

食物中砷的测定方法

此处介绍银盐法、氢化物原子荧光光度法、氢化物发生原子吸收光谱法。

一、银盐法

1.原理

样品经消化后，以碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为三价砷，然后与锌粒和酸产生的新生态氢生成砷化氢，经银盐溶液吸收后，形成红色胶态物，在 510nm 处比色，与标准系列比较定量。最低检出量为 0.2mg/kg。

2.适用范围

标准方法（GB/T5009.11-1996），适用于各类食品中总砷的测定。

3.试剂

除另有规定，所用的试剂为分析纯试剂，水为蒸馏水或同等纯度水。

(1) 硝酸。

(2) 硫酸。

(3) 盐酸。

(4) 硝酸+高氯酸混合液(4+1)：量取 80ml 硝酸，加 20ml 高氯酸，混匀。

(5) 硝酸镁溶液(150g/L)：称取 15g 硝酸镁〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕溶于水中，并稀释至 100ml。

(6) 氧化镁。

(7) 碘化钾溶液(150g/L)：称取 15g 碘化钾溶于水中，并稀释至 100ml，储于棕色瓶中。

(8) 酸性氯化亚锡溶液：称取 40.0g 氯化亚锡 ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)，加盐酸溶解并稀释至 100.0ml，加入数颗金属锡粒。

**氯化亚锡 ($SnCl_2$) 又称二氯化锡，白色或半透明晶体，带二个分子结晶水 ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 的是无色针状或片状晶体，溶于水、乙醇和乙醚。氯化亚锡试剂不稳定，在空气中被氧化成不溶性氯氧化物，失去还原作用，为了保持试剂具有稳定的还原性，在配制时，加盐酸溶解为酸性氯化亚锡溶液，并加入数粒金属锡粒，使其持续反应生成氯化亚锡及新生态氢，使溶液具有还原性。

氯化亚锡在本实验的作用为将 As^{5+} 还原为 As^{3+} ；在锌粒表面沉积锡层以抑制产生氢气作用过猛。

(9) 盐酸溶液(1+1)：量取 50ml 盐酸，小心倒入 50ml 水中，混匀。

(10) 乙酸铅溶液(100g/L)。

(11) 乙酸铅棉花：用 100g/L 乙酸铅溶液浸透脱脂棉后，压除多余溶液，并使疏松，在 100℃ 以下干燥后，储存于玻璃瓶中。

**乙酸铅棉花塞入导气管中，是为吸收可能产生的硫化氢，使其生成硫化铅而滞留在棉花上，以免吸收液吸收产生干扰，硫化物和银离子生成灰黑色的硫化银，但乙酸铅棉花要塞得不松不紧为宜。

(12) 无砷锌粒。

不同形状和规格无砷锌粒，因其表面积不同，与酸反应的速度就不同，这样生成的氢气气体流速不同，将直接影响吸收效率和测定结果。一般认为蜂窝状锌粒 3g，或大颗粒锌粒 5g 均可获得良好结果。也有人认为大小颗粒的锌粒混合使用则效果满意。一般确定标准曲线与试样均用同一规格的锌粒为宜。

(13) 氢氧化钠溶液(200g/L)。

(14) 硫酸溶液(6+94)：量取 6.0ml 硫酸，小心倒入 94ml 水中，混匀。

(15) 二乙氨基二硫代甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液：称取 0.25g 二乙氨基二硫代甲酸银

上海洪纪仪器设备有限公司

[(C₂H₅)₂NCS₂Ag]置于乳钵中,加少量三氯甲烷研磨,移入100ml量筒中,加入1.8ml三乙醇胺,再用三氯甲烷分次洗涤乳钵,洗液一并移入量筒中,再用三氯甲烷稀释至100.0ml,放置过夜。滤入棕色瓶中保存。

**二乙氨基二硫代甲酸银(silver diethyl dithio carbamate),或称二乙基二硫代氨基甲酸银盐(diethyl dithio carbamic acid, Ag salt), (C₂H₅)₂NC(S)SAg,分子量256.15,为黄色粉末,不溶于水而溶于三氯甲烷,性质极不稳定,遇光或热,易生成银的氧化物而呈灰色,因而配置浓度不易控制。若市售品不适用,实验室也可自行制备。

