

干灰化-氢化物发生原子荧光光谱检测 植物油中砷含量的方法改进

邹燕娣,周青燕,周双全,董慧,王艳,周志颖

(道道全粮油股份有限公司 国家油菜籽加工技术研发中心,湖南岳阳414000)

摘要:对 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》第二法中氢化物发生原子荧光光谱法的干灰化法前处理上的操作细节进行补充和明确,对实验参数进行优化,并对实际样品进行了测定。在确保数据准确性的基础上,研究了称样量、硝酸镁添加量及添加形式、加防爆沸珠、炭化过程、灰化温度和灰化时间对实验的影响。结果表明,优化后的前处理条件为:称样量 4 g;添加 10 mL、400 g/L 的硝酸镁溶液;加入防爆沸珠;90~110℃将水分蒸干,180~250℃将样品炭化至干渣,加入氧化镁后 300~350℃加热至样品底部为灰色或白色;灰化温度 540℃;灰化时间 8 h。改进后实验方法的加标回收率为 100.0%~106.0%,相对标准偏差为 1.88%~11.78%。改进后的实验方法能准确测定植物油中的痕量砷。

关键词:植物油;砷;干灰化法;前处理;改进

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)02-0143-04

Method improvement for determination of arsenic in vegetable oil by dry ashing-hydrate generation atomic fluorescence spectrometry

ZOU Yandi, ZHOU Qingyan, ZHOU Shuangquan, DONG Hui,
WANG Yan, ZHOU Zhiying

(National R & D Center for Rapeseed Processing, Daodaoquan Grain & Oil
Shares Co., Ltd., Yueyang 414000, Hunan, China)

Abstract: The operation details of dry ashing pretreatment of hydride generation atomic fluorescence spectrometry in the second method of GB 5009.11—2014 *Food safety of national standard determination of total arsenic and inorganic arsenic in food* were supplemented and clarified. The experimental parameters were optimized and the actual samples were determined. On the basis of ensuring the accuracy of the data, the effects of sample mass, dosage and adding form of magnesium nitrate, adding anti-boiling beads, carbonization process, ashing temperature and ashing time on the experiment were studied. The results showed that the optimal pretreatment conditions were obtained as follows: sample mass 4 g, adding 10 mL 400 g/L magnesium nitrate solution, adding anti-boiling beads, evaporating the water to dry at 90–110℃, carbonizing the sample to dry dregs at 180–250℃, adding magnesium oxide and heating the bottom of the sample to gray or white at 300–350℃, ashing temperature 540℃ and ashing time 8 h. The recovery rate of the improved method was 100.0%–106.0%, and the relative standard deviation was 1.88%–11.78%. The improved method could accurately determine trace arsenic in vegetable oil.

Key words: vegetable oil; arsenic; dry ashing; pretreatment; improvement

收稿日期:2020-02-01;修回日期:2020-10-23

作者简介:邹燕娣(1985),女,工程师,硕士,主要从事植物油检测技术研究(E-mail)527488691@qq.com。

砷是食品中污染和危害较为严重的有毒元素之一^[1],是食品卫生监测的重要指标。GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》对总砷作了限量要求

(≤ 0.1 mg/kg)。由于植物油中的砷含量很低,样品的前处理极为关键,直接关系到检测结果的准确性。因此,植物油中砷含量的测定方法显得尤为重要。

目前,GB 5009.11—2014 对食品中砷含量测定的前处理方法主要有微波消解法、密闭高压消解法、湿法消解和干灰化法,其中:微波消解法和密闭高压消解法因所使用的仪器是电感耦合等离子体质谱仪,其价格昂贵,使用不广泛^[2-9];而湿法消解需要高纯度的酸试剂,且消耗量大,对操作人员要求也严格,故而也不被普遍应用^[10-11];干灰化法因操作简单,结果准确,可大批量处理,且其使用的仪器是原子荧光分光光度计,价格相对较低,而被广泛应用^[12-13]。但是国标干灰化法中一些重要的操作步骤细节不够具体,如低热蒸干没有指明具体温度和时间,样品灰化不完全,导致溶液有黑渣等,使得操作者不能很好地掌握和控制关键点,容易造成实验失败。因此,为了弥补这些不足,本文在保证实验准确性的基础上,对国标第二法中氢化物发生原子荧光光谱法的干灰化法前处理进行操作步骤细节上的补充和明确,并进行一些参数的优化,以期检测人员提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氧化镁、硫脲、硼氢化钾、抗坏血酸,分析纯;盐酸、硝酸、硫酸,优级纯;砷标准储备液($1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$),购于中科院国家标准物质中心。不含砷的一级菜籽油,一级玉米油、一级芝麻香油、菜籽原油、一级葵花籽油、一级油茶籽油、一级花生油、一级菜籽油、一级大豆油、棕榈油、四级菜籽油:均来自本工厂。

