

文章编号:1004-4736(2008)02-0035-03

石墨炉原子吸收光谱法测定动物胶中痕量砷

吴豫鄂

(武汉工程大学分析测试中心,湖北 武汉 430074)

摘要:研究了用石墨炉原子吸收光谱法测定动物胶中痕量砷的方法和测定条件,测定的优化条件是:以4%的硝酸溶液为介质,用20 μg 硝酸铈作基体改进剂,最佳灰化温度1 000 $^{\circ}\text{C}$,最佳原子化温度2 200 $^{\circ}\text{C}$.该方法的检出限为 1.0×10^{-12} g,相对标准偏差为5.7%,回收率为97%,检出限低,准确性和重复性好,是测定动物胶中痕量砷的良好方法.

关键词:动物胶中痕量的砷;石墨炉原子吸收光谱法;测定条件

中图分类号:O 655.25 **文献标识码:**A

0 引言

砷是有毒重金属元素.中华人民共和国《食品中砷限量卫生标准》(GB1810-1994)规定,砷含量一般不得超过0.7 mg/kg,否则会对人体健康产生危害.动物胶作为原料广泛地用于食品与医药,准确、快速地检测其中砷的含量非常重要.目前尚未见用石墨炉原子吸收光谱法测定动物胶中砷含量的报道.本研究探索了用石墨炉原子吸收光谱测定动物胶中痕量砷的方法、条件、参数、准确性和重复性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SOLAAR M6(Thermo electron corporation)原子吸收光谱仪.砷标准储备液1 mg/mL.砷标准使用液:100 $\mu\text{g}/\text{L}$,将砷标准储备液稀释10 000倍.硝酸:优级纯.高氯酸:优级纯.硝酸铈:优级纯,0.4%水溶液.氯化钼:优级纯,0.1%水溶液.硝酸镁:优级纯,0.5%水溶液.硝酸锰:优级纯,0.1%水溶液.高纯水:18 M Ω .

1.2 实验方法

1.2.1 样品的消解 称取1.5克样品(准确到0.000 1克)于100 mL开氏瓶中,加入15 mL硝酸静止过夜.加入3 mL高氯酸,盖上弯颈小漏斗,于电炉上缓慢加热,至溶液清亮.否则再补加适量的硝酸和高氯酸加热至溶液清亮.加热到冒白烟(高氯酸)时,调低炉温继续加热赶走余酸至开氏瓶中的溶液少于1 mL,取下冷却,用4%的硝酸溶液转入25 mL容量瓶中定容.同时做空白实验.

1.2.2 仪器分析条件 如表1、表2所示.

表1 测定条件

Table 1 The test conditions

项目	参数	项目	参数
灯电流	6 mA	测量方式	峰高
波长	193.7 nm	扣背景方式	zeeman
狭缝	0.5 nm	基体改进剂	硝酸铈 20 μg
进样体积	20 μL	测试介质	4% HNO_3 溶液
进样方式	自动进样		

注:自动进样程序是先取基体改进剂溶液,再取20 μL 样品,一次进样.

表2 石墨炉原子化器加热程序

Table 2 The graphite furnace atomizer heats procedure

阶段	温度	保持时间	升温速度	气体	气体流量
干燥	100 $^{\circ}\text{C}$	50.0 s	10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	氩气	0.2 L $\cdot \text{min}^{-1}$
灰化	1 000 $^{\circ}\text{C}$	20.0 s	150 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	氩气	0.2 L $\cdot \text{min}^{-1}$
原子化	2 200 $^{\circ}\text{C}$	3.0 s	0	氩气	off
净化	2 700 $^{\circ}\text{C}$	3.0 s	0	氩气	0.2 L $\cdot \text{min}^{-1}$

1.2.3 样品的测试 按1.2.1和1.2.2所述的方法和条件,对动物胶样品进行测试,重复5次,测得砷平均含量为0.223 mg/kg,相对标准偏差为5.7%.如表3所示.

2 结果与讨论

2.1 样品消解方法的选择

通常有机样品的消解有干法和湿法.测定动物胶中的痕量砷不能用干法消解,要用湿法消解(如1.2.1所示).因为,动物胶的干灰化温度较高,经试验,动物胶完全灰化的临界温度为700 $^{\circ}\text{C}$,而砷在550 $^{\circ}\text{C}$ 就有12%的挥发损失^[1],干法消解不能使砷定量回收.

