

• 论 著 •

少量酸微波消解-AFS 法测定禽蛋中砷和汞^{*}

陈素军, 王玉江, 牛晓梅

(北京丰台疾病预防控制中心理化科, 北京 100071)

摘要:目的 建立少量酸微波消解-原子荧光光谱仪同时测定禽蛋中砷、汞的方法。方法 采用 1 mL 硝酸、对禽蛋样品用微波消解进行前处理, 消解过的样品以硫脲-抗坏血酸作为还原剂, 无需赶酸, 直接用原子荧光光谱仪测定禽蛋中砷、汞水平。结果 该方法检出限: 砷 0.10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、汞 0.022 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。线性范围: 砷 0~30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、汞 0~5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 相关系数均大于 0.999 6。样品加标回收率: 砷 92.1%~97.0%, 汞 92.5%~97.1%。结论 该方法试剂用量少, 简便快速。具有较高灵敏度、准确度、精密度, 能够满足禽蛋样品中砷和汞同时测定的要求。

关键词: 少量酸; 微波消解; 原子荧光光谱

DOI:10.3969/j.issn.1673-4130.2015.15.015

文献标识码:A

文章编号:1673-4130(2015)15-2160-02

Determination of As and Hg in eggs by atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion and a small amount of acid^{*}

Chen Sujun, Wang Yujiang, Niu Xiaomei

(Department of Physical Chemistry, Fengtai Center for Diseases Control and Prevention, Beijing 100071, China)

Abstract: Objective To establish a small amount of acid, microwave digestion-atomic fluorescence spectrometer method was developed for the determination of arsenic and mercury in eggs at the same time. **Methods** The sample was digested with 1 mL HNO_3 , After digestion, the sample was deoxidized with sulfocarbamide and vitamin C and then determined by AFs without dispelling the acid. **Results** The sample was digested with 1 mL HNO_3 , After digestion, the sample was deoxidized with sulfocarbamide and vitamin C and then determined by AFs without dispelling the acid. **Conclusion** The method is simple, rapid and with little pollution. The determination of arsenic and mercury in eggs by Atomic Fluorescence Spectrometry using microwave digestion were developed with satisfactory sensitivity, accurate and precision.

Key words: a small amount of acid; microwaves digestion; atomic fluorescence spectroscopy

蛋类对人体的营养已为人们所认识^[1], 是优质蛋白质的主要来源, 人们日常生活中对禽蛋的需求量也很大。随着农业和食品工业的快速发展, 农药化肥的污染、畜禽养殖过程中兽药的残留、重金属的污染等, 已逐渐成为人们普遍关注的一个热点问题。砷和汞存在于蛋制品中会对人体造成危害^[2], 砷、汞也是食品污染物的限量指标。目前国家相关的卫生标准中测定禽蛋中砷、汞的方法, 前处理过程复杂、易带入污染, 且不能够同时对砷和汞进行测定等缺点。本文采用少量硝酸、微波消解处理禽蛋(鸡蛋、鸭蛋、鹌鹑蛋等)样品, 消解液无需赶酸, 再用高灵敏度的原子荧光光谱法(AFS 法), 同时测定禽蛋中的砷、汞的方法进行了试验研究。本方法前处理简便快速、缩短了分析时间、节省试利于环保, 结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 AFS-9130 型双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); 砷空心阴极灯(北京有色金属研究总院); 汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院); MARS 微波消解仪(美国 CEM 公司); AR 2130/C 型电子天平(美国奥豪斯公司); 超声波清洗机(宁波新芝)。硼氯化钾(AR, 国药集团); 氢氧化钾(AR, 国药集团); 盐酸(GR, 德国默克); 硝酸(PPT 级, Fisher 公司); 硫脲(AR, 北京化学试剂公司); 抗坏血酸(AR, 国药集团)超纯水(18.2 M Ω); 砷、汞标准溶液(国家标准物质研究中心); 临用时分别以 4% (体积分数) 硝酸逐级稀释至砷、汞标准

使用溶液浓度 1、0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 称取±0.500 g 混合均匀的可食禽蛋液, 于微波消解管中, 加入浓硝酸 1.0 mL, 盖上内盖摇匀, 放置过夜。次日加入 7.0 mL 水, 旋紧消解管盖置于微波消解仪中消解。消解步骤完成后, 取下消解管盖, 无需赶酸, 直接用水转移至 25 mL 比色管中。加入抗坏血酸 0.5 g, 硫脲 1.0 g, 定容至刻度, 用超声振荡使其溶解后放置 30 min 测定。同时做试剂空白。

1.2.2 标准系列的配制 分别取砷、汞标准使用溶液 0.5 mL 置于 25 mL 比色管中, 同样加入抗坏血酸 0.5 g, 硫脲 1.0 g, 定容至刻度, 用超声振荡使其溶解后放置 30 min 测定。

1.2.3 测定 设置已优化的仪器工作条件, 并且输入灯电流、原子化器高度、载气流速等参数。仪器完成预热后, 依次测定空白溶液、标准系列和样品溶液。

2 结 果

2.1 微波消解条件的选择 微波消解前处理主要有消解酸的比例、消解时间等因素^[3] 影响消解效果。由于样品消解过程中, 消解压力影响消解酸的沸点, 过高的压力和过快的消解速度将可能导致一些严重的安全事故^[4]。因此需要对微波消解参数进行优化试验。本法的微波消解仪根据样品的数量设置最大功率, 本文通过对消解时间、消解温度、硝酸用量进行试

* 基金项目: 北京市委、市政府重点工作及区县政府应急项目(Z111107056811042)。 作者简介: 陈素军, 女, 主任技师, 主要从事理化检验工作研究。