**二乙氨基二硫代甲酸银制备法:分别溶解1.7g硝酸银、2.3g二乙氨基二硫代甲酸钠(DDCNa,铜试剂)于100ml蒸馏水中,冷却到20℃以下,缓缓搅拌混合,过滤生成的柠檬黄色银盐(AgDDC)沉淀,用冷蒸馏水洗涤沉淀数次,在干燥器中干燥,避光保存备用。

**吸收液中AgDDC浓度以0.2%~0.25%为宜,浓度过低将影响测定的灵敏度及重现性,因此,配置试剂时,应放置过夜或在水浴上微热助溶。轻微的混浊可以过滤除去。若试剂溶解度不好时,应重新配制,吸收液必须澄清。

(16) 砷标准储备溶液:精密称取0.1320g在硫酸干燥器中干燥过的或在100℃干燥2h的三氧化二砷,加5ml 200g/L氢氧化钠溶液,溶解后加25ml硫酸(6+94)溶液,移入1000ml容量瓶中,加新煮沸冷却的水稀释至刻度,储存于棕色玻璃塞瓶中。此溶液每毫升相当于0.10mg砷。

(17) 砷标准使用液:吸取1.0ml砷标准溶液,置于100ml容量瓶中,加1ml硫酸(6+94)溶液,加水稀释至刻度,此溶液每毫升相当于1.0μg砷。

4. 仪器

(1) 分光光度计。

(2) 测砷装置

① 100~150ml锥形瓶:19号标准口。

② 导气管:管口19号标准口或经碱处理后洗净的橡皮塞与锥形瓶密合时不应漏气。管的另一端管径1.0mm。

③ 吸收管:10ml刻度离心管作吸收管用。

5. 操作方法

5.1 样品消化

(1) 硝酸-高氯酸-硫酸法

A. 粮食、粉丝、粉条、豆干制品、糕点、茶叶等及其他含水分少的固体食品:称取5.00g或10.00g的粉碎样品,置于250~500ml定氮瓶中,先加水少许使湿润,加数粒玻璃珠,10~15ml硝酸-高氯酸混合液,放置片刻,小火缓缓加热,待作用缓和,放冷。沿瓶壁加入5ml或10ml硫酸,再加热,至瓶中液体开始变成棕色时,不断沿瓶壁滴加硝酸-高氯酸混合液至有机质完全分解。加大火力,至产生白烟,溶液应澄明无色或微带黄色,放冷。在操作过程中应注意防止爆炸。加20ml水煮沸,除去残余的硝酸至产生白烟为止,如此处理两次,放冷。将冷后的溶液移入50ml或100ml容量瓶中,用水洗涤定氮瓶,洗涤液并入容量瓶中,放冷,加水至刻度,混匀。定容后的溶液每10ml相当于1g样品,相当加入硫酸量1ml。

样品消化液中残余的硝酸需如法驱尽,硝酸的存在影响反应与显色,会导致结果偏低,必要时需增加测定用硫酸的加入量。

取与消化样品相同量的硝酸-高氯酸混合液和硫酸,按同一方法做试剂空白实验。

B. 蔬菜、水果:称取25.00g或50.00g洗净打成匀浆的样品,置于250~500ml定氮瓶中,加数粒玻璃珠,10~15ml硝酸-高氯酸混合液,以下按粮食等样品自"放置片刻"起依法操作,但定容后的溶液每10ml相当于5g样品,相当加入硫酸量1ml。

