

# 大米中无机砷测定方法的改进

赵红波<sup>1</sup>, 许萍<sup>2,\*</sup>, 潘雷明<sup>1</sup>, 金鑫<sup>1</sup>, 张奕宁<sup>1</sup>, 许荣年<sup>1</sup>

(1.浙江公正检验中心有限公司, 浙江 杭州 310009; 2.中国水稻研究所, 浙江 杭州 310006)

**摘要:** 改进GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》中应用氢化物原子荧光光谱法测定无机砷的前处理方法。结果表明: 大米样品在60℃超声波提取35 min, 上机前放置25 min后的测定结果, 测定结果与国标法分析结果经配对t检验( $t=1.37$ ,  $P>0.05$ )表明无显著差异。该方法检出限为0.015 mg/kg, 线性范围0~200 μg/L, 回收率为93.8%~106.0%, 相对标准偏差为3.3%, 具有简便、快速、干扰少、准确可靠等优点, 适用于质检机构大批量样品的测定。

**关键词:** 大米; 前处理; 超声波提取; 无机砷; 原子荧光光谱法

## Improved Method for Determination of Inorganic Arsenic in Rice

ZHAO Hong-bo<sup>1</sup>, XU Ping<sup>2,\*</sup>, PAN Lei-ming<sup>1</sup>, JIN Xin<sup>1</sup>, ZHANG Yi-ning<sup>1</sup>, XU Rong-nian<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Gongzheng Testing Center Co. Ltd., Hangzhou 310009, China;

2. China National Rice Research Institute, Hangzhou 310006, China)

**Abstract:** The pretreatment method for the determination of inorganic arsenic using hydride generation atomic fluorescence spectrometry described the Chinese national standard GB/T 5009.11-2003 "Determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods" was improved. The results indicated that the analytical results for rice samples extracted ultrasonically for 35 min and then allowed to stand for 25 min before injection were not significantly different from those obtained following the national standard by pairwise *t*-test ( $t = 1.37$ ,  $P > 0.05$ ). The detection limit, linear range, recovery rate and relative standard deviation of the developed method were 0.015 mg/kg, 0–200 μg/L, and 93.8%–106.0%, respectively. This method is characteristics of simple and fast operation, less interference and high accuracy so that it is suitable for the determination of bulk samples in quality inspection.

**Key words:** rice; pretreatment; ultrasonic-assisted extraction; inorganic arsenic; atomic fluorescence spectrometry

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)14-0189-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201414037

大米在我国公民的日常生活中具有举足轻重的地位, 有65%的人口以大米为主食<sup>[1]</sup>。随着人们生活水平的不断提高, 对大米的要求已不仅仅满足于温饱, 而是越来越注重大米的营养、安全等特性。砷及其化合物已被国际癌症组织确认为致癌物<sup>[2-3]</sup>, 在食品卫生监督检验中被列为重点监督检验的有毒元素。大米中的砷以有机和无机两种形式存在, 无机砷的毒性远大于有机砷<sup>[4-7]</sup>, 具有卫生学意义的主要是无机砷。我国自2013年6月1日起正式实施的最新国家标准<sup>[8]</sup>中规定了大米中无机砷的限量为0.2 mg/kg, 而对总砷的含量已不作要求。

目前, 无机砷的分析方法主要有银盐法<sup>[9-10]</sup>、砷斑法<sup>[11]</sup>、氢化物原子荧光光谱法<sup>[4,12-13]</sup>、液相色谱-原子荧光光谱法<sup>[14]</sup>、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法<sup>[15-16]</sup>和高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用法<sup>[17]</sup>。

