

微波消解—— 原子荧光光谱法测量小麦粉中砷

刘淑萍¹ 李荣斋 张雨佳 甘肃省计量研究院, 甘肃兰州 730000

¹ 通讯作者: 刘淑萍, 博士, 研究方向: 食品类基体标准物质研制, 电话: 18294449711. Email: spliu100@163.com。

基金项目: 国家市场监管总局项目 2017QK162。

摘要: 我国是砷污染比较严重的国家, 土壤中砷通过食物链进入人体, 对人民的身体健康造成极大的影响, 因此加强食品中砷含量快速准确的检测很有必要。本文建立了微波消解—原子荧光光谱法检测小麦粉中的 As 元素含量的方法, 对微波消解和仪器使用条件进行了优化, 检测方法快速, 简单。工作标准曲线显示 As 元素在 (0.2000 ~ 5.0000) ug/kg 质量浓度范围呈线性关系, 相关系数为 0.9999。小麦粉中 As 元素检测结果为 0.412 mg/kg, 标准偏差为 0.009 mg/kg。采用 GBW(E)100493 标准物质对本实验所采用的方法进行验证, 结果显示测定值和标准值一致, 表明本实验中小麦粉中 As 元素的测定方法是可靠的。

关键词: 砷; 原子荧光光谱法; 小麦; 微波消解; 食品污染物

引言:

砷属于《GB2762-2017 食品安全国家标准》食品污染物限量元素之一, 其中规定谷物中总砷含量不能超过 0.5 mg/kg^[1]; 国际食品法典委员会 (CAC) 在 2010 年第 72 次会议颁布了《食品和饲料中污染物和毒素通用标准》, 规定糙米总砷限量为 0.35 mg/kg^[2]。砷污染属于全球问题, 中国属于砷污染较严重的国家之一, 主要分布于山西、内蒙古、新疆、陕西、四川、安徽、湖南、贵州、吉

林、黑龙江、河南和山东等地区, 其中一些地区存在严重砷中毒事件。

地方性砷中毒主要是因环境污染, 当地居民长期通过饮水和食物摄入过量的砷而引起的^[3]。研究发现, 砷可以通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体, 在人体内富集可引起皮肤损害以及全身各系统、各器官的毒副反应, 甚至发生癌变^[4-10], 直接威胁人民的身体健康和生命安全。在砷污染区发现, 砷过量不仅影响农作物的品质和



产量^[11,12]，而且很容易富集在植株体内进入食物链^[13-15]。在贵州黔西南州兴仁县交乐村污染区三个区域进行小麦采样，用氢化物发生-原子荧光光谱法对其中砷进行了检测，其中两个区域的砷含量分别为 0.85 mg/kg 和 0.58 mg/kg^[16]，超过了 GB2762-2017 中规定的砷限量。研究数据出示，人体通过食物摄入的砷含量占人体砷总量的 20%^[17]。这些研究资料和数据警示我们对人类生存环境和食品中砷含量及时准确的检测，对保护人民身体健康具有非常重要的意义。

本文针对目前国内 As 元素污染的现状，结合甘肃省白银地区土壤遭受重金属严重污染情况，从白银污染区选取小麦样品进行实验。本实验采用微波消解-原子荧光光谱法（AFS）测定小麦样品中的 As，优化了实验条件。通过 GBW(E) 100493 小麦粉成分分析标准物质对实验方法进行验证，测定结果与标准值一致。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

原子荧光光谱仪：型号 PF7，北京谱析仪器公司；电子天平：型号 AT201，瑞士 Mettler-Toledo 公司；超纯水机：型号 Milli-Q Integral 5，美国 Millipore 公司；微波消解仪：型号 Multiwave PRO，奥地利 Anton Paar 公司；鼓风干燥箱：型号 DHG-9920A，上海一恒公司；碾磨仪：型号 ZM200，德国 Retsch 公司；筛分仪：型号 AS200，德国 Retsch 公司。试剂：砷单元素溶液标准物：GBW0861，标准值 1000 μ g/mL，中国计量科学研究；小麦粉成分分析标准物质：GBW(E) 100493，标准值 0.04mg/kg \pm 0.01mg/kg，钢研纳克检测技术有限公司；优级纯硝酸；优级纯盐酸；分析纯硼氢化钾，抗坏血酸和硫脲；超纯水（18.2M Ω .cm）。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集与制备

小麦粉标准物质原料采自白银重金属污染区东大沟沿岸，将选购的小麦经过脱壳、除杂、清洗后，于 80 $^{\circ}$ C 的温度条件下烘干 24 小时。分批置于碾磨机中粉碎，用筛分仪通过 100 目筛网筛分，筛分后的样品装在 PE 封口袋中密封干燥保存，等所有的粉碎筛分步骤完成后，将全部样品置于滚筒式均分仪，进行 360 度方位摇匀至 24h，使其最大可能达到均匀。均分好的样品在干净工作台上进行双层包装，首先将样品装入专用聚乙烯材质的食品级真空袋，用真空封口机抽真空熔封；外包装采用复合膜铝箔袋二次抽真空密封，以防样品稳定性受外界环境的影响。最后经 60Co 辐照灭菌后于避光干燥处储存。