C. 酱、酱油、醋、冷饮、豆腐、腐乳、酱腌菜等:称取10.00g或20.00g样品(或吸取10.00ml或20.00ml液体样品),置于250~500ml定氮瓶中,加数粒玻璃珠,5~15ml硝酸-高氯酸混合

上海洪纪仪器设备有限公司

液，以下按粮食等样品自"放置片刻"起依法操作，但定容后的溶液每 10ml 相当于 2g 样品或 2ml 样品。

D. 含酒精性饮料或含二氧化碳饮料：吸取 10.00ml 或 20.00ml 样品，置于 250~500ml 定氮瓶中，加数粒玻璃珠，先用小火加热除去乙醇或二氧化碳，再加 5~10ml 硝酸-高氯酸混合液，混匀后，以下按粮食等样品自"放置片刻"起依法操作，但定容后的溶液每 10ml 相当于 2ml 样品。

吸取 5~10ml 水代替样品，加与消化液相同量的硝酸-高氯酸混合液和硫酸。按相同操作方法做试剂空白实验。

E. 含糖量高的食品：称取 5.00g 或 10.00g 的粉碎样品，置于 250~500ml 定氮瓶中，先加水少许使湿润，加数粒玻璃珠，10~15ml 硝酸-高氯酸混合后，摇匀。缓缓加入 5ml 或者 10ml 硫酸，待作用缓和停止起泡沫后，再加大火力，至有机质分解完全，发生白烟，溶液应澄清无色或微带黄色，放冷。以下按粮食等样品自"加 20ml 水煮沸"起依法操作。

F. 水产品：取可食部分样品捣成匀浆，称取 5.00g 或 10.00g（海产藻类、贝类可适当减少取样量），置于 250~500ml 定氮瓶中，加数粒玻璃珠，10~15ml 硝酸-高氯酸混合后，以下按粮食等样品自"沿瓶壁加入 5ml 或 10ml 硫酸"起依法操作。

（2）硝酸-硫酸法：以硝酸代替硝酸-高氯酸混合液进行操作。

（3）灰化法

A. 粮食、茶叶及其他含水分少的食品：称取 5.00g 磨碎样品，置于坩埚中，加入 1g 氧化镁，1ml 氯化镍及 10ml 硝酸镁溶液，混匀，浸泡 4h。于低温或置水浴锅上蒸干。用小火炭化至无烟后移入马弗炉中加热至 550℃，灼烧 3~4h，冷却后取出。

加 5ml 水湿润灰分后，用细玻棒搅拌，再用少量水洗下玻棒上附着的灰分至坩埚内。放置水浴上蒸干后移入高温炉 550℃灰化 2h，冷却后取出。

加 5ml 水湿润灰分，再慢慢加入 10ml 盐酸溶液(1+1)，然后将溶液移入 50ml 容量瓶中。坩埚用盐酸溶液(1+1)洗涤 3 次，每次 5ml，再用水洗涤 3 次，每次 5ml，洗涤液均并入容量瓶中，再加水至刻度，混匀。定容后的溶液每 10ml 相当于 1g 样品，相当于加入盐酸量（中和需要量除外）1.5ml。全量供银盐法测定时，不必再加盐酸。

取于灰化样品相同量的氧化镁和硝酸镁溶液，按同一操作方法作试剂空白试验。

B. 植物油：称取 5.00g 样品，置于 50ml 瓷坩埚中，加 10g 硝酸镁，再在上面覆盖 2g 氧化镁，将坩埚置小火上加热，至刚冒烟，立即将坩埚取下，以防内容物溢出，待烟小后，再加热至炭化完全。将坩埚移至马弗炉中，550℃以下灼烧至灰化完全，冷却取出。

加 5ml 水湿润灰分，再缓缓加入 15ml 盐酸溶液(1+1)，然后将溶液移入 50ml 容量瓶中。坩埚用盐酸溶液(1+1)洗涤 5 次，每次 5ml，洗涤液均并入容量瓶中，加盐酸(1+1)至刻度，混匀。定容后的溶液每 10ml 相当于 1g 样品，相当于加入盐酸量（中和需要量除外）1.5ml。

