

微波辅助热消解-原子荧光光谱法 测定蔬菜中砷的含量

赵娜娜^{1,2*}, 张长春^{1,2}, 丁世先^{1,2}, 金艳妮³

(1.河南省地质研究院,河南 郑州 450052; 2.河南省金属矿产深部控矿与成矿机制院士工作站,河南 郑州 450052; 3.河南省核技术应用中心,河南 郑州 450044)

摘要:采用微波辅助热消解对蔬菜样品进行溶解、原子荧光光谱法测定蔬菜中砷含量。以西红柿、黄瓜、水芹、西兰花、菠菜、白菜等 6 种蔬菜为样品研究对象,分别对消解体系、消解温度和消解时间进行实验,确定最佳实验条件为:消解体系为 8 mL 硝酸-双氧水(体积比为 1:1),消解温度为 150℃,消解时间为 35 min;此外,添加硫脲-抗坏血酸掩蔽剂可降低 Cu、Co、Ni 离子对测试砷元素的干扰。该方法检出限为 0.013 μg/L,在 0~60 μg/L 浓度范围内线性良好,相关系数为 0.999 8,样品加标回收率为 96.8%~104%,相对标准偏差($n=6$)为 3.6%。该方法简便快捷、准确度高、重现性好,经西红柿等 6 种实际蔬菜样品测试,可以进行蔬菜中砷含量测定。

关键词:蔬菜;微波辅助热消解;原子荧光光谱法;砷

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0416-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.076

Microwave-assisted thermal digestion-atomic fluorescence spectrometry for determination of arsenic content in vegetable

ZHAO Na-na^{1,2*}, ZHANG Chang-chun^{1,2}, DING Shi-xian^{1,2}, JIN Yan-ni³

(1.Henan Provincial Institute of Geology, Zhengzhou 450052, China; 2.Henan Provincial Academician Workstation for Deep Mineral Control and Mineralization Mechanism of Metal Minerals, Zhengzhou 450052, China; 3.Henan Nuclear Technology Application Center, Zhengzhou 450044, China)

Abstract:Vegetable samples are dissolved by microwave-assisted thermal digestion, and the content of arsenic in vegetable samples is determined by means of atomic fluorescence spectrometry. Taking tomato, cucumber, celery, broccoli, spinach and cabbage as the research objects, the digestion system, digestion temperature and digestion time are tested respectively. The optimal experimental conditions are determined as follows: digestion system is 8 mL of nitric acid-hydrogen peroxide (a volume ratio of 1:1), digestion temperature is 150℃, and digestion time is 35 min. Moreover, the addition of thiourea-ascorbic acid as masking agent can reduce the interference of Cu, Co and Ni ions on the determination of arsenic. The detection limit of this method is 0.013 g·L⁻¹, the linearity is good in the concentration range of 0~60 μg·L⁻¹, the correlation coefficient is 0.999 8, the recovery rate of sample spiking is 96.8%~104%, and the relative standard deviation ($n=6$) is 3.6%. This method is simple, rapid, accurate and reproducible. It has been verified by 6 kinds of vegetable samples, such as tomato, cucumber and cress that this method can be used to determine the content of arsenic in vegetable.

Key words: vegetable; microwave-assisted thermal digestion; atomic fluorescence spectrometry; As

砷是一种有毒致癌的类金属元素,在自然界的分布极广,存在于地壳、土壤、河流、湖泊、大气以及动植物体内中^[1]。人体摄入砷的主要途径是食物和饮水,砷对生命机体的危害是一个慢性蓄积的过程,在人体富集到一定程度则会表现出中毒甚至癌变^[2]。长期暴露在砷环境中对健康的危害是多方面的,如损害人体皮肤、循环系统、消化系统、呼吸系统、神经系统,严重时会引起皮肤癌、膀胱癌、肺癌、

肾癌^[3]。因此加强监督食品中砷元素含量对食品安全和人民身体健康很有必要。在食物链中,蔬菜是人体每天必须的,所以建立一种简易、高效测定蔬菜中砷含量的方法具有重要意义。

目前,砷元素的测定常用的方法有:原子荧光光谱法(AFS)^[4-6]、原子吸收光谱法(AAS)^[7]及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[8]等。其中,原子荧光光谱法是《GB 5009.11—2014 食品安全国家标准

