

实验技术与方法

微波消解 - 塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定食品中的总砷

杨雪娇 黄 伟 林 涛 叶勇明 黄雪琳
(东莞出入境检验检疫局,广东 东莞 523072)

摘 要:目的 测定食品中的总砷。方法 采用微波消解处理,塞曼石墨炉原子吸收光谱法进行测定,最高温度为180 °C,消解 30 min,以硝酸钼为基体改进剂,灰化温度1 100 °C,原子化温度为2 600 °C。结果 砷的线性范围 0 ~0.100 µg/L,曲线相关系数为0.999 2,检出限为 0.52 µg,回收率范围 85 %~95 %。结论 本方法准确、快速、经济。
关键词:微波;化学;分析;光谱法;食品;总砷

Determination of Total Arsenic in Foods by Zeeman Graphite Furnace Atomic
Absorption Spectrometry with Microwave Digestion

YANG Xue-jiao, HUANG Wei, LIN Tao, YE Yong-ming, HUANG Xue-lin
(Dongguan Import and Export Inspection and Quarantine Bureau, Guangdong Dongguan 523072, China)

Abstract: **Objective** To determine the total arsenic (As) in foods. **Method** The samples were digested by microwave, and analyzed by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry. The influences of program of microwave digestion and the conditions of spectrum were discussed. **Results** The samples were digested for 30 minutes at the highest temperature of 180 °C, and palladium nitrate was used as matrix modifier, while ashing temperature and atomization temperature were 1 100 °C and 2 600 °C, respectively. The linear range of As was 0~0.100 µg/L and correlation coefficient was 0.999 2. The detection limit was 0.52 µg, and the recovery ranged from 85 % to 95 %. **Conclusion** The method may be accurate, fast and economic.
Key word: Microwaves; Chemistry, Analytical; Spectrum Analysis; Food; Arsenic

砷是一种对人体有害的微量元素,其氧化物和砷酸盐对人体的心肌和呼吸、神经、生殖、造血、免疫系统都有不同程度的损伤作用^[1]。对此国家制定了食品卫生标准对砷的限量进行了规定^[2]。

由于砷是易挥发的非金属元素,且砷的波长较短,消解和测定困难。现行国标测定砷有 4 种方法:氢化物原子荧光光度法、银盐法、砷斑法和硼氢化物还原比色法^[3]。无论何种方法,都有样品处理时砷损失的问题。

微波消解是近年来发展较快的实验前处理装置,原子吸收光谱仪是实验室常规仪器。但将两者结合使用,测定食品中的砷的有关文献较少。

本文提出一种通用的测定砷的方法,通过微波消解以减少砷的损失,再配合基体改进剂的使用,石墨炉原子吸收光谱法测定食品中砷含量,达到准确、快速、经济的目的。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

1.1.1 仪器 意大利 Milestone 的 ETHOS PLUS 微波消解系统、美国热电公司的 SORLLAR M6 塞曼石墨炉原子吸收分光光度计,带 FS95 自动进样器。

1.1.2 试剂 砷标准溶液1 000 µg/ml (国家标准物质研究中心)。砷标准使用液 40 µg/L,将砷标准溶液用 0.5 mol/L 的硝酸稀释至 40 µg/L。硝酸钼溶液用 0.5 mol/L 的硝酸稀释钼标准溶液1 000 µg/ml 至 50 µg/ml。硝酸镍溶液用 0.5 mol/L 的硝酸稀释镍标准溶液1 000 µg/ml 至 50 µg/ml。硝酸 苏州晶瑞试剂有限公司,保证试剂。过氧化氢 广州化学试剂厂,保证试剂。乙醇 广州化学试剂厂,分析纯。甲基异丁基酮 广州化学试剂厂,分析纯。实验用水皆为超纯水(电阻率小于 18.2 µS/cm)。

1.2 方法

试样粉碎后准确称量 0.2~0.4 g 于消解罐内,加入 4 ml 硝酸,1 ml 过氧化氢,置于微波消解系统内,按设定程序消解,将消解后的内罐置于电热板上赶去残余的氮氧化物,冷却后用去离子水定容至 25 ml 容量瓶内,用石墨炉原子吸收光谱仪测定。

1.3 石墨炉升温程序

光谱条件 波长:193.7 nm;背景扣除方式:塞

作者简介:杨雪娇 女 硕士 工程师

曼;积分时间:2 s;峰值测量方式:峰高;光栅宽度:0.5 nm。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序					
步骤	温度(°C)	保持时间(s)	升温斜率(°C/s)	氩气流量(L/min)	阶段
1	80	5.0	8	2	干燥
2	100	30.0	10	2	干燥
3	140	10.0	5	2	干燥
4	1100	5.0	150	2	灰化
5	2600	2.0	0	0	原子化
6	2700	3.0	0	2	清除

