

饲料中总砷的测定-原子荧光光谱法

陈莉 杨汉卿 李宏 李明涛
农业部饲料质量监督检验测试(西安)中心

摘要: 采用原子荧光光谱法测定饲料中总砷的含量,仪器的参数为:灯电流 80mA;负高压 320V;积分时间 3s;泵速 60r/min;主气 650mL/min;辅气 800mL/min。方法的线性范围为 0~25ng/mL, $r=0.9999$, 平均回收率达 97.8%。与国标法试验对比,两方法相对偏差在 0.5%~4.4%之间。本方法具有灵敏度高、检出限低、操作简便、省时、快捷的特点。

关键词: 原子荧光光谱法;总砷;测定

Abstract: Using atomic fluorescent spectrum to determine the content of the total arsenic in feed, the parameters of the apparatus were: light current 80mA; mi-high voltage 320V; integrating time 3s; pump speed 60r/min; main gas 650mL/min; assistant gas 800mL/min. Linearity range of the method:0~25ng/mL, $r = 0.9999$, average recovery rate 97.8%. Comparing with state criterion, the relative deviation of two methods was 0.5% ~ 4.4%. The method had high sensitivity, low detecting limit, operating easy, saving time, shortcut.

Keyword: atomic fluorescence spectrum method; total arsenic; determination

国家标准 GB/T13079-1999《饲料中总砷的测定》(银盐法)在实际检测工作中,仍然存在操作过程繁琐复杂、反应时间较长、砷化氢发生及吸收装置密闭性差、砷吸收液对人体产生毒害等弊端。

本文采用的原子荧光光谱法测定饲料中总砷的含量,是在西安索坤公司提供的原子荧光法测定饲料添加剂总砷的方法基础上,参考农业部环境质量监督检验测试中心(天津)起草制定的农业行业标准《土壤中总砷的测定-原子荧光法》(未正式发行),同时根据实际检测经验,结合饲料的特性,对方法如称样量、测定时酸度控制、线性范围等做了适当的调整,试验证明,调整后的数据可使检测结果达到最佳。同国标法相比,此法操作简便、灵敏度较高、检出限低、并具有较好的准确性和重现性。经过对比试验,此法在达到与国标法同样检测结果(两方法相对偏差0.5%-4.4%)的同时,具备了节省试剂、节省时间、减少污染、降低对操作人员的危害、提高工作效率等优点。对于具备原子荧光仪检测的单位,应用此法测定总砷含量简便、快捷、准确,尤其是成批量检测样品时,可大幅度提高工作效率。

1 测定方法

1.1 原理

饲料样品经酸消解破坏有机物,使其中的砷呈离子状态存在,再经还原剂硼氢化钾将其还原为砷化氢,导入石英原子化器进行原子化分解为原子态砷,在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,其荧光强度与试样中被测元素含量成正比,与标准系列比较,求得样品中砷的含量。

1.2 试剂

除特殊规定外,所用试剂均为分析纯、水系蒸馏水。硝酸、盐酸、硫脲-抗坏血酸混合液(称取硫脲5g,加水溶解至100mL,再称取抗坏血酸5g,加水溶解至100 mL,然后将二者混合均匀)、硼氢化钾溶液(称取10g 硼氢化钾溶于500 mL、5g/L氢氧化钾溶液中,混匀。此溶液用前现配)、砷标准储备溶液(由国家标准物质研究中心购买,溶液中砷的浓度为1000 μ g/mL)、砷标准工作液(吸取砷标准储备液1mL于100mL容量瓶中,加水定容至刻度,摇

匀后再吸取1 mL于100 mL容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。此溶液中砷含量为 100ng/mL)。

1.3 仪器设备

分析天平(感量 0.0001g)、电热板(可控温)、玻璃器皿(各种刻度吸管、容量瓶、三角烧瓶)、原子荧光光谱仪(SK-2002型、西安索坤公司产品)、砷空心阴极灯、载气(氩气)。

1.4 试样处理

将实验用样品(通常500g)粉碎，使之全部通过1mm筛，充分混匀，装入样品瓶，备用。

1.5 测定步骤

1.5.1 消解

称取制备好的试样 0.3-0.5g, 于100mL的三角烧杯中，加少许水湿润，加入10 mL 硝酸，放置30min 浸润，置电热板加热消解，消化至黄烟排尽，近干涸(约1-2 mL)时沿瓶壁加水适量，加热至沸使其溶解，取下放至室温，转移于100 mL于容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用定量中速滤纸过滤。此液为试样分解液。

1.5.2 标准系列配制

准确吸取砷标准工作溶液(100ng/mL) 0.00、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50 mL于容量瓶中，加硫脲+抗坏血酸混合液10mL，再加盐酸2.5mL，用水稀释至刻度，摇匀。此系列浓度为0、5、10、15、20、25ng/mL。