取于消化样品相同量的氧化镁和硝酸镁，按同一操作方法作试剂空白试验。

C. 水产品：取可食部分样品捣成匀浆，称取 5.00g 置于坩埚中，加 1g 氧化镁及 10ml 硝酸镁溶液，混匀，浸泡 4h。以下按灰化法中粮食等样品自"于低温或置水浴锅上蒸干"起依法操作。

5.2 测定

（1）用硝酸-高氯酸-硫酸或硝酸-硫酸消化液

吸取一定量的消化后的定容溶液（相当于 5g 样品）及同量的试剂空白液，分别置于 150ml 锥形瓶中，补加硫酸至总量为 5ml，加水至 50~55ml。

吸取 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0ml 砷标准使用液（相当于 0, 2, 4, 6, 8, 10μg 砷）分别置于 150ml 锥形瓶中，加水至 40ml，再加 10ml 硫酸(1+1)。

于样品消化液，试剂空白液及砷标准溶液中各加 3ml 150g/L 碘化钾溶液，0.5ml 酸性氯化亚锡溶液，混匀，静置 15min。各加入 3g 无砷锌粒，立即分别塞上装有乙酸铅棉花的导气管，并使管尖端插入盛有 4ml 银盐溶液的离心管中的液面下，在常温下反应 45min 后，取下离心管，加三

上海洪纪仪器设备有限公司

氯甲烷补足 4ml。用 1cm 比色杯，以零管调节零点，于波长 520nm 处测吸光度，绘制标准曲线比较。

**砷化氢发生及吸收应防止在阳光直射下进行，同时应控制温度在 25℃ 左右，温度过高反应快，吸收不彻底，过低则反应时间延长，作用时间以 1h 为宜，夏季可缩短为 45min。室温高时三氯甲烷部分挥发，在比色前用三氯甲烷补足 4ml，并不影响结果。

吸收液中含有水分时，当吸收与比色环境的温度改变，会引起轻微浑浊，比色时可微温使其澄清。

(2) 用灰化法消化液

取灰化法消化液及试剂空白液，分别置于 150ml 锥形瓶中。吸取 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0ml 砷标准使用液（相当于 0, 2, 4, 6, 8, 10μg 砷）分别置于 150ml 锥形瓶中，加水至 43.5ml，再加 6.5ml 盐酸。以下按①自“于样品消化液”起依法操作。

6. 计算

$$X = \frac{(A1 - A2) \times 1000}{M \times V2 / V1 \times 1000}$$

式中：X-样品中砷的含量，mg/kg 或 mg/L；

A1-测定用样品消化液中砷的含量，μg；

A2-试剂空白液中砷的含量，μg；

M-样品质量（体积），g（ml）；

V1-样品消化液的总体积，ml；

V2-测定用样品消化液的体积，ml。

二、氢化物原子荧光光度法

1. 原理

食品样品经湿消解或干灰化后，加入硫脲使五价砷还原为三价砷，再加入硼氢化钠或硼氢化钾使还原生成砷化氢，由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷，在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比，与标准系列比较定量。

2. 试剂

本方法所用试剂均为分析纯以上试剂，测定用水为去离子水或同等程度的水。

(1) 氢氧化钠溶液（2g/L）。

(2) 硼氢化钠(NaBH₄)溶液（10g/L）：称取硼氢化钠 10.0g，溶于 2g/L 氢氧化钠溶液 1000ml 中，混匀。此溶液于冰箱中可保存 10 天，取出后应当日使用。（也可称取 14g 硼氢化钾代替 10g 硼氢化钠）

(3) 硫脲溶液（50g/L）。

(4) 硫酸溶液（1+9）：量取硫酸 100ml，小心倒入 900ml 水中，混匀。

(5) 氢氧化钠溶液（100g/L）（供配制砷标液用，少量即够）。

(6) 砷标准溶液

A. 砷标准贮备液，含砷 0.1mg/ml。精密称取于 100℃ 干燥 2h 以上的三氧化二砷 (As₂O₃) 0.1320g，加 100g/L 氢氧化钠 10ml 溶解，用水定量转入 1000ml 容量瓶中，加硫酸（1+9）25ml，定容至刻度。