1.2.2 样品前处理

消解样品时，先在消解罐中加入分析纯浓硝酸 6mL，设定清洗消解条件，于微波消解仪中微波消解清洗，冷却后再分别用自来水和纯净水各冲洗 1 遍，再加分析纯浓硝酸重复上述微波清洗操作两次，以防消解系统引入干扰。清洗好后，用重量法在消解罐中依次称取约 0.5g（准确到 0.0001g）的小麦粉样品 7 份，GBW(E)100493 标准物质 2 份，空白 2 份，分别加入 6 mL 的浓硝酸，置于微波消解仪中消解（消解条件见表 1）。

消解好的样品转移至 50mL 带盖聚乙烯管中，先用超纯水多次清洗消解管壁，再转移至聚乙烯管中，尽量使消解罐中的样品完全转移，以防损失；其后加入 5mL 的 5% 的抗坏血酸和 5% 的硫脲的混合溶液，再加超纯水至 50mL 左右，准确称量；用聚乙烯管和溶液总重量减去空聚乙烯管质量，获溶液质量，再用溶液质量除以小麦粉样品质量得样品稀释倍数，记录称量数据，待反应约 1 小时后待测。



序号	步骤	功率	时间 (min)	E
1	功率爬坡	700 W	10	内部温度限值:240℃; 红外温度限值:190℃
2	保持功率	700 W	5	
3	功率爬坡	1400 W	10	
4	保持功率	1400 W	25	
5	冷却	/	/	70℃

表1 微波消解方法
Table 1 Microwave digestion method

1.2.3 校准曲线的配制

采用重量法称取一定量（精确到 0.0001 g）As 单元素溶液标准物质到带盖 50mL 聚乙烯管中，加 2% HNO₃ 稀释成浓度为 50.0000 ug/kg 的标准储备液。再准确称量一系列储备液，依次加入 5 mL 的抗坏血酸和硫脲的混合溶液，再加 2% 硝酸至 50 mL，准确称量配制成为浓度为 0.2424 ug/kg、0.4864 ug/kg、0.9723 ug/kg、2.429 ug/kg 和 4.8677 ug/kg 的标准系列。由工作校准曲线（见图 1）可见，As 元素在 (0.2000 ~ 5.0000) ug/kg 质量浓度范围呈线性关系，线性方程为 $y=586.0206x-11.7525$ （ y 表示荧光信号强度， x 表示标准系列溶液浓度；），相关系数为 0.9999。

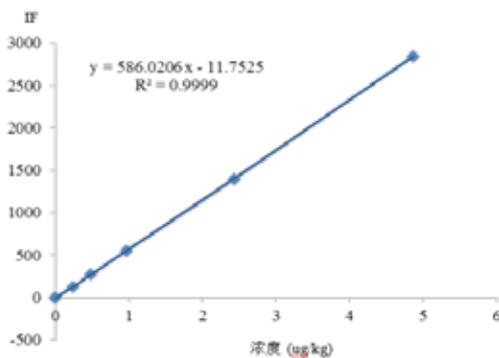


图1 As 的标准曲线
Figure 1 Standard curve of arsenic

图1 As 的标准曲线

Figure 1 Standard curve of arsenic

1.2.4 仪器工作条件

原子荧光光谱仪优化参数：光电倍增管电压 280 V；主灯电流为 40 mA；辅灯电流 40 mA；载气流量 300 mL/min；屏蔽器流量 600 mL/min；读数时间 20s；读数方式采用峰面积。图 2 小麦粉样品在不同温度下的失水率对比。

2 结果和讨论

2.1 微波消解条件优化

首先保证微波消解系统足够清洁，以免污染样品，致使测定过程带来干扰。用微波消解仪一次性消解样品，压力太小、温度太低，样品消解不完全；压力太大，温度太高，样品中易挥发元素会因酸气泄漏造成元素损失。对难消解样品也可根据其化学性质加入氧化性更强的酸或氧化试剂。通过条件优化在小麦粉中加入 6mL 浓硝酸在高温高压的微波条件下（见表 1）就能消解成无色澄清透明的溶液，满足检测要求，因此不考虑加入其他强氧化性酸。