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法检出限低、灵敏度高, 但是价格昂贵, 普及率低。高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法多用水和甲醇做提取剂, 提取效果往往不佳<sup>[5]</sup>。银盐法和氢化物原子荧光法已被GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[18]</sup>收录, 虽然因氢化物原子荧光光谱法具有灵敏度高、重复性好、准确度高、操作简便和价格便宜等特点, 是目前绝大多数食品检验机构采用的主要方法, 也是国标中的首选方法, 该标准中固体试样在60℃水浴中提取18 h, 期间多次振摇, 不仅繁琐费时耗能, 而且振摇中受人为因素影响大。本实验拟利用超声波的“空化效应”对GB/T 5009.11—2003中氢化物原子荧光光谱法<sup>[18]</sup>测定无机砷中试样前处理过程进行改进, 建立一种可快速、方便、准确且适用于大米中无机砷含量测定的方法。

收稿日期: 2013-09-01

作者简介: 赵红波(1982—), 男, 助理工程师, 学士, 研究方向为食品和日化品中重金属分析。E-mail: zz\_510@sohu.com

\*通信作者: 许萍(1982—), 女, 工程师, 学士, 研究方向为农产品中重金属检测。E-mail: xuping1213@163.com

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

大米 市售; 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准溶液 (GBW 08611) 国家标准物质研究中心; 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准使用液, 由砷标准溶液稀释得到; 2 g/L氢氧化钾-7 g/L硼氢化钾混合溶液, 用时现配; 50 g/L硫脲-100 g/L碘化钾混合溶液, 用时现配; 盐酸 (优级纯)、正辛醇 (优级纯) 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为电导率不高于0.08  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的超纯水。

### 1.2 仪器与设备

AFS-9130型双道原子荧光光度计 (配有砷空心阴极灯) 北京吉天仪器有限公司; KS-300EI型超声波清洗器 (温度25~70  $^{\circ}\text{C}$ 、频率40 Hz、额定功率300 W、容积10 L) 宁波海曙科生超声设备有限公司; Anke TGL-16G型高速台式离心机 上海安亭科学仪器厂。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品前处理

准确称取经粉碎过80目筛的样品2.5 g (称样量依样品含无机砷的量可减少) 于25 mL具塞刻度试管中, 加(1+1)盐酸溶液20 mL, 置于超声波清洗器 (40 Hz、60  $^{\circ}\text{C}$ ) 中, 超声提取35 min后, 取出补加(1+1)盐酸溶液至刻度, 以4 000 r/min离心5 min后取4 mL上清液于10 mL容量瓶中, 加入硫脲-碘化钾混合溶液1 mL, 加水定容。于室温下放置25 min后测定试样中的无机砷含量, 同时做试剂空白实验。

#### 1.3.2 仪器参数条件

光电倍增管高压: 280 V; 砷空心阴极灯电流: 60 mA; 原子化器高度: 8.0 mm; 原子化器温度: 200  $^{\circ}\text{C}$ ; 氩气流量: 载气400 mL/min; 屏蔽气流量: 800 mL/min; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 读数延迟时间: 2.5 s; 读数时间: 10 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品前处理条件

#### 2.1.1 超声时间的确定

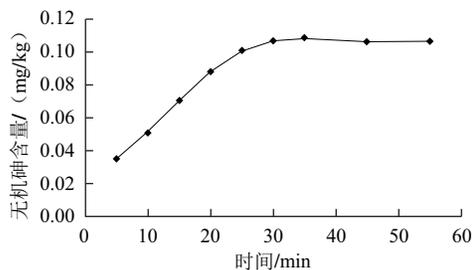


图1 超声时间对无机砷提取的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic treatment time on the extraction efficiency of inorganic arsenic from rice

准确称取经粉碎过80目筛的样品2.5 g, 在60  $^{\circ}\text{C}$ 超声提取温度下, 考察0~60 min不同超声提取时间对大米中无机砷含量的影响, 测定结果见图1。

由图1可以看出, 超声时间在0~30 min范围内, 随着超声时间的延长, 所测样品中无机砷含量随之提高, 当提取时间超过30 min后, 大米样品中无机砷含量趋于稳定。优选35 min为本实验超声波提取时间。

#### 2.1.2 超声温度的确定

在35 min超声提取时间下, 其他条件不变, 选择超声温度25、30、40、50、55、60、65、70  $^{\circ}\text{C}$ , 考察超声温度对大米中无机砷含量的影响, 结果见图2。