1.1.2 仪器与设备

F6-2 非散色双道原子荧光光度计、空心阴极灯(砷灯),北京普析通用仪器有限公司;功率调节电炉;KSW-40-11 马弗炉;TM902C 高精度工业数显电子温度计(测量温度 $-50\sim 1\ 300\ ^\circ\text{C}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 试剂配制

氢氧化钾溶液($5\ \text{g}/\text{L}$):称取 $1.25\ \text{g}$ 氢氧化钾,用超纯水溶解并稀释定容至 $250\ \text{mL}$ 。

硼氢化钾溶液($20\ \text{g}/\text{L}$):称取硼氢化钾 $5\ \text{g}$,溶于 $250\ \text{mL}\ 5\ \text{g}/\text{L}$ 氢氧化钾溶液中,混匀。

硫脲+抗坏血酸($50\ \text{g}/\text{L}$):称取 $2.5\ \text{g}$ 硫脲,加约 $80\ \text{mL}$ 水,加热溶解,待冷却后加入 $2.5\ \text{g}$ 抗坏血酸,稀释至 $100\ \text{mL}$ 。现用现配。

硝酸镁溶液($150\ \text{g}/\text{L}$):称取 $15.0\ \text{g}$ 硝酸镁,溶于水并稀释至 $100\ \text{mL}$ 。

硝酸镁溶液($400\ \text{g}/\text{L}$):称取 $40.0\ \text{g}$ 硝酸镁,溶于水并稀释至 $100\ \text{mL}$ 。

盐酸溶液($1+1$):量取 $100\ \text{mL}$ 盐酸,缓缓倒入 $100\ \text{mL}$ 水中,混匀。

硫酸溶液($1+9$):量取硫酸 $100\ \text{mL}$,缓缓倒入 $900\ \text{mL}$ 水中,混匀。

硝酸溶液($2+98$):量取硝酸 $20\ \text{mL}$,缓缓倒入 $980\ \text{mL}$ 水中,混匀。

$10\ \text{mg}/\text{L}$ 的砷标准储备液:吸取 $1.0\ \text{mL}$ 的 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准储备液到 $100\ \text{mL}$ 容量瓶,用($2+98$)硝酸溶液定容至刻度。

$100\ \mu\text{g}/\text{L}$ 的砷标准中间使用液:吸取 $10\ \text{mL}\ 10\ \text{mg}/\text{L}$ 的砷标准储备液到 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用($2+98$)硝酸溶液定容至刻度。

试剂配制用水皆为超纯水,实验玻璃仪器均用 5% 硝酸浸泡 $24\ \text{h}$ 以上,使用前用超纯水冲洗。

1.2.2 干灰化法前处理

1.2.2.1 国标干灰化法

参照 GB 5009.11—2014 进行样品的干灰化法前处理。

1.2.2.2 改进干灰化法

称样:称取 $4\ \text{g}$ (精确至 $0.001\ \text{g}$) 植物油于 $50\ \text{mL}$ 坩埚中,同时做两份空白试剂。加 $400\ \text{g}/\text{L}$ 硝酸镁 $10\ \text{mL}$ 混匀并添加适量的防爆沸玻璃珠。

炭化和灰化:用电子温度计测量电炉第一档与第二档之间的温度,将温度控制在 $90\sim 110\ ^\circ\text{C}$,此时将样品置于电炉上,待样品中水分蒸干后,将电炉功率调至第二档,温度为 $180\sim 250\ ^\circ\text{C}$,待样品炭化至干渣后,加入 $1\ \text{g}$ 氧化镁仔细覆盖在干渣上,再将电炉功率调至第二档与第三档之间继续加热,温度为 $300\sim 350\ ^\circ\text{C}$,直至样品底部成灰色或白色,关闭电炉,将样品移入马弗炉中于 $540\ ^\circ\text{C}$ 下灰化 $8\ \text{h}$,冷却后取出。