2.2 仪器参数的优化

实验显示仪器的灯电流越大，激发的荧光强度越大，仪器灵敏度越高，噪声也会随之增加，而且灯电流过大，会导致灯的寿命变短^[18]，故在满足测定条件的原则下，尽量选择低电流。在本实验中，灯电流选取 40mA。而光电倍增管的负高压越大，仪器灵敏度相应增大，噪声也随着增强，综合考虑信噪比和灵敏度适合实验测定的情况下，本实验选择了 280V 的负高压。

载气流量过小不能及时携带砷的氢化物进入石英炉，致使荧光信号变弱，而载气流量太大，气化的原子在光路中滞留周期短，同样减弱砷的荧光信号^[19]。屏蔽气体主要给原子化气一个稳定的外围环境，以免氢化物氧化，也能稳定火焰和提高荧光发射强度的作用^[19]。此次测定载气和屏蔽气流量分别设定为 300 mL/min 和 600 mL/min，既保证仪器性能稳定，也能获得较高的灵敏度。



2.3 还原剂的选择

所用硼氢化钾和氢氧化钾的量太大会生产过量氢气稀释砷氢化物^[16, 18],降低灵敏度,过少使反应不彻底,同样将减弱荧光信号,影响测量结果,结合这些因素选用 10 g/L 硼氢化钾溶液和 5g/L 的氢氧化钾溶液作为该实验的还原剂。

2.4 共存元素干扰

由于小麦粉基体比较复杂,共存元素多。通过干扰实验^[18-23]发现绝大部分元素 Zn、Cd、Cr、Mo、Mn、Ca、Mg、Al、Sr 等离子只有共存量非常大时才对砷的测定造成干扰;Cu、Co、Fe 和 Ni 等元素共存量比较大时会干扰 As 元素的检测,加入 5% 的硫脲和 5% 的抗坏血酸可形成络合物,起到配位剂和掩蔽剂的作用,从而消除这些元素的干扰。通过电感耦合等离子体质谱法测得上述元素含量远远低于上述文献中共存离子的量。本实验选用 5ug/L 的硫脲和 5ug/L 的抗坏血酸作为掩蔽剂以防共存元素干扰。

2.5 小麦粉样品失水率计算

小麦粉样品在整个制作过程中,通过很多环节,在最终的样品中会引入一定的水分含量,尤其是开袋之后泄真空的样品,容易吸收空气中的水分。为了测定结果准确可靠,要么消解样品前对样品进行干燥脱水,要么计算样品失水率进行水分校正。本实验在 60℃、80℃和 100℃三个温度条件下进行水分测试,1h 称量记录结果 1 次,总共测量 9h,测试结果见图 2。

图 2 所示,60℃ 时,样品烘干 5h 后失水率趋于稳定;80℃时,烘干 2 h 后样品失水率基本趋于稳定;而 100℃时,烘干 1h 样品失水率已趋于稳定。综合上述三个温度条件,本实验建议温度 80 C,烘干时间 2 h 进行样品测定前的失水处理,既保证效率,也防止样品中易挥发元素损失。

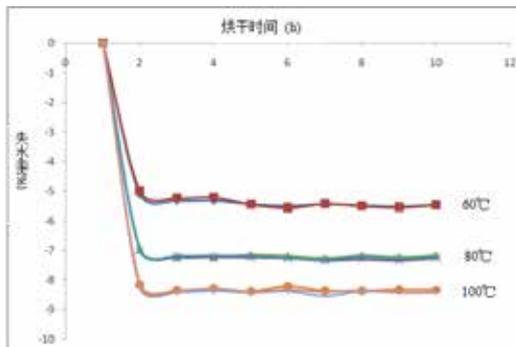


图 2 小麦粉样品在不同温度下的失水率对比

Figure 1 Comparison of the water loss rate for different temperature in wheat flour

2.6 测量结果

将 1.2.2 中消解好的样品溶液通过原子荧光光谱法对 As 元素按照上述方法进行测定,每个样品平行测定 2 次,计算获得 As 元素在小麦粉样品中含量 0.412 mg/kg,标准偏差为 0.009 mg/kg,相对标准偏差为 2% (见表 2)。为了保证测量结果的准确和实验方法的可行和可信,用小麦粉标准物质 GBW(E)100493 对测定方法进行验证,测量数据 0.0409 mg/kg,标准偏差为 0.0002 mg/kg; GBW(E)100493 的 As 元素标准值为 0.04 mg/kg,扩展不确定度为 0.01 mg/kg,方法验证结果与标准值比较见表 3。数据结果显示 GBW(E)100493 标准物质测定结果和标准物质标准值一致,说明该方法对测定小麦粉中的 As 元素是可靠的。

样品号	1	2	平均值
1	0.427	0.422	0.425
2	0.404	0.405	0.405
3	0.418	0.423	0.421
4	0.407	0.397	0.402
5	0.417	0.421	0.419
6	0.402	0.403	0.403
7	0.418	0.421	0.412

