 214–220.  
Zhang HL, Li WJ, Li T, *et al.* Study on the absorption of trace metal elements by algae [J]. *Marin Sci Bull*, 2013, 32(2): 214–220.
- [10] 王先拓, 韩毅, 李丰超, 等. 阳宗海南岸沉积物对藻类富集的影响[J]. *净水技术*, 2020, 39(1): 75–79.  
Wang XT, Han Y, Li FC, *et al.* Effect of southern bank sediments on arsenic accumulation of algae in Yangzonghai Lake [J]. *Water Purif Technol*, 2020, 39(1): 75–79.
- [11] 白研, 叶子明, 林泽庆, 等. 海藻中总砷及无机砷含量的测定[J]. *食品科学*, 2009, 30(24): 329–331.  
Bai Y, Ye ZM, Lin ZQ, *et al.* Determination of total arsenic and inorganic arsenic in marine algae [J]. *Food Sci*, 2009, 30(24): 329–331.
- [12] 杨钊, 范莹, 迟少云, 等. 7 种藻类中总砷和无机砷含量的测定[J]. *中国海洋药物*, 2007, (2): 49–52.  
Yang Z, Fan Y, Chi SY, *et al.* Determination of total arsenic and inorganic arsenic in seven kinds of algae [J]. *Chin J Mar Drug*, 2007, (2): 49–52.
- [13] 苏祖俭, 黄伟雄, 蔡文华, 等. 食品中无机砷分析技术进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(14): 38–47.  
Su ZJ, Huang WX, Cai WH, *et al.* Advances in analysis of inorganic arsenic in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 38–47.
- [14] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].  
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food

- [S].
- [15] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].  
GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and abio-arsenic in foods [S].
- [16] 岳宇超, 常恺, 唐志华. 原子荧光仪测定砷实验条件的优化[J]. 分析仪器, 2018, (1): 167-173.  
Yue YC, Chang K, Tang ZH. Optimization of experimental conditions for determination of arsenic by atomic fluorescence spectrometer [J]. Anal Instrum, 2018, (1): 167-173.
- [17] 郝春慧, 李球, 宁文吉. ICP-MS 测定食用菌中铅、总砷、总汞和镉的含量[J]. 检验检疫学刊, 2018, 28(5): 17-19.  
Hao CH, Li Y, Ning WJ. Determination of lead, total arsenic, total mercury and cadmium in edible fungus by ICP-MS [J]. J Insp Quar, 2018, 28(5): 17-19.
- [18] 应波, 刘丽萍, 刘建荣, 等. 微波消解 ICP-MS 测定粮食、蔬菜中 8 种元素[J]. 卫生研究, 2007, (4): 98-100.  
Ying B, Liu LP, Liu JR, *et al.* Determination of eight elements in grain and vegetable by microwave digestion-ICP-MS [J]. J Hyg Res, 2007, (4): 98-100.
- [19] 王雪梅, 杜彤彤, 王娟, 等. 微波消解/ICP-MS 同时测定粮食、蔬菜中的 11 种重金属元素[J]. 分析测试学报, 2017, (36): 1525.  
Wang XM, Du TT, Wang J, *et al.* Simultaneous determination of 11 heavy metals elements in grain and vegetables by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. J Instrum Anal, 2017, (36): 1525.
- [20] Bonnefoy C, Menudier A, Moesch C, *et al.* Validation of the determination of lead in whole blood by ICP-MS [J]. J Anal Atom Spectrom, 2002, 17(9): 1161-1165.
- [21] 宋涛, 陈宏靖, 唐昌东, 等. 不同的湿法消解条件对原子荧光法检测黄鱼总砷的影响[J]. 海峡预防医学杂志, 2017, 23(6): 61-63.  
Song T, Chen HJ, Tang CD, *et al.* Effect of different wet digestion conditions on determination of total arsenic in yellow croaker by atomic fluorescence spectrometry [J]. Strait J Prev Med, 2017, 23(6): 61-63.
- [22] 周天泽, 邹洪. 原子光谱样品处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
Zhou TZ, Zou H. Atomic spectrum sample processing technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [23] 鲁照玲, 姚洪, 陈建敏. ICP-MS 对茶叶中 6 种重金属定量分析方法的研究[J]. 分析仪器, 2012, (4): 65-70.  
Lu ZL, Yao H, Chen JM. Study on method of quantitative analysis of six heavy metals in tea leaves by ICP-MS [J]. Anal Instrum, 2012, (4): 65-70.

(责任编辑: 李磅礴)

## 作者简介



周敏楠, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检验。

E-mail: zmn82@163.com