

doi:10.3969/j.issn.1000-9760.2010.06.017

顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法 同时测定牛奶砷 硒含量

王长芹 杨金玲 公维磊 孙养光
(济宁医学院医学检验系, 山东 济宁 272067)

摘要 目的 建立顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定牛奶中砷和硒含量的方法。方法 利用硝酸-高氯酸(4+1)混合酸消解样品,对仪器工作参数进行了优化,考察了载流酸度、硼氢化钾浓度对荧光强度的影响。在优化条件下,用顺序注射氢化物发生-原子荧光法测定牛奶中砷和硒的含量。结果 砷浓度在 0.20~100 mg/L、硒在 0.30~100 mg/L 范围内具有良好的线性关系,相关系数分别为 0.9998、0.9999;检出限砷为 0.032 mg/L,硒为 0.066 mg/L;相对标准偏差砷<1.60%,硒<5.01%;砷和硒的加标回收率分别为 98.60%~101.6%和 97.63%~99.48%。结论 方法灵敏度高、准确性好、分析快速、操作简单。用于牛奶中砷和硒的同时测定,结果令人满意。

关键词 顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法;牛奶;砷;硒

中图分类号:R155.5 文献标志码:A 文章编号:1000-9760(2011)03-194-03

Simultaneous determination of arsenic and selenium in milk by sequence injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry

WANG Chang-qin, YANG Jin-ling, GONG Wei-lei, et al

(Department of Medical Laboratory, Jining Medical University, Jining 272067, China)

Abstract; Objective To establish a method for the determination of arsenic and selenium in milk by sequence injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Methods** The operating parameters of the instrument were optimized. The influences of the acidities of carrier solution and the amount of potassium borohydride on the fluorescence intensity were studied. Under the optimum conditions, arsenic and selenium were determined in milk using mixed acid ashing by sequence injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Results** There was a good linear relationship at the concentration of 0.20~100 mg/L for As and at 0.30~100 mg/L for Se. The correlation coefficient of As was 0.9998 and that of Se was 0.9999. The detection limit was 0.032 mg/L for As and 0.066 mg/L for Se. The relative standard deviation for As was less than 1.60%, and that for Se was less than 5.01%. The recovery for As was 98.60%~101.6%, and that for Se was 97.63%~99.48%. **Conclusion** The method was sensitive, accurate, rapid and simple. It was employed for simultaneous measurement of As and Se in milk and satisfactory results were obtained.

Key words: Sequence injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry; Milk; Arsenic; Selenium

随着生活水平的提高,牛奶已成为人们餐桌上的常见食品,砷、硒等微量元素含量直接影响到其质量和人们的健康。砷是对人体有害的元素,而硒是人体必需的微量元素之一,摄入适量硒可降低癌症和心血管疾病的发病率,但硒摄入过量会引起中毒性病变,对人体产生危害。因此建立一种快速、准确的方法测定牛奶中的砷和硒是十分必要和有意義的。

氢化物发生-原子荧光法具有灵敏度高,检出限低,线性范围宽、可多元素同时测定等优点,广泛用于砷和硒的同时测定^[1-6]。本文用硝酸-高氯酸(4+1)混合酸消化样品,对实验条件进行优化,利用 HG-AFS 法同时测定了牛奶中砷和硒的含量,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-920 型双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),配有计算机处理系统;砷、硒高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院);KDMB 型调温加热板(山东永兴仪器厂)等。

硒标准储备液:10 mg/L(国家标准物质研究中心);砷标准储备液:1000 mg/L(国家标准物质研究中心);10 g/L 硼氢化钾-5 g/L 氢氧化钾溶液,现用现配;5% (m/V) 硫脲-5% (m/V) 抗坏血酸,临用现配。盐酸(优级纯);硝酸、高氯酸;所用试剂除特殊说明外均为分析纯。实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 仪器工作条件

原子化器高度为 8 mm,负高压为 280 V,砷灯电流为 60 mA,硒灯电流为 80 mA,进样量 1.2 ml,载气流量为 400 ml/min,屏蔽气流量为 800 ml/min,读数方式为峰面积,测量方式为标准曲线法。