溶解和定容:用 $1\sim 2\ \text{mL}$ 超纯水润湿灰分后,分两次加入盐酸溶液($1+1$) $18\ \text{mL}$ 加热搅拌溶解完全。待溶液冷却至室温后移入 $25\ \text{mL}$ 容量瓶中,加入 $2\ \text{mL}$ 质量浓度为 $50\ \text{g}/\text{L}$ 的硫脲和抗坏血酸混合溶液,用硫酸溶液($1+9$)定容至刻度, $30\ \text{min}$ 后上机测定。

1.2.3 标准曲线的绘制

吸取 $100\ \mu\text{g}/\text{L}$ 的砷标准中间使用液 $2.5\ \text{mL}$ 至 $25\ \text{mL}$ 容量瓶中,加入 $12.5\ \text{mL}$ 的硫酸溶液($1+9$),用超纯水定容至刻度,配制成质量浓度为 $10\ \mu\text{g}/\text{L}$ 的砷标准使用液,上机测试时,仪器自动稀释成 $1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0\ \mu\text{g}/\text{L}$ 系列砷标准溶

液。以砷标准溶液的质量浓度为横坐标,荧光强度值为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.4 原子荧光光度计分析条件

元素灯 As,原子化器温度 200 ℃,高度 8 mm,光电倍增管高压 280 V,灯电流 50 mA,载气流量 300 mL/min,屏蔽气流量 600 mL/min,氩气压力 0.02 MPa,读数时间 12 s,延迟时间 2 s,测量方式为标准曲线,读数方式为峰面积,有效测量次数 2,重复次数 2。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法优化

以不含砷的一级菜籽油为本底,通过砷的加标回收率实验(加标量分别为低质量浓度 1 μg/L 和高质量浓度 10.0 μg/L)和样品的灰化程度对前处理的主要参数进行研究后明确并优化。

2.1.1 称样量的影响

除称样量外,其余按 1.2.2.2 操作,考察称样量的影响。结果表明,当称样量为 4 g 时,炭化后刚好溢满在 50 mL 坩埚顶部边缘,没有溢出;但样品量低于 4 g 时,将会低于方法检出限;而超出 4 g 时,炭化后不但溢出坩埚造成损失,而且会延长炭化时间和灰化时间。因此,选择称样量为 4 g。

2.1.2 硝酸镁添加量及添加方式的影响

硝酸镁和氧化镁作为助灰化剂,一方面可加速有机质的氧化,与砷生成更高沸点不挥发性的焦磷酸镁,减少砷的挥发;另一方面防止灰分组分与坩埚材料反应。除硝酸镁的添加量及添加方式外,其余按 1.2.2.2 操作,考察硝酸镁的影响。结果表明,加入硝酸镁溶液或硝酸镁固体均有助于加速油脂炭化,但是硝酸镁溶液使油脂炭化物更蓬松。且当添加 10 mL、150 g/mL 的硝酸镁溶液时,加标量为 1 μg/L 砷的回收率为 60%;而当添加 10 mL、400 g/mL 的硝酸镁溶液时,加标量为 1 μg/L 砷的回收率为 95%。因此,选择添加 10 mL、400 g/mL 的硝酸镁溶液。

2.1.3 加入防爆沸珠的影响

加入硝酸镁溶液后,因油脂与水不相溶,水分在挥发时容易使油脂发生飞溅,可能会导致测定结果偏低;而加入防爆沸玻璃珠可有效解决油脂在炭化过程中的飞溅问题。

2.1.4 炭化过程的影响

采用国标方法将样品放在电炉上于低温下炭化至无烟后,此时 100% 为黑色炭化物,移入马弗炉灰化,但是灰化 24 h 也难以将样品完全灰化,尤其是加标样品,取出时坩埚底部还有一部分黑渣,难以溶解,即使加入适量硝酸进行适当消解,再移入马弗炉也难

以完全灰化,造成实验失败。这是因为国标方法一方面要求样品在低温下蒸干和炭化,但没有指出明确的温度或温度范围,使操作者较难把控;另一方面也没有明确炭化物的加热时间,使得样品灰化不完全。