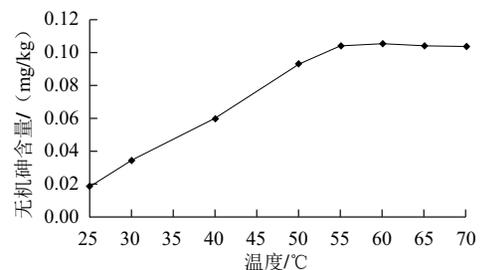


图2 超声温度对无机砷提取的影响

Fig.2 Effect of extraction temperature on the extraction efficiency of inorganic arsenic from rice

由图2可知, 随着超声温度的提高, 大米样品中无机砷测定含量逐渐升高, 从55  $^{\circ}\text{C}$ 开始测定值趋于稳定, 本实验优选60  $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行超声提取。

#### 2.1.3 消泡剂加入方式改进

在无机砷的测定中, 由于在提取液中含有大量的有机成分<sup>[19]</sup>, 测定时的氢化反应会产生大量的泡沫而干扰测定, 因此应加入消泡剂。国标方法<sup>[18]</sup>加入正辛醇8滴作为消泡剂, 但由于正辛醇气味较大, 而且密度较小, 正辛醇易与样品液分层而失去消泡的效果。通过实验发现, 2 g/L氢氧化钾-7 g/L硼氢化钾混合溶液中加入体积分数1%的正辛醇, 搅拌均匀后进样检测能起到很好的消泡效果, 在大批量样品测定时, 省去了向每个样品液加入正辛醇的繁琐, 并有利于后续无机砷含量的测定。

#### 2.1.4 放置时间的确定

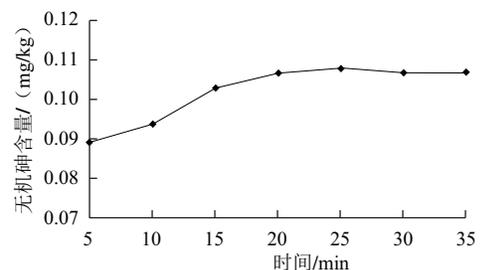


图3 放置时间对无机砷提取的影响

Fig.3 Effect of standing time on results of determination of inorganic arsenic in rice

控制其他变量在最佳条件下, 考察在上机前放置5~35 min内对无机砷测定结果的影响, 见图3。

由图3可以看出, 随着放置时间的延长, 所测试样中的无机砷结果不断提高, 在放置时间达20 min后, 所测含量几乎无差别, 因此, 选择放置时间为25 min。

### 2.1.5 粒径大小的选择

大米粒径越小其表面积就越大, 样品与提取液的接触面积就越大, 就越有利于无机砷的提取<sup>[20]</sup>。设定其他最佳实验条件(提取温度60℃、提取时间35 min、放置25 min), 筛取7个不同梯度(20~40, 40~60, 60~80, 80~115, 115~150, 150~200、>200目)做粒径大小影响实验。每个梯度取3个平行样品, 取平均值, 结果见图4。

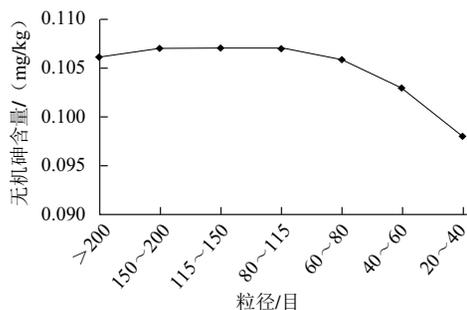


图4 粒径大小对无机砷含量测定的影响

Fig.4 Effect of rice particle size on results of determination of inorganic arsenic inorganic arsenic content detection in rice

由图4可知, 大米粒径增大(即目数减小), 所测得的大米无机砷含量降低, 从60~80目梯度开始, 所测得的大米无机砷含量趋于稳定。本实验选择过80目筛网的大米粉。