1.3 样品处理

准确量取 5.0 ml 样品于 100 ml 三角烧瓶中,加硝酸+高氯酸(4+1)混合酸 15 ml,在电热板上控制温度加热,消化至溶液无色透明或略带黄色(切不可蒸干),放冷后,加入双蒸水 2 ml 赶酸,重复 3 次。取下放冷后移入 25 ml 容量瓶,加 5% (m/V) 硫脲-5% (m/V) 抗坏血酸溶液 5 ml,1 ml 浓盐酸,二次蒸馏水定容至刻度,放置 30 min 后测定。同时做试剂空白。

1.4 工作曲线的绘制

用 1000 mg/L 砷标准储备液、10 mg/L 硒标准储备液逐级稀释配成 10mg/L 的砷、硒混合标准溶液。以 4% (V/V) 盐酸溶液作载流、10 g/L 硼氢化钾-5 g/L 氢氧化钾溶液作还原剂,在仪器最佳的工作条件下,选择“自动配制”,测定 1,2,4,8,10 mg/L 五点的荧光强度,分别以砷、硒含量为横坐标,砷、硒的荧光强度为纵坐标绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度的选择

试验了盐酸浓度在 0.5%~6% (V/V) 范围内荧光强度的变化,如图 1 所示,随酸度的增大,砷和硒荧光强度增大;当盐酸酸度在 3%~6% (V/V) 范围内,砷和硒荧光强度的变化不大。试验选用 4% (V/V) 的盐酸作介质,荧光强度较为稳定,灵敏度理想。

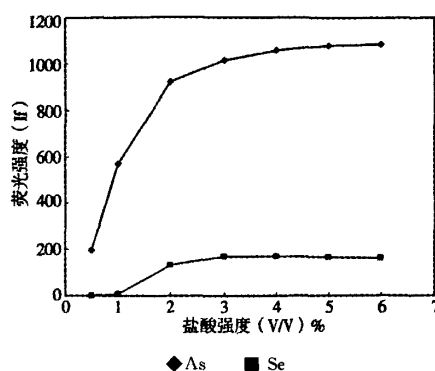


图1 盐酸浓度对荧光强度的影响

2.2 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾浓度大小直接影响到荧光强度,硼氢化钾用量不足时,还原不完全;如果用量过大时,产生过量氢气使氢化物稀释,导致灵敏度下降。试验了硼氢化钾浓度在 2 g/L~50 g/L 范围内对荧光强度的影响,结果如图 2 所示。随还原剂浓度的增大,砷和硒的荧光强度增大;当还原剂浓度在 10 g/L~30 g/L 时,砷和硒的荧光强度变化不大;以后随还原剂浓度的继续增大,砷荧光强度明显降低,硒荧光强度有所降低。综合考虑,试验选择 10 g/L 硼氢化钾,可同时满足砷和硒测定的要求。

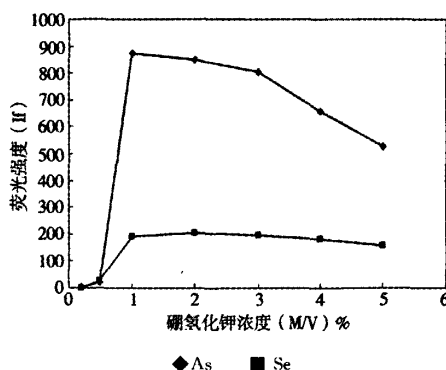


图2 硼氢化钾浓度对荧光强度的影响

2.3 线性范围及检出限

在优化实验条件下,砷浓度在 0.20~100 mg/L、硒在 0.30~100 mg/L 范围内具有良好的线性关系,线性方程砷为 $I = 87.4421 \times C - 0.3761$,相关系数为 0.9998;线性方程硒为 $I = 40.8692 \times C + 1.9001$,相关系数为 0.9999。

方法的检出限为连续测定空白溶液 11 次,根据公式 $D.L. = 3 \times SD \times K$ 计算,得到检出限砷为 0.032 $\mu\text{g/L}$,硒为 0.066 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 方法的精密度试验

取两份不同的牛奶样品,按照本文试验方法测

定6次,测定结果见表1。

表1 方法的精密度试验(n=6)

样品	元素	测定值(mg/L)						平均值 (mg/L)	RSD (%)
纯奶	As	0.879	0.883	0.887	0.907	0.912	0.915	0.897	1.59
	Se	3.894	3.886	3.926	3.949	3.963	3.972	3.932	3.60
酸奶	As	0.883	0.897	0.905	0.915	0.919	0.927	0.908	1.60
	Se	2.684	2.697	2.746	2.783	2.791	2.801	2.738	5.01