收稿日期:2025-01-09;修回日期:2025-04-07

基金项目:河南省地质研究院 2023 年度地质科技攻关项目(2023-901-XM003-KT03)

作者简介:赵娜娜(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为土壤和岩石矿物中的无机元素分析,通讯联系人,1960340581@qq.com。

准《食品中总砷以及无机砷的测定》中规定的测定方法之一,因具有自动化程度高、分析快速、检出限低、灵敏度高、稳定性好等综合优势,被广泛应用。食品常用的前处理方法主要有电热板敞口湿法消解^[9]、高压密闭消解^[10]、微波消解等^[11]。邓田方等^[12]采用湿法消解-原子荧光光谱法测定饲料中砷含量,湿法消解操作简单,但是存在消耗试剂量大、耗时较长、样品受热不均匀、样品易被污染等问题;赵小学等^[13]探究沸水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤及水系沉积物中汞、砷、硒、铋、锑等5种元素,该方法适合制备大批量样品,但是对于含有大量纤维素的蔬菜检测样品,此法难以完全消解,导致影响测量结果准确性和重现性,易造成空白背景高,且敞开式消解产生的大量酸雾污染环境以及危害人体健康。李艳华等^[14]研究了高压密闭消解-原子荧光光谱法测定农作物中硒的含量,能够达到对蔬菜等农产品的完全消解氧化,而且降低了挥发性酸试剂对环境的污染;陈硕等^[15]采用高压密闭的方法对赤泥进行样品消解,应用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定赤泥的金属元素,消解酸试剂用量少、样品空白值低,可用于难消解样品,适合批量处理,但是操作繁琐复杂,耗费时间较长,不可避免带来高压隐患。刘永瑞等^[16]采用原子荧光光谱法测定大米中的总砷含量,对比了样品分别经微波消解和湿法消解处理后的效果,实验结果表明样品经过微波消解法处理后加标回收率明显提高、准确度更高、精密度更好。陈园园^[17]通过优化微波消解条件,采用HNO₃-HClO₄-HF混合酸消解,检测土壤样品的总砷含量,研究表明该方法准确性和重现性都比较好。微波消解具有加热均匀、消解效率高、用时短、消解液澄清透明、省时省力、快捷高效、安全可靠、环境友好等优点,其处理试样测得结果的重复性好、准确度高。本文将结合微波消解和原子荧光光谱法的优点,探索一种适用于蔬菜中砷含量的定量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

双通道原子荧光光度计 AFS-9800(北京海光仪器有限公司),带砷空心阴极灯和自动进样器;微波消解仪器 DTC-33(湖北鼎泰高科有限公司);赶酸仪 FY2308-00(湖北方圆科仪);ME 104E/02 电子天平(梅特勒托利多仪器有限公司);组织均匀粉碎机。原子荧光光度计工作参数见表1。

表1 原子荧光光度计工作参数

项目	参数	项目	参数
负高压/V	260	屏蔽气流量/(mL·min ⁻¹)	900
灯电流/mA	80	蠕动泵/(r·min ⁻¹)	65
辅助阴极电流/mA	40	读数时间/s	15
原子化器高度/mm	8	延迟时间/s	2
载气流量/(mL·min ⁻¹)	500	进样体积/mL	1.0

1.2 主要试剂和材料

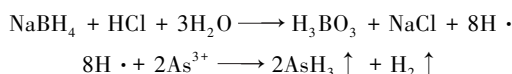
砷标准储备溶液(100 μg/L,国家标准物质研究中心);硝酸、双氧水、盐酸均为优级纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;抗坏血酸、硫脲、氢氧化钠、硼氢化钠均为优级纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

硼氢化钠溶液(20 g/L):称取5.0 g 氢氧化钠放入烧杯中用少量水溶解,称取20.0 g 硼氢化钠放入氢氧化钠溶液中,用水稀释至1 000 mL 摇匀,现用现配;硫脲+抗坏血酸溶液(100 g/L):称取10.0 g 硫脲,加入80 mL 水,加热溶解,待冷却后加入10.0 g 抗坏血酸,稀释至100 mL,摇匀;盐酸溶液:体积比1:5;实验用水为一级蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 基本原理