2.2 测试介质的酸及酸度的选择

石墨炉原子吸收光谱法测定元素含量一般都在酸性条件下进行,不同的酸以及不同的酸度,测

收稿日期:2007-03-06

作者简介:吴豫鄂(1963-),女,湖北南漳县人,高级工程师,研究方向:光谱法测定微量元素和痕量元素.

定的灵敏度不同. 因此被测样品溶液与标准溶液必需在相同的酸及酸度条件下才能得出准确的结果, 通常以硝酸介质为佳^[2]. 图 1 是 0.8 ng 砷 ($40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 砷标准溶液, 进样 $20 \mu\text{L}$) 在其它测定条件一致时, 于 0.2%~7.5% 的硝酸介质中的吸光度(A)曲线. 可以看出, 硝酸浓度与吸光度呈反比趋势, 在 0.2%~4% 区间吸光度变化较大, 在 4%~7.5% 范围变化甚微. 由于样品溶液的酸度难于准确控制, 又由于在 4% 的硝酸介质中测定砷能满足灵敏度要求, 所以选择 4% 的硝酸作为测试介质.

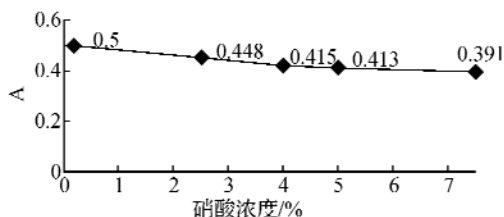


图 1 酸度对测定的影响

Fig. 1 The influence of acidity on test

2.3 基体改进剂及用量的选择

砷是易挥发元素, 约在 550°C 以上有挥发损失, 而灰化阶段的温度一般需在 700°C 以上才能使基体有效分离, 因此必须加入化学改进剂防止砷在灰化阶段的挥发损失, 提高测定灵敏度. 参考有关资料^[2-4], 经过研究和比较, 用 $20 \mu\text{g}$ 硝酸镍作基体改进剂测定动物胶中的砷, 灵敏度较高, 并且经济实惠.

在其它测定条件一致时, 分别添加 $20 \mu\text{g}$ 硝酸镍, $20 \mu\text{g}$ 氯化钡, $40 \mu\text{g}$ 硝酸镁和 $10 \mu\text{g}$ 硝酸锰 (锰镁合剂) 作基体改进剂的实验表明: 锰镁合剂作基体改进剂灵敏度较低; 硝酸镍和氯化钡作基体改进剂都有较高灵敏度, 但由于氯化钡比较昂贵, 所以推荐用硝酸镍作基体改进剂.

在其它测定条件一致时, 分别添加 $0 \mu\text{g}$ 、 $10 \mu\text{g}$ 、 $20 \mu\text{g}$ 、 $40 \mu\text{g}$ 硝酸镍作基体改进剂的实验表明: 添加 $20 \mu\text{g}$ 硝酸镍灵敏度最高.

2.4 最佳灰化温度与最佳原子化温度的选择

其他测定条件相同, 改变灰化温度. 灰化温度为 1000°C 时吸光度最大, 所以最佳灰化温度为 1000°C . 如图 2 所示.

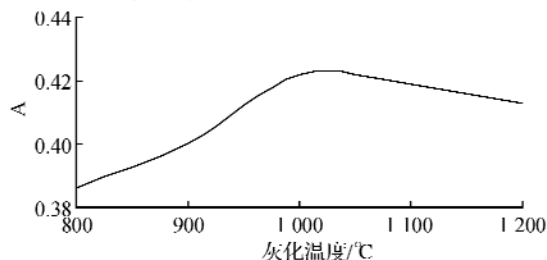


图 2 灰化温度对测定的影响

Fig. 2 The influence of ash temperature on test

其他条件相同, 改变原子化温度, 原子化温度为 2200°C 时吸光度最大, 所以最佳原子化温度为 2200°C . 如图 3 所示.