1.5.3 待测溶液配制

准确吸取试样分解液10mL于50mL容量瓶中，加入硫脲+抗坏血酸混合溶液10mL，再加入盐酸2.50mL，用水稀释至刻度，摇匀。试样分解液吸取时可根据砷含量的高低选择一定的吸取体积，使其测定时的荧光强度值在标准系列的中间为佳，再以定容体积求得稀释倍数。

1.5.4 上机测定

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器使用说明自行选择。西安索坤公司SK-2002型原子荧光光谱仪测试参数为：灯电流80mA、负高压320V、积分时间3s、泵速60r/min、主气650mL/min、辅气800mL/min。

将仪器调准至最佳工作条件，开机稳定30min，打开载气(流量650mL/min)，连续用标准系列0ng/min标准进样，待读数稳定后依次测定标准系列和待测溶液，绘制标准曲线，求得待测溶液中砷的含量。

1.6 结果计算 试样中砷含量按下列公式计算：

$$X(\text{mg/Kg}) = \frac{C \cdot V \cdot N}{1000M}$$

式中：X为试样中的含砷量(mg/Kg)；C为由标准曲线查得待测溶液中砷含量(ng)；V为试样消解溶液总体积(g)；N为稀释倍数；M为试样质量(g)。计算结果表示到0.01 mg/Kg。

2 方法性能检验

为了考查方法及仪器的准确度及精密度，笔者做了方法的线性响应和对几种典型样品同国标GB/T13079-1999比对试验，同时进行了回收率试验。

2.1 方法的线性响应

按1.5.2将砷标准溶液配制成浓度为0、5、10、15、20、25ng/mL的标准系列，依次测定其荧光强度为：62.5、161.3、252.9、347.9、442.7、531.7，其线性方程为 $Y=65.1876+18.7720X$ ，相关系数为 $r=0.9999$ 。

2.2 方法的重现性和回收率试验

样品1为正大生产的鸡配合饲料, 样品2是将0.1g三氧化二砷加入到20g样品1中, 换算为砷的理论添加量3787 $\mu\text{g/g}$; 样品3为样品2中加入浓度为1000 $\mu\text{g/g}$ 的砷标准液3mL, 其中砷的理论添加量为6705.6 $\mu\text{g/g}$ 。样品1、2、3各平行测定5次, 其检测结果及回收率见表1。

表1 方法重现性与回收率试验

编号	砷添加量 ($\mu\text{g/g}$)	测定次数	平均值 (mg/Kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
样品 1	0	5	0.4744	-	16.8
样品 2	3787	5	3706.1	97.7	10.9
样品 3	6705.6	5	6487.3	96.7	10.0

2.3 与国标法对比试验

为了证实荧光法测定饲料中总砷含量的准确性, 笔者采取了几种典型的饲料样品, 分别用荧光法和GB/T13079-1999 (前处理采用混合酸消解) 进行测定, 每个样品采用两种方法分别测定5次, 其检测结果和两方法的相对偏差见表2。

表2 荧光法和国标法对比结果

编号	样品名称	荧光法实测 值 (mg/Kg)	国标法实测值 (mg/Kg)	两方法相对偏差 (%)
1	鸡配合饲料	0.47	0.43	4.4
2	配合乳猪料	13.76	14.03	0.9
3	3号4%猪预混饲料	823.1	781.6	2.5
4	4号4%猪预混饲料	668.2	661.3	0.5

注: 2, 3, 4 样品中添加有机砷

3 讨论

3.1 前处理

国标法样品前处理采用混合酸消解时, 要加入30mL 硝酸-硫酸-高氯酸混合液, 放置4h以上或过夜后开始消解; 而荧光法只加入10mL硝酸放置30min浸润后即可消解。可见荧光法比国标法省酸、省时、污染小, 同时避免了易沸易爆的硫酸和高氯酸对操作人员潜在的危害。但荧光法称样量小, 代表性差, 要求称样前对试样充分粉碎混匀。

3.2 反应过程

国标法在制备好的试液中加入 还原剂的反应时间最少需要90min, 同时砷吸收液和反应过程产生的砷化氢被人吸收易产生毒害; 而荧光法无需有机试剂, 无毒害作用, 且还原反应过程在仪器中进行, 只需数分钟即可出具数据, 简便快速, 对于大批量检测样品时更为快捷。

3.3 检测结果

笔者在过去的检测工作中发现, 对添加有机砷的配合饲料和浓缩饲料, 按国标法采用混合酸消解和干灰化法前处理, 干灰化法检测结果比混合酸消解法高出干灰化法一倍 (混合酸消解法结果接近标示值), 相对偏差达50%。荧光法避免了采用干灰化法测定含有机砷饲料中总砷含量所产生的较大误差。