验,确定仪器最佳消解条件见表 1。

表 1 微波消解程序

步骤	最大功率(W)	爬坡时间(min)	目标温度(℃)	保持时间(min)
1	800~1 600	3	120	3
2	800~1 600	5	150	5
3	800~1 600	5	180	12

2.2 仪器分析条件的选择 通过对空心阴极灯灯电流、原子化器高度、载气流速等仪器条件进行了优化试验,确定仪器最佳工作条件见表 2。

表 2 仪器工作条件

测定元素	灯电流(mA)	负高压(V)	载气流速(mL/min)	原子化器高度(mm)	延迟时间(s)	读数时间(s)
砷	60	280	400	8	1	12
汞	25	280	400	8	1	12

2.3 试剂的影响与用量的选择 硫脲-抗坏血酸是较强的预还原剂^[5-6],可以将样品中五价砷还原为三价砷,易于形成氢化物。本法采用文献[7]方法加入 1 g 硫脲,0.5 g 抗坏血酸,作用 0.5~1 h 后上机测定。盐酸和硝酸都可以作为氢化物发生器的理想酸度条件,为了保持与消化液酸度一致,本法选用了浓度为 4% (体积分数)的硝酸作为载流。

2.4 线性范围、检出限 原子荧光光谱法有较宽的线性范围^[8],在最佳仪器条件下,分别测定砷、汞标准系列。砷在 0~30 μg/L 线性范围内相关系数(r)>0.999 6。汞在 0~5.00 μg/L 线性范围内, r >0.999 6。对样品空白溶液连续进行 11 次荧光强度测定,用 3 倍空白的标准偏差除以标准曲线的斜率求出砷的检出限为 0.10 μg/L,汞的检出限为 0.022 μg/L。

2.5 精密度试验 测定 6 次鲜禽蛋样品,进行方法精密度试验,计算相对标准偏差见表 3(见《国际检验医学杂志》网站主页“论文附件”)。由表 3 可知,砷的相对标准偏差为 1.96% ($n=6$),汞的相对标准偏差为 3.90% ($n=6$),表明该方法的精密度良好,能够满足试验要求。

2.6 回收率试验和标准物质测定结果 取禽蛋样品分别加入低、中、高 3 种不同浓度砷、汞标准溶液,以及取动物性标准物质 GBW100051 猪肝,按照测定样品的方法操作。分别测定 6 个平行样品,进行准确度试验,试验结果见表 4、5(见《国际检验医学杂志》网站主页“论文附件”)。由表 4 可知,样品种砷的加标回收率在 92.1%~97.0%,汞的加标回收率在 92.5%~97.1%,由表 5 可知,猪肝测定值与标准值相符。由此可见本法测量准确度较高。

3 讨 论

微波消解管易被砷、汞等金属元素污染,使用前需要进行预处理。于微波消解管中,加入浓硝酸 1.0 mL、水 7.0 mL,用

消解样品的微波消解程序消解处理,然后洗净晾干备用。食品样品较难消解,为防止样品前处理时反应剧烈,可在加入 1.0 mL 硝酸后浸泡过夜,冷消化后再进行微波消解。

微波消解技术具有试剂用量少、速度快、污染少、取样量少、一次可处理大批样品等特点,作为食品样品前处理技术已被广泛应用。微波功率、消解酸比例、消解时间可影响消解效果,本文采用少量酸微波消解、对禽蛋样品中砷、汞测定方法的研究,试验证明检出限、准确度均符合食品卫生标准的要求,具有很好的应用价值。

采用少量酸微波消解对样品进行前处理,测定食品用包装材料中金属元素已被应用,如测定食品包装纸中砷含量^[9],其他领域未见有研究报道。实际样品检测,用该法检测了 20 件禽蛋样品,有鸡蛋 10 件、鸭蛋 4 件、鹅蛋 2 件、鹌鹑蛋 2 件、乌鸡蛋 2 件,检测结果砷小于 0.005 mg/kg,汞小于 0.001 1 mg/kg 均未检出。该法适合于基层试验室日常检测。

参考文献

- [1] 刘志皋. 食品营养学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993: 104-115.
- [2] 李庆山. 食品与营养卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1981: 24.
- [3] 刘素华, 刘岚铮, 翟明霞. 微波消解测定食品中金属元素方法的探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(4): 342-344.
- [4] 范柯, 王鲜俊, 郎经畅. 微波消解-端视 ICP-AES 法测定食用油中的微量元素[J]. 中国食品卫生杂志, 2001, 13(3): 16-17.
- [5] 谢柏艳, 定天明, 吴继洲. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定牛奶中的砷和汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(5A): 1-41.
- [6] 边学武, 马全, 郭淑英. 原子荧光光谱法测定牛奶中砷和锑[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 2087-2088.
- [7] 翟明霞, 李自强, 曹若明. 微量酸微波消解-原子荧光光谱法同时测定食品中的砷、汞[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(6): 538-539.
- [8] 杜洪凤, 沈月华, 张坤. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定油脂样品中的砷、汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 9(15): 1060-1061.
- [9] 翟明霞, 刘素华, 李自强. 微量酸微波消解-原子荧光法直接测定食品包装纸中砷含量[J]. 中国预防医学杂志, 2007, 2(8): 142-143.

(收稿日期: 2015-02-08)



(上接第 2159 页)

- IL-12 in macrophages by NF-κB-dependent pathway[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2005, 334(4): 1092-1101.
- [8] Manduteanu I, Dragomir E, Calin M, et al. Resistin up-regulates fractalkine expression in human endothelial cells: lack of additive effect with TNF-alpha[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2009,

381(1): 96-101.

- [9] Kaser S, Kaser A, Sandhofer A. Resistin messenger-RNA expression is increased by proinflammatory cytokines in vitro[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2003, 309(2): 286-290.

(收稿日期: 2015-04-27)