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的优化

2.1.1 微波消解试剂 实验表明,采用一定比例的硝酸-过氧化氢可以对试样进行彻底的消化。对于微波消解,试剂在消解过程中的损耗很小,太多的试剂会导致消解过程中的一氧化氮、二氧化氮大量产生,压力过大,可能造成泄压,破坏消解罐,产生危险。而试剂太少,则无法浸没试样,易造成消解不完全。根据试样质量和消解罐的规格加入不同体积的试剂。一般以 6~10 ml 为宜。取一份饼干试样,加入不同体积的消解剂进行消解,结果见表 2。

表 2 消解试剂用量影响		
消解试剂 (HNO ₃ -H ₂ O ₂ , ml)	消解效果	测定结果 (mg/kg)
8:1	澄清透明(部分有沉淀)	0.104
7:1	澄清透明	0.115
6:2	澄清透明	0.119
5:3	澄清透明(气泡偏多)	0.110

结果表明,在消解罐内加入 6 ml 硝酸和 2 ml 过氧化氢时,可以将饼干、糖果、米面等多类食品试样消解完全。

2.1.2 微波消解时间 由于微波功率较大,且试样在高温高压的密闭罐内消解,时间不宜太长,将试样完全消化至澄清透明即可。实验表明,当最高温度 180 °C 时,保持微波消化 20~30 min 即可将饼干、糖果、米面等多类食品试样消解完全。

2.1.3 微波消解温度及压力的影响 表 3 为通过实验确定的微波消解温度及压力条件。设定在 130 °C 时温度保持 5 min,目的是为了在硝酸的沸点时,试样能够充分地接触试剂,使其反应完全。

表 3 消解程序设定			
程序	起始温度(°C)	功率(W)	时间(min)
1	室温~130	800	5
2	130	1000	5
3	130~180	1000	5
4	180~室温	900	30

2.1.4 微波消解试样 油脂性试样,如食用油、油

炸小食品等,称样量不能超过 0.25 g,否则按上述消解程序无法得到理想的消解效果。实验结果表明,称样量仍为 0.4 g 左右时,如将最高温度由 180 °C 提高至 200~210 °C,虽然消化效果有所改善,但存在消解罐泄压和变形的危险。因此,建议减少称样量,最高消解温度仍为 180 °C。

含醇类较高的试样,如白酒、黄酒等,只需加入 6~8 ml 硝酸即可。由于有机物质在高压密闭环境中与氧化剂反应剧烈,因此建议在试样中加入硝酸后,先置于室温或低温的电热板上,使其先反应一定时间后再进行微波消解。

含盐量高的试样,如盐、酱油、鸡精等,测定结果会偏低,在称取酱油、盐等试样时也应减小称样量,且在石墨炉测定过程中加入 10 μl 的乙醇或 MIBK(甲基异丁基酮)作为稀释剂,实验表明借助乙醇或 MIBK 可有效地消除高盐样品的背景吸收。

2.2 石墨炉条件优化

为了有效地扣除石墨炉的基体干扰和背景吸收,选择反向塞曼效应背景校正,在分析线中扣除结构化背景和光谱重叠,比通常的氘灯扣背景精确,结果的稳定性和精密性好。

石墨炉升温程序设为三阶段。干燥——灰化——原子化。干燥分为 80 °C 保持 5 s,100 °C 保持 30 s,140 °C 保持 10 s。目的是使试样充分干燥无损失。清除温度设定在 2 700 °C,可以完全驱除残留试样,保证结果的准确性。

2.2.1 基体改进剂的选择 砷为易挥发性的元素,可以在石墨管内加入某种熔点较高的金属元素改进剂,与砷反应生成稳定的合金,从而提高灰化温度和原子化温度,一般采用的有硝酸镍、硝酸钡。

实验表明,硝酸镍、硝酸钡对于提高砷的灰化温度和原子化温度都有显著的效果。硝酸镍的工作曲线为: $y = 0.00623x + 0.0065$ 。硝酸钡的工作曲线为: $y = 0.00932x + 0.0245$ 。两者的线性相关系数皆 > 0.999。但硝酸钡的灵敏度较硝酸镍高,且由于高浓度的镍残留在石墨管内,对于镍的测定有一定的记忆效应。故硝酸钡作为基体改进剂较好。