### 2.2 线性方程和检出限

配制系列无机砷标准溶液, 在0~200 μg/L范围内, 考察其线性实验结果。对空白溶液进行连续测定21次, 计算无机砷空白溶液测量值的标准偏差, 以标准偏差的3倍作为仪器检出限<sup>[21-22]</sup>。结果见表1。在0~200 μg/L的浓度范围内, 标准曲线相关系数 $r > 0.999$ , 线性关系良好。检出限为0.6 μg/L, 实验中如称取固体样品2.5 g, 则方法检出限为0.015 mg/kg, 完全可以满足大米中无机砷的分析要求<sup>[8]</sup>。

表1 线性关系和检出限

Table 1 Linear correlation coefficients, limits of detection and linear ranges

线性方程	相关系数	检出限/(μg/L)	线性范围/(μg/L)
$Y=595.62X+140.47$	0.999 2	0.6	0~200

### 2.3 对比实验

本法和国标法(GB/T 5009.11—2003)<sup>[18]</sup>对大米样品中无机砷含量进行平行7次测定, 测定结果见表2。

由表2可知, 本实验法相对标准偏差为3.3%, 国标法相对标准偏差为3.1%,  $F$ 检验<sup>[22]</sup>显示 $F=1.06 < F_{0.05}(7, 7) = 3.87$ , 表明两种方法无显著性差异。本实验方法平行7次测定结果平均值为0.106 mg/kg, 国标法平行7次测定结果平均值0.108 mg/kg, 配对 $t$ 检验<sup>[23]</sup>显示 $t=1.37 < t_{0.05(2, 6)} = 2.447$ ,  $P > 0.05$ , 两种方法测定结果的差别无统计学意义, 可认为本法测定的大米中无机砷含量与国标法<sup>[18]</sup>测定的结果并无显著差异。

表2 对比实验结果

Table 2 Comparison of analytical results using the development method and the national standard method

方法	无机砷含量/(mg/kg)							平均值/(mg/kg)	标准偏差/(mg/kg)	相对标准偏差/%
本实验法	0.105	0.103	0.102	0.109	0.111	0.103	0.108	0.106	0.0035	3.30
国标法	0.112	0.107	0.109	0.114	0.106	0.105	0.106	0.108	0.0034	3.10

### 2.4 加标回收实验

按实验方法, 在最佳实验测定条件下, 对大米样品中的无机砷进行样品加标回收实验, 结果见表3。结果表明, 加标回收率在93.8%~106.0%之间, 加标回收实验结果较满意。

表3 加标回收实验结果

Table 3 Results of recovery tests

样品编号	本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%
1	0.106	0.05	0.159	106.0
2	0.102	0.08	0.181	93.8
3	0.125	0.15	0.281	104.0
4	0.134	0.10	0.232	98.0
5	0.106	0.08	0.189	103.7
6	0.082	0.05	0.131	98.0
7	0.123	0.10	0.225	102.0
8	0.112	0.08	0.194	102.5
9	0.095	0.05	0.143	96.0

### 2.5 样品测定

表4 不同产地大米中无机砷含量

Table 4 Contents of inorganic arsenic in rice from different places

大米产地	样品编号	本实验法	国标法 <sup>[18]</sup>
东北地区	1	0.062	0.060
	2	0.102	0.108
长江中下游地区	1	0.162	0.157
	2	0.103	0.107
西南地区	1	0.105	0.101
	2	0.055	0.058
华南地区	1	0.095	0.093
	2	0.078	0.074

我国稻米产区主要分布在长江中下游的湖南、湖北、江西、安徽、江苏, 华南的广东、广西, 西南的四川、云南以及东北三省。本实验随机选取4个主要大米

产地的各2个样品,粉碎过80目筛后,在最佳实验条件(提取温度60℃、提取时间35min、放置25min)下测定无机砷含量,每种样品平行3份,测定结果取平均值,见表4。