蔬菜经微波消解处理后,样品中的砷(As)成为无机As(IV)。在硫脲+抗坏血酸介质中,As(IV)被还原为As(III),随后加入NaBH₄使As(III)生成AsH₃,再由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷。在砷空心阴极灯发射光的激发下,基态砷原子被激发至高能态,当激发态的电子返回基态时,会发射出具有特征波长的荧光,其荧光强度在一定范围内与被测液中的砷浓度成正比。反应原理为:



1.3.2 标准系列溶液配制

分别移取砷标准储备溶液0.00、0.20、0.50、0.80、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、40.00 mL 和60.00 mL 置于100 mL 容量瓶中,加入2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,用盐酸(体积比1:5)定容至刻度线,摇匀,放置后测定。

1.3.3 样品处理

蔬菜样品用超纯水洗3次,自然晾干蔬菜表面的水珠后,用粉碎机打成蔬菜汁,摇匀制成待测样品。称取0.500 0 g 蔬菜汁样品于50 mL 聚四氟乙烯微波消解管中,加入4 mL 硝酸和4 mL 过氧化氢,摇匀静止30 min。然后拧紧盖子放入微波消解仪

中,设置最佳的程序进行消解。消解完成后冷却至室温,于 120℃ 下赶酸至溶液澄清且无白烟产生,随后将剩余溶液转移至 25 mL 离心管中,加入 2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,用盐酸(体积比 1:5)定容至刻度线,摇匀,放置后测定。同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 消解体系的选择

以西红柿、水芹为代表样品,试验选择体积比为 5:4:1 的硝酸-高氯酸-硫酸、体积比为 1:1 的硝酸-高氯酸、体积比为 1:1 的硝酸-双氧水共 3 种消解体系,采用相同的微波消解方式对蔬菜样品前处理,测定消解后的荧光值,测定结果见表 2。由表 2 可知,3 种消解体系均能使测定的荧光强度达到最大值,满足实验测量结果。但是硝酸-高氯酸-硫酸、硝酸-高氯酸消解后溶液浑浊,高氯酸与有机物接触时有爆炸的危险,后期赶酸时间较长,对环境污染较大。考虑到原子荧光光谱法测定总砷含量时样品中含有较高浓度硝酸,会干扰还原剂的作用,影响荧光强度,硝酸在双氧水作用下生成氮氧化物和水的形式更容易挥发,本实验采用 8 mL 体积比 1:1 硝酸-双氧水体系进行消解。

表 2 不同消解体系对荧光强度测定的影响

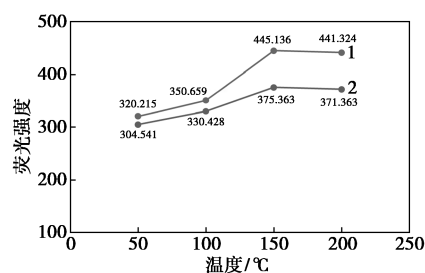
样品	消解液 体积/mL	测定荧光强度		
		硝酸-高氯酸- 硫酸	硝酸- 高氯酸	硝酸- 双氧水
西红柿	4	439.329	440.361	350.214
	8	441.215	439.594	443.351
	12	439.761	441.378	442.387
水芹	4	369.398	370.451	321.651
	8	371.457	368.356	371.253
	12	369.365	368.323	370.358

注:荧光强度为 3 次测量结果平均值。

2.2 微波消解条件的选择

2.2.1 微波温度对提取效果的影响

在西红柿、水芹于 8 mL 硝酸-双氧水(1:1)体系下,分别设置 50、100、150℃ 和 200℃ 的微波消解温度,测定西红柿、水芹中砷元素对应的荧光强度值,每个数据平行测定 3 次后求平均值,实验结果见图 1。研究结果表明,随着微波温度的升高,从西红柿、芹菜中提取的砷的荧光强度出现先增大后减小的趋势,当微波温度为 150℃ 时荧光强度达到最大值。原因可能是由于温度过高造成砷元素挥发,进而影响对蔬菜中砷元素的提取效果。