2.2.2 灰化温度的选择 选用硝酸钡作为基体改进剂,在其他条件不变的情况下,改变灰化温度 800、900、1 000、1 100、1 200、1 300、1 500 °C 进行实验,结果见图 1,可见 1 100 °C 时吸光度最高, RSD 也较小。所以选择 1 100 °C 为灰化温度。

2.2.3 原子化温度的选择 选用硝酸钡作为基体改进剂,清除温度 2 900 °C,在其他条件不变的情况下,改变原子化温度 2 500、2 550、2 600、2 650、2 700、2 750、2 800 °C 进行实验,结果见图 2,可见 2 600 °C

实验技术与方法

11 种油炸及烘烤食品中丙烯酰胺含量检测

周 宇¹ 朱圣陶²

(1. 无锡市产品质量监督检验所,江苏 无锡 214101;

2. 苏州大学放射医学与公共卫生学院,江苏 苏州 215123)

摘 要:目的 检测油炸及烘烤食品中丙烯酰胺含量水平。方法 自市场上购买油条、烧饼、麻花、锅巴、雪饼、油果、方便面、油面筋、油炸馓、薯片和椒盐花生米 11 种油炸及烘烤食品 95 份,经提取、溴化、蒸发后进行气相色谱分析。采用 Elite - Wax 毛细管柱分离试样,电子俘获检测器测定丙烯酰胺含量。结果 样品中均含有一定量的丙烯酰胺,其含量范围为 <3~628 μg/kg。结论 被检测的 11 种油炸及烘烤食品中含有较高量的丙烯酰胺,应引起注意。
关键词:丙烯酰胺;色谱法,气相;食品;烹调

Determination of Acrylamide in 11 Kinds of Fried and Baked Foods

ZHOU Yu , ZHU Sheng-tao

(Wuxi Institute of Supervision and Testing on Product Quality , Jiangsu Wuxi 214101 , China)

Abstract : Objective To determine the acrylamide in fried and baked foods. **Method** 95 products of 11 kinds of fried and

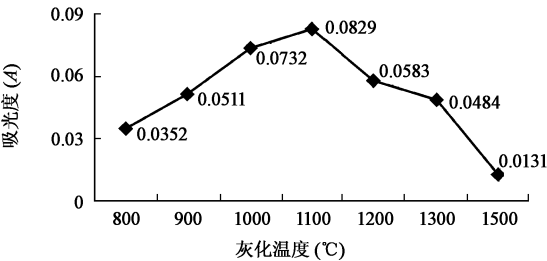


图 1 灰化曲线图

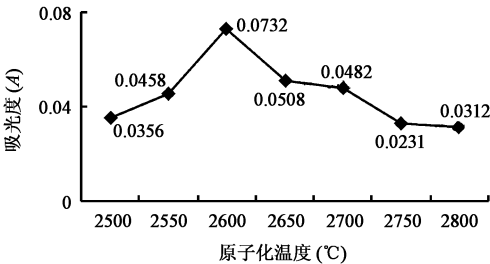


图 2 原子化曲线图

时 A 值最高, RSD 也较小。所以选择2 600 °C为原子化温度。

2.3 校正曲线、方法的精密度、准确度、检出限

取食品试样 4 份,采用本方法进行实验,测得砷

的回归方程为: $y = 0.009\ 32x + 0.024\ 5$ 。线性相关系数为:0.999 2。线性范围:0~0.100 μg/L。说明砷在此浓度范围内线性良好,符合朗伯 - 比耳定律。

同时进行样品加标实验,砷加标量为:10.0 和 20.0 μg/L。实验结果见表 4。4 种试样的平均回收率为 90.8 %,说明本法有较好的准确度。

表 4 样品准确度、精密度、回收率实验结果

	测定值 (μg/ml)	RSD (%)	砷标准贡 献量 (μg/ml)	测得砷标 准量(μg)	回收率 (%)
饼干	0.12	0.50	10.0	9.52	95.2
糖果	0.23	0.28	10.0	8.97	89.7
饮料	0.05	1.30	20.0	17.30	86.5
糕点	0.16	0.33	20.0	18.40	92.0

对于试样空白进行 11 次平行测定,以测定值的标准偏差的 3 倍对应的浓度作为方法的检出限,计算的砷的检出限为 0.52 μg。

参考文献

[1] 阎吉昌. 环境化学[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
[2] GB 2762 —2005. 食品中污染物限量[S].
[3] GB/T 5009. 11 —2003. 食品中总砷及无机砷的测定[S].

[收稿日期:2007 - 08 - 31]

中图分类号:R15;O657. 31 文献标识码:B 文章编号:1004 - 8456(2008)01 - 0039 - 03

作者简介:周宇 男 工程师