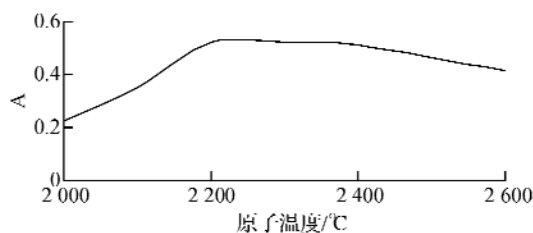


图 3 原子化温度对测定的影响

Fig. 3 The influence of atomise temperature on test

2.5 线性范围及检出限

在上述最佳条件下 (详见表 1、表 2), 石墨炉法测定砷的线性范围是 $0 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 线性方程: $y = 0.00926x + 0.0235$. 相关系数: $r = 0.996$. 特征质量为 $8.11 \times 10^{-12} \text{ g}$. 检出限为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ g}$.

2.6 重复实验和回收实验结果

同一样品进行 5 次重复测试, 相对标准偏差为 5.7%.

回收实验是将 $1.0000 \mu\text{g}$ 标准砷加入到 100 ml 开氏瓶中, 与样品在相同的条件下进行消解和测定. 三次回收实验的回收率为 97%, 如表 3 所示.

表 3 重复实验和回收实验结果

Table 3 The results of repeat test and retrieve test

As	实验编号					平均 值	RSD /%	回收率 /%
	1	2	3	4	5			
重复实验 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.230	0.203	0.236	0.219	0.225	0.223	5.7	—
回收实验 μg	1.002	0.935	0.974			0.970	3.5	97

3 结 语

硝酸-高氯酸消解样品, 以 4% 的硝酸为介质, $20 \mu\text{g}$ 硝酸镍作基体改进剂, 在干燥-灰化-原子化-净化温度分别为 $100-1000-2200-2700^\circ\text{C}$ 的条件下, 用石墨炉原子吸收光谱法测定动物胶中砷的含量, 检出限为 1.0×10^{-12} , 相对标准偏差为 5.7%, 回收率为 97%. 此方法检出限低, 准确性好, 重复性好, 是测定动物胶中痕量砷良好的方法.

参考文献:

- [1] 程介克, 刘锦春, 江祖成. 痕量分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 160.
- [2] 邓 勃, 迟锡增, 刘明钟, 等. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 160.

- [3] 胡圣虹,祝培明.石墨炉原子吸收光谱法直接测定地质样品中痕量砷.岩矿分析(增刊)[J].1991,10:12.
- [4] 马春琪,迟锡增,时彦.萃取石墨炉原子吸收光谱

法测定石油中的砷.北京师范大学学报(自然科学版)[J].1995,31(2):234-237.

Determining trace arsenic in glue by graphite furnace atomic absorption spectrometry

WU Yu-e

(Center of Analysis and Test, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The method and conditions of determining trace arsenic in glue with graphite furnace atomic absorption spectrometry were explored. The best determination conditions: The medium is 4% nitric acid solution. 20 μ g nickelous nitrate is used as basal body modifier. The best cinefaction temperature is 1 000 $^{\circ}$ C. The best atomization temperature is 2 200 $^{\circ}$ C. Detection limit is 1.0×10^{-12} g. Relative standard deviation is 5.7%. Percent recovery is 97%. The method had little detection limit and good accuracy, repeatability. It is a good way of determining trace arsenic in glue.

Key words: arsenic in glue; graphite furnace atomic absorption spectrometry; determination conditions

本文编辑:陈晓革



(上接第34页)

Synthesis and characterization of novel morphology copper-indium sulfide micro-crystals by solvothermal method

ZHANG Jian-xue¹, ZOU Jing^{*1,2}, ZHOU Jin-hao¹, ZHANG Bao-hua¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Multifarious novel morphological patterns of Copper-Indium Sulfide micro-crystals, e. g. lantern-like spheres, hollow micro-spheres etc. have been successfully prepared with Cu-citric acid, In-citric acid precursor and thiourea as sulfur source by an ethanol solvothermal method at 160 $^{\circ}$ C for 24h. It was found that the size and morphology of the as-synthesized samples were strongly affected by the molar ratios of reactant, reactant concentration, reaction time, temperature and different sulfide source. The as-synthesized Copper-Indium Sulfide products were characterized by XRD, SEM and UV-vis. The results reveal that there is a high degree of crystallization and a strong UV absorption.

Key words: copper-indium sulfide; solvothermal; morphology

本文编辑:陈晓革