除炭化过程外,其余按 1.2.2.2 操作,考察炭化过程的影响。通过多次实验发现,样品在电炉上炭化至无烟后,仍需继续加热一段时间,直至底部的炭化物均变成白色,这是炭化过程的关键步骤,也是使其能完全灰化的关键因素,之后移入马弗炉适当延长灰化时间可将其完全灰化。因此,本文对炭化过程参数的确定从这一现象进行设计。实验结果表明:将样品置于电炉上,当将电炉功率调至第一档时,温度为 40 ~ 60 ℃,样品中的水分在长达 9 h 后也难以蒸干;当调至第一档与第二档之间时,温度为 90 ~ 110 ℃,约 60 min 后样品水分蒸干;调至第二档,温度为 180 ~ 250 ℃时,油样开始发生炭化,当炭化至无烟后,开始加入氧化镁继续炭化至无烟,此时除了加入的氧化镁为白色固体,其余均为黑色炭化物,在此温度下一直加热 10 h,仍然为黑色炭化物,因而需要将电炉功率调至第二档与第三档之间、温度为 300 ~ 350 ℃继续加热,直到坩埚底部的炭化物均为白色,之后移入 540 ℃马弗炉中灰化 8 h 后冷却取出,样品能完全灰化。因此,选择炭化过程为 90 ~ 110 ℃将水分蒸干,180 ~ 250 ℃将样品炭化至干渣,加入氧化镁后于 300 ~ 350 ℃加热至样品底部为灰色或白色。采用该过程分别进行 1 μg/L 和 10 μg/L 加标实验,每个加标样品进行 3 次重复,其回收率分别为 93% ~ 110% 和 95% ~ 102%,精密度分别为 8.5% 和 2.9%,说明该炭化过程能保证结果的准确性。

2.1.5 灰化温度的影响

除灰化温度外,其余按 1.2.2.2 操作,考察灰化温度的影响。结果表明:当灰化温度为 520 ~ 560 ℃时,样品能灰化完全,且 1 μg/L 和 10 μg/L 的加标回收率分别为 95% ~ 105% 和 96% ~ 101%;当灰化温度为 600 ℃时,样品灰化完全,但是 1 μg/L 和 10 μg/L 的加标回收率分别为 72% 和 85%。因此,选择灰化温度为 540 ℃。

2.1.6 灰化时间的影响

除灰化时间外,其余按 1.2.2.2 操作,考察灰化时间的影响。结果表明:当灰化时间在 6 h 时,样品灰化不完全,加标样品仍带有微量的黑粒子,溶解时溶液底部仍有少量的黑色炭粒子;当灰化时间为 8 h 时,样品灰化完全,溶解灰分时得到澄清透明的溶液,且加标量为 1 μg/L 和 10 μg/L 的回收率分别为 117% 和 103%;但是当灰化时间在 12 h 时,1 μg/L 和

10 $\mu\text{g/L}$ 的加标回收率分别为 56% 和 76%。因此,选择灰化时间为 8 h。

2.2 标准曲线的绘制

以砷质量浓度(C)为横坐标,荧光强度值(I_F)为纵坐标,绘制标准曲线,得到线性方程为: $I_F = 296.7C - 51.6$, $r = 0.99931$ 。表明砷质量浓度在 1.0 ~ 10.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好。

2.3 仪器检出限和精密度

仪器检出限:将 10 $\mu\text{g/L}$ 的标样采用仪器自动稀释功能进行稀释,3 倍信噪比对应的质量浓度为仪器检出限,得到仪器检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

仪器精密度:取同一空白样品在 1.2.4 仪器分析条件下连续进样 20 次,计算得到仪器精密度为 5.5%。

2.4 方法检出限和准确度

方法检出限:不断稀释 10 $\mu\text{g/L}$ 的标样到空白样品中按 1.2.2.2 进行实验,3 倍信噪比对应的质量浓度为该方法的检出限,得到方法检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

方法准确度:以未检测出砷含量的 25 mL 一级菜籽油为本底,分别取 1.0 mg/L 的砷标准溶液 25、100、200 μL 和 300 μL 进行加标实验,每个加标水平进行 3 次平行测定,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 1。由表 1 可知,不同加标水平的加标回收率在 100.0% ~ 106.0%, RSD 为 1.88% ~ 11.78%。