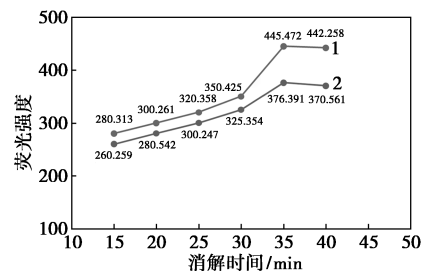


1—西红柿;2—水芹

图 1 微波温度对提取效果的影响

2.2.2 消解时间对提取效果的影响

在西红柿、水芹于 8 mL 硝酸-双氧水(1:1)体系和微波消解温度为 150℃ 的条件下,分别设置 15、20、25、30、35 min 和 40 min 的微波消解时间,测定不同消解时间下西红柿、水芹中砷元素含量的荧光强度值,每个数据平行测定 3 次后求平均值,实验结果见图 2。实验结果表明,随着微波消解时间的延长,从西红柿、芹菜中提取的砷的荧光强度出现先增大后平稳的趋势,在微波消解时间为 35 min 时荧光强度达到最大值。



1—西红柿;2—水芹

图 2 消解时间对提取效果的影响

2.2.3 硫脲+抗坏血酸溶液对测定结果的影响

在先前的研究中,仅提出硫脲和抗坏血酸主要作用是还原五价砷为三价砷,但并未进一步阐明其还有屏蔽干扰的作用。本实验以 0.2 μg/L 的砷标准溶液为研究对象,对硫脲+抗坏血酸的掩蔽作用进行探究,向砷标准溶液中添加 0.01、0.02 μg/L 和 0.03 μg/L 杂质干扰离子,不添加硫脲+抗坏血酸溶液,实验结果如表 3 所示,测定结果荧光强度分别为

表 3 硫脲+抗坏血酸溶液对测定结果的影响

标准样品溶液	添加干扰离子溶液	硫脲+抗坏血 酸溶液	荧光 强度
0.2 μg/L 的砷标 准溶液	Cu、Co、Ni 标准 溶液各 0.01 μg/L	不添加	480.178
		添加	443.316
	Cu、Co、Ni 标准 溶液各 0.02 μg/L	不添加	510.187
		添加	435.174
	Cu、Co、Ni 标准 溶液各 0.03 μg/L	不添加	564.134
		添加	436.164

480.178、510.187和564.134。可以看出随着溶液中Cu、Co、Ni干扰离子浓度的增加,荧光强度随之增强,导致砷元素测量结果偏大。

当添加2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液(100 g/L)后,荧光强度降低,砷元素测定结果接近0.2 μg/L。实验结果如表3所示。添加硫脲+抗坏血酸溶液可以起到有效的掩蔽作用,减少Cu、Co、Ni离子对砷元素测试的干扰。

2.3 校准曲线及检出限

按照实验方法配制As标准系列溶液,于最佳仪器条件下测量其荧光强度并绘制标准曲线。方法的检出限选用试剂空白测定11次,计算标准偏差s,按照 $MDL=3s$ 计算检出限。砷元素在0~60 μg/L范围内与对应的荧光强度呈现良好的线性关系,相关系数为0.9998。该方法的检出限为0.013 μg/L。此方法在0~60 μg/L范围内线性关系良好,检出限低,适用于蔬菜中砷元素的测定。

2.4 精密度实验

称取西红柿样品6份,按照实验方法对样品进行处理后,于最佳仪器条件下测定其荧光值。经计算,6次测定结果的平均值为0.0107 mg/kg,相对标准偏差RSD为3.57%,表明该方法精密度高。

2.5 加标回收实验

称取西红柿样品3份,分别加入一定量As标准溶液,按照实验方法进行处理后,于最佳仪器条件下测定其荧光值,计算加标回收率,实验数据见表4。可以看出,样品加标回收率为96.5%~104%,符合《GB 5009.11—2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中的食品检验标准要求。

表4 样品的加标回收率

本底值/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg·kg ⁻¹)	测量值/ (mg·kg ⁻¹)	平均回收率/ %
0.0107	0.0050	0.0152	96.8
	0.0100	0.0205	99.0
	0.0150	0.0266	104.0