从表4可看出,不同产地的各大米中的无机砷含量不同,GB 2762—2012《食品中污染物限量》<sup>[8]</sup>中规定大米中无机砷的限量值为0.2 mg/kg。本实验检测的国内主要原产地大米样品中无机砷含量范围在0.055~0.162 mg/kg之间,所测样品均未超过限量标准。

### 3 结论

将超声波提取技术用于大米中无机砷的前处理,本实验研究结果表明在60℃超声波提取35min,上机前放置25min后的测定结果与国标法60℃水浴提取18h,上机前放置10min后的测定结果间无明显差异( $P>0.05$ )。测定时,使用正辛醇作为消泡剂加入还原剂溶液中,不仅消泡效果好,而且更稳定,省去了向每个样品液加入正辛醇的繁琐,操作更简单方便。本方法在0~200 μg/L范围内线性关系良好,方法检出限为0.015 mg/kg,完全能够满足国家卫生标准限量<sup>[8]</sup>要求,精密度和准确度较好,适合实际样品的分析。本实验研究的超声波提取-原子荧光光谱法操作过程自动化程度较高,干扰少,结果准确可靠,同时操作简单、耗时短和耗能低,值得大范围推广应用。

#### 参考文献:

- [1] 冯敏,陆迁,林建中. 我国城乡大米消费弹性分析[J]. 当代经济, 2011(6): 84-85.
- [2] CHANDR R K. Impact of nutritional status and nutrient supplements on immune response and incidence of infection in older individuals[J]. Ageing Research Reviews, 2004, 3(1): 85-104.
- [3] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in nature waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 501-566.
- [4] 白研,叶子明,林子庆,等. 海藻中总砷及无机砷含量的测定[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 344-346.
- [5] 陈少波,余雯静,赵玉兰. 食品中砷形态分析及无机砷测定[J]. 农产品加工: 学刊, 2013(4): 81-86.
- [6] JONES F T. A broad view of arsenic[J]. Poultry Science, 2007, 86(1): 1-14.
- [7] 尚德荣,赵艳芳,郭莹莹,等. 食品中砷及砷化合物的食用安全性评价[J]. 中国渔业质量与标准, 2012, 2(4): 21-32.
- [8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 2762—2012 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [9] 金阳,李薇雅. 食品中无机砷和有机砷的分离和测定[J]. 食品工业科技, 2003, 24(12): 92-93.
- [10] 何岩,于治宇,张徐. 银盐法测定稻谷中无机砷含量的不确定度评定[J]. 粮食储藏, 2012, 41(5): 48-51.
- [11] KINNIBURGH D G, KOSMUS W. Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations[J]. Talanta, 2002, 58(1): 165-180.
- [12] 张春林,高艳,张晶张,等. 原子荧光光谱法测定稻谷及其制品中无机砷[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(4): 72-73.
- [13] 沈素文,马艳. 氢化物原子荧光法测定粮食中无机砷含量研究[J]. 粮食科技与经济, 2012, 37(12): 59-60.
- [14] 云洪霄,张磊,李筱薇,等. 大米中无机砷测定方法的研究[J]. 卫生研究, 2010, 39(3): 316-320.
- [15] 潘浩,李筱薇,宫智勇,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定大米中无机砷方法研究[J]. 武汉工业学院学报, 2012, 31(3): 1-5.
- [16] BAI Jing, LU Xiufen, LEX C, et al. Speciation analysis of arsenic in food samples with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2003, 21(6): 545-548.
- [17] 岳兵,刘丽萍,谢科,等. 不同方法对大米中无机砷含量测定的影响[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(3): 238-240.
- [18] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [19] 何颖,王世平. 稻米中无机砷的提取与测定[J]. 现代仪器, 2011, 17(5): 87-90.
- [20] CAPELO J L, MADURO C, VILHENA C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(3): 225-232.
- [21] 蒋子刚,顾雪梅. 分析测试中的数理统计与质量保证[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991: 23-41.
- [22] 盛聚,谢式千,潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 385.
- [23] 戴寅,王叔淳,杨惠芬,等. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998: 21-36.