测定结果和标准偏差 0.412 ± 0.009; 相对标准偏差为 2%。

表2 小麦粉中 As 元素含量测定结果 (单位: mg/kg)
Table 2 Determination results of arsenic in wheat flour (unit: mg/kg)

GBW(E)100493 小麦粉成分分析标准物质测量值			
编号	1	2	平均值
1	0.427	0.422	0.425
2	0.404	0.405	0.405
测定值和标准偏差 0.0409±0.0002			
GBW(E)100493 中 As 元素标准值和扩展不确定度 0.04±0.01			

表3 小麦粉中 As 元素测定方法验证结果 (单位: mg/kg)
Table 3 Verification result for the determination method of arsenic in wheat flour (unit: mg/kg)

3 结论

采用微波消解-原子荧光光谱法测定小麦粉中的砷含量,建立了微波消解和仪器工作较优条件。As 元素在(0.2000~5.0000)ug/kg 质量浓度范围呈线性关系,线性方程为 $y=586.02x-11.75$,相关系数为0.9999;As 元素测定结果相对标准偏差为2%。使用 GBW(E)100493 标准物质验证显示本实验所采用的方法对小麦粉中 As 元素的测定是可靠的,可用于类似食品基体中 As 元素的检验检测。■

参考文献:

【1】. 中华人民共和国卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理局.GB2762-2017 食品安全国家标准-食品污染物限量[S], 2017.

【2】. 国际食品法典委员会.《食品和饲料中污染物和毒素通用标准》[S], 2010.

【3】. Michael H A. An arsenic forecast for China[J]. Science, 2013, 341: 852-853.

【4】. 吴顺华, 王国荃, 刘开泰. 砷对健康影响研究的进展[J]. 国外医学医学地理分册, 2002, (4):145-146.

【5】. 于云江, 王菲菲, 房吉敦, 孙朋. 环境砷污染对人体健康影响的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2007, (3): 181-183.

【6】. Hueper W C, Conway W D. Chemical Carcinogenesis and Cancers. C.C. Thomas Illinois, American Lecture Series publ. 1964,585.

【7】. Ramasamy S, Lee J S. 4-Arsenic Risk Assessment[M]. Handbook Arsenic Toxicology, 2015, (4): 95-120.

【8】. Soile T, Bernd G. Arsenic in the aetiology of cancer[J]. Mutation Research, 2006, (612):215-246.

【9】. Niskson R, McArthur J et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater[J]. Nature, 1998, (395):338-385.

【10】. 申屠超, 侯逸众, 范云场, 朱岩. 双阳极电化学氢化物发生原子荧光光谱法测定砷[J]. 分析化学, (11):1592-1596.

【11】. 刘全吉, 孙学成, 胡承孝等. 砷对小麦生长和光合作用特性的影响[J]. 生态学报, 2009, (2): 854-859.

【12】. 李真理, 张彪, 焦玉宇等. 土壤砷的形态与粮食作物品质安全相关性研究[J]. 中国农学通报, 2015, (20): 148-152.

【13】. 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇等. 我国主要蔬菜和粮油作物的砷含量与富集能力比较[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2):291-296.

【14】. 李玲, 谭力, 段丽萍等. 食品重金属污染来源的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2016, (4): 238-243.

【15】. 马建华, 马诗院, 陈云增. 河南某灌区土壤-作物-人发系统重金属迁移和积累[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1517-1526.

【16】. 段明宇, 吴攀, 张翅鹏, 李学先, 覃应机. 高砷煤矿污染土壤的小麦砷累积研究[J]. 麦类作物学报, 2017, (7): 985-991.

【17】. Zhao F J, Lopez-bellido F J, Gray C W et al. Effects of soil compaction and irrigation on the concentrations of selenium and arsenic in wheat grain[J]. Science of the Total Environment, 2007, 372(2): 435.

【18】. 柳昭, 龙亮, 禹莲玲等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定大气沉降物中砷含量[J]. 中国无机分析化学, 2018, (4): 9-12.

【19】. 徐文军, 王立斌, 孔祥雪. 顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定中药材中砷和镉[J]. 药物分析杂志, 2011, (4): 709-712.

【20】. 王爱香, 石立岩, 冯尚彩. 微波消解-原子荧光光谱法测定中药中的砷和硒[C]. 第九届全国药用植物及植物药学术研讨会, 2010, 322-324.

【21】. 马戈, 谢文兵, 冯锐. 氢化物原子荧光光谱法测定虾中砷和汞[J]. 分析化学研究简报, 2006, 34:254-256.

【22】. 宋雪洁, 郭鹏然, 陈杭亭等. 氢化物发生原子荧光光谱法测定铅合金中的砷[J]. 分析化学研究简报, 2007, 35:1183-1186.

【23】. 曾红. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定瓜尔胶中砷和铅[J]. 有色金属, 2009, 61(4): 189-192.