2.6 实际样品测定

准确称取0.5000 g样品T1~T6各3份,按照实验方法对样品进行处理后,于最佳仪器条件下测定6种不同蔬菜的砷元素含量,实验数据见表5。从表5可以看出,6种蔬菜样品中砷的含量各不相同,这与蔬菜所处的农用地土壤环境中砷元素的污染程度和不同蔬菜对环境砷元素富集吸收程度不同有关。

表5 6种蔬菜中砷含量的测定

编号	农产品	平均砷含量/(mg·kg ⁻¹)
T1	西红柿	0.0107
T2	黄瓜	0.0161
T3	水芹	0.0090
T4	西兰花	0.0115
T5	菠菜	0.0214
T6	白菜	0.0454

3 结论

本实验探究了微波辅助热消解-原子荧光光谱法测定蔬菜中砷的含量。一方面实现了少量酸对蔬菜样品的完全消解,有利于提高蔬菜样品中砷的溶出率,降低了挥发性酸试剂对大气的污染,符合绿色分析化学检测的倡导;另一方面省时高效、分析速度快、灵敏度高、线性范围宽、结果准确可靠,可广泛应用于蔬菜中砷含量的定量检测,为各实验室建立适合的蔬菜中砷含量分析方法提供参考和指导。

参考文献

- [1] 王秀红,边建朝.微量元素砷与人体健康[J].国外医学(医学地理分册),2005,26(3):101-105.
- [2] 白爱梅,李跃,范中学.砷对人体健康的危害[J].微量元素与健康研究,2007,24(1):61-62.
- [3] 马文靓,吕曼,杨杰,等.砷致肝损伤作用机制的研究进展[J].中华地方病学杂志,2021,40(1):75-80.
- [4] 王萌,邹惠玲,夏攀登,等.高压密闭消解-原子荧光光度法测定涂料中砷含量[J].中国标准化,2020,565(5):187-189,199.
- [5] 坚文娇.原子荧光光谱法测定土壤中的铅、铬、镉、汞、砷、铊、铜、镍等元素研究[J].世界有色金属,2020,(4):177-178.
- [6] 李雯,周资凯,张超.混合酸水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中痕量汞、砷、硒、铋和锑元素[J].四川环境,2022,41(5):281-287.
- [7] 盖莉莉,李姗姗,曹英奇.火焰原子吸收法测定多种矿石中的砷元素含量[J].化工管理,2017,(3):135.
- [8] 姚小云,蒋琪,杨滨银,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定大米中20种元素[J].甘肃农业大学学报,2023,58(4):245-251.
- [9] 尉洪超,吕达.原子荧光测定玉米中总砷的前处理方法对比——湿法消解与微波消解[J].农业技术与装备,2017,332(8):10-11.
- [10] 李艳华,于亚辉,曹立峰,等.高压密闭消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中的汞[J].当代化工,2020,49(11):2588-2591.
- [11] 王强,常海军,吴洪斌,等.不同前处理方法对检测蜂胶总砷含量的影响——利用氢化物-原子荧光技术(Ha-AFS)[J].食品研究与开发,2011,32(8):77-80.
- [12] 邓田方,黎彩芳,徐焕宇,等.原子荧光光谱法测定微量元素预混料中砷含量的方法改进[J].养殖与饲料,2023,22(9):10-14.
- [13] 赵小学,王芳,刘丹,等.沸水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤及水系沉积物中5种元素[J].理化检验(化学分册),2020,56(12):1307-1312.
- [14] 李艳华,于亚辉,曹立峰,等.高压密闭消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定农作物中硒的含量[J].理化检验-化学分册,2023,59(6):690-694.
- [15] 陈硕,李兵,谭海军,等.高压密闭消解-ICP-OES法同时测定赤泥中主量、次量与痕量元素[J].现代化工,2021,41(5):241-244.
- [16] 刘永瑞,胡冬.微波消解-原子荧光光谱法测定陕北黄蒿界大米中的总砷[J].粮食加工,2024,49(6):103-106.
- [17] 陈园园.微波消解-原子荧光光谱法测定土壤中总砷、总汞的优化研究[J].广州化工,2024,52(13):87-89. ■