表 1 加标回收率结果

加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	测定值/($\mu\text{g/L}$)				加标 回收率/%	RSD/ %
	1	2	3	平均值		
1.0	1.2	1.02	0.96	1.06	106.0	11.78
4.0	4.1	3.89	4.03	4.00	100.0	2.67
8.0	8.21	7.91	8.03	8.05	100.6	1.88
12.0	12.13	11.88	12.34	12.12	101.0	1.90

2.5 样品的测定

取 10 个油样按照 1.2.2.2 改进方法进行砷含量的测定,结果见表 2。

表 2 样品砷含量测定结果 mg/kg

样品	含量	样品	含量
一级玉米油	Nd	一级花生油	0.013
一级芝麻香油	0.025	一级菜籽油	Nd
菜籽原油	0.012	一级大豆油	Nd
一级葵花籽油	Nd	棕榈油	Nd
一级油茶籽油	0.035	四级菜籽油	0.007

注:Nd 表示未检出。

从表 2 可以看出,一级玉米油、一级葵花籽油、

一级菜籽油、一级大豆油、棕榈油中未检出砷,一级芝麻香油、菜籽原油、一级油茶籽油、一级花生油、四级菜籽油中砷含量分别为 0.025、0.012、0.035、0.013、0.007 mg/kg,均低于国标限量。

3 结论

对 GB 5009.11—2014 第二法中氢化物发生原子荧光光谱法的干灰化法前处理操作步骤进行了补充和明确,对实验参数进行优化,并对实际样品进行了测定。优化后的前处理条件为:称样量 4 g;添加 10 mL、400 g/L 的硝酸镁溶液;加入防爆沸珠;90 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 将水分蒸干,180 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 将样品炭化至干渣,加入氧化镁后于 300 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 加热至样品底部为灰色或白色;灰化温度 540 $^{\circ}\text{C}$;灰化时间 8 h。改进方法的加标回收率为 100.0% ~ 106.0%, RSD 为 1.88% ~ 11.78%,满足方法学要求。

参考文献:

- [1] 王永芳. 氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(5): 633-634.
- [2] 王秀荣, 孙立波, 张桂芳. 微波消解-原子荧光法测定食用植物油中的总砷[J]. 预防医学论坛, 2004, 10(4): 413-414.
- [3] 任海林, 吕建明. 微波消解-氢化物原子荧光法测定植物油中砷含量[J]. 预防医学, 2009, 38(7): 648.
- [4] 周鹏, 李沛清, 王忠. 微波消解-氢化物原子荧光光度法测定食用植物油中的总砷含量[J]. 粮油加工(电子版), 2015(8): 20-22.
- [5] 张毅新, 尚刚. 微波消解-原子荧光法测定食用油中总砷的方法优化[J]. 中国油脂, 2011, 36(6): 72-75.
- [6] 林惠群. 微波消解-原子荧光法测定食用植物油中的总砷[J]. 粮食与食品工业, 2007, 14(3): 48-50.
- [7] 毛振宇. 微波消解-原子荧光法测定食用油中的总砷[J]. 广西质量监督导报, 2010(6): 45-46.
- [8] 安建博, 沈讷敏, 张祎玮, 等. 原子荧光法中微波消解、干灰化前处理法测定食品中总砷的结果对比[J]. 中国卫生检验杂志, 2015(11): 1746-1748.
- [9] 朱自平, 赵学文, 雒小军, 等. 高压密闭消解-原子荧光法测定酱油的总砷含量[J]. 轻工科技, 2016(8): 15-16.
- [10] 吕国良. 湿法消解-原子荧光光谱法同时测定食品中砷和汞[J]. 中国酿造, 2008(9): 122-123.
- [11] 李文廷, 欧利华, 洪雪花, 等. 湿法消解-原子荧光光谱法同时检测海产品中的总砷与总汞[J]. 食品安全质量检测学报, 2017(10): 108-112.
- [12] 黄本芬, 吕小艇. 改良干灰化-原子荧光光谱法测定食品中总砷方法[J]. 食品与发酵科技, 2014(2): 76-79.
- [13] 陈学海. 干灰化-原子荧光光谱法对食品总砷含量的测定分析[J]. 食品安全导刊, 2014(29): 57-58.