2.5 干扰试验

在优化实验条件下,对10mg/L砷、硒标准溶液进行干扰离子试验。结果显示,500倍的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ,200倍的 Sb^{4+} 、 Sn^{4+} ,对砷的测定基本没有影响。500倍的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} ,对硒的测定基本没有影响。

2.6 样品分析

采购市售纯奶、酸奶样品,按试验方法测定样品中砷和硒的含量,并对样品进行加标回收试验,结果见表2。

表2 样品分析及回收率试验(n=6)

样品	元素	样品测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	平均回收率 (%)
纯奶	As	0.897	1.00	1.913	101.6
	Se	3.932	4.00	7.911	99.48
酸奶	As	0.908	1.00	1.894	98.60
	Se	2.738	3.00	5.667	97.63

(上接第193页)使在延长一定的反应时间后仍不能满足认知的需要,此时错误数明显增加。

通过对情绪状态改变和反应、瞬时记忆改变的时间比较发现,前者比后两者出现显著改变的时间早。可见,睡眠剥夺对情绪状态的影响在某种程度上比反应时间、瞬时记忆更明显,也说明睡眠剥夺对大脑较高级功能的影响更早、更明显。对睡眠剥夺的反应,个体之间的差异具有统计学意义($P < 0.05$)。这体现了个性心理特征的差异性。不同个性的人,对睡眠剥夺的反应不同,如外向性格的人在同等睡眠剥夺条件下,其作业能力损害程度比内向性格的人更严重。

参考文献:

- [1] Killgore WD, Balkin TJ, Wesensten NJ. Impaired decision making following 49 h of sleep deprivation[J]. J Sleep Res, 2006, (15): 7-13.

3 结论

牛奶经混酸消解处理,在优化实验条件下,以10g/L硼氢化钾-5g/L氢氧化钾溶液为还原剂,以4%(V/V)的盐酸作载流,用顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定牛奶中砷和硒的含量,结果令人满意。

参考文献:

- [1] 刘希光,于国华,赵增芹,等.微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定海蜇中的痕量砷和硒[J].光谱学与光谱分析, 2005, 25(6): 964-967.
- [2] 曾宇紫.原子荧光光谱法同时测定食品中砷和硒[J].理化检验-化学分册, 2005, 41(7): 475-476.
- [3] 黄捷玲,老倩群,余泽文.水中砷和硒的AFS-930型双道原子荧光光度计同时测定法[J].职业与健康, 2007, 23(21): 1941-1942.
- [4] 韦昌金,刘秉欣,裴晓华.离子交换色谱-氢化物发生双道原子荧光法同时测定砷和硒形态[J].分析化学, 2008, 36(8): 1061-1065.
- [5] 夏慧,丁雁名,徐佳佳.原子荧光法同时测定地表水中的砷和硒条件的选择[J].环境研究与监测, 2009, 3: 41-42.
- [6] 王海云,郭晓宇.氢化物原子荧光法测定茶叶中的砷和硒[J].中国卫生检验杂志, 2010, 20(2): 299-300.

(收稿日期 2011-04-23)

- [2] Guzman-Marin R, Ying Z, Suntsova N, et al. Suppression of hippocampal plasticity-related gene expression by sleep deprivation in rats[J]. J Physiol, 2006, 575: 807-819.
- [3] 汪卫东,王希林,马弘.心理卫生评定手册[J].中国心理学杂志, 1999, 21: 375-378.
- [4] 张作记.行为医学量表手册[M].北京:中华医学电子音像出版社, 2005: 292.
- [5] 洪军,彭武和,刘玲,等.睡眠剥夺对正常男性脑血流的影响[J].中华核医学杂志, 1999, 19: 112-113.
- [6] 付兆君,马瑞山,程宏伟,等.急性睡眠剥夺对情绪状态的影响[J].中国行为医学科学, 2001, 10: 143-144.
- [7] Corsi Cabrera M, Arce C, Ramos J, et al. Time course of reaction time and EEG while performing a vigilance task during total sleep deprivation[J]. Sleep, 1996, 19: 563-9.
- [8] Jaskowski P, Włodarczyk D. Effect of sleep deficit, knowledge of results, and stimulus quality on reaction time and response force[J]. Percept Mot Skills, 1997, 84: 534-9.

(收稿日期 2011-04-21)