B. 砷标准使用液，含砷 1μg/ml。吸取 1.00ml 砷标准贮备液于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此液应当日配制使用。

(7) 湿消解试剂：硝酸、硫酸、高氯酸。

上海洪纪仪器设备有限公司

(8) 干灰化试剂：六水硝酸镁 (150g/L)、氧化镁、盐酸 (1+1)。

3. 仪器

XDY、AFS 或 VI 系列氢化物原子荧光光度计。

4. 操作步骤

4.1 样品消解

(1) 湿消解：固体样品称样 1~2.5g，液体样品称样 5~10g(或 ml) (精确至小数点后第 2 位)，置于 50~100ml 锥形烧瓶中，同时做两份试剂空白。加硝酸 20~40ml，硫酸 1.25ml，摇匀后放置过夜，置于电热板上加热消解。若消解液处理至 10ml 左右时仍有未分解物质或色泽变深，稍冷，补加硝酸 5~10ml，再消解至 10ml 左右观察，如此重复两三次，注意避免炭化。如仍不能消解完全，则加入高氯酸 1~2ml，继续加热至消解完全后，再持续蒸发至高氯酸的白烟散尽，硫酸的白烟开始冒出，冷却，加水 25ml，再蒸发至冒硫酸白烟。冷却，用水将内容物定量转入 25ml 容量瓶或比色管中，其间加入 50g/L 硫脲 2.5ml，补水至刻度并混匀，备测。

(2) 干灰化：一般应用于固体样品。称取 1~2.5g (精确至小数点后第 2 位) 于 50~100ml 坩埚中，同时做两份试剂空白。加 150g/L 硝酸镁 10ml 混匀，低热蒸干，将氧化镁 1g 仔细覆盖在干渣上，于电炉上炭化至无黑烟，移入 550℃ 马弗炉灰化 4h。取出放冷，小心加入盐酸 (1+1) 10ml 以中和氧化镁并溶解灰分，转入 25ml 容量瓶或比色管，向容量瓶或比色管中加入 50g/L 硫脲 2.5ml，另用硫酸 (1+9) 12.5ml 分次涮洗坩埚后转出合并，直至 25ml 刻度，混匀备测。

4.2 标准系列制备：取 25ml 容量瓶或比色管 6 支，依次准确加入 1 μg/ml 砷标准使用液 0, 0.05, 0.2, 0.5, 2.0, 5.0ml (各相当于砷浓度 0, 2, 8, 20, 80, 200ng/ml)，各加硫酸 (1+9) 12.5ml，50g/L 硫脲 2.5ml，补加水至刻度，混匀备测。

4.3 测定

仪器参考条件：光电倍增管电压：400V；砷空心阴极灯电流：35mA；原子化器：温度 820~850℃；高度 7mm；氩气流速：载气 600ml/min；屏蔽气 800ml/min；测量方式：荧光强度或浓度直读；读数方式：峰面积；读数延迟时间：1s；读数时间：15s；硼氢化钠溶液加入时间：5s；标液或标样加入体积：2ml。

(1) 浓度方式测量：如直接测荧光强度，则在开机并设定好仪器条件后，预热稳定约 20min。按“B”键进入空白值测量状态，连续用标准系列的 0 管进样，待读数稳定后，按空档键寄存下空白值 (即让仪器自动扣底) 即可开始测量。先依次测标准系列 (可不再测 0 管)，标列测完后应仔细清洗进样器 (或更换一支)，并再用 0 管测试使读数基本回零后，才能测试剂空白和样品，每测不同的样品前都应清洗进样器。记录 (或打印) 下测量数据。

(2) 仪器自动方式：利用仪器提供的软件功能可进行浓度直读测定，为此在开机、设定条件和预热后，还需输入必要的参数，即样品量 (g 或 ml)，稀释体积 (ml)，进样体积 (ml)，结果的浓度单位，标准系列各点的重复测量次数，标准系列的点数 (不计零点) 及各点的浓度值。首先进入空白值的测量状态，连续用标列的 0 管进样以获得稳定的空白值并执行自动扣底后，再依次测标列 (此时 0 管需再测一次)。在测样液前，需再次进入空白值测量状态，先用标列 0 管测试使读数复原并稳定后，再用两个试剂空白各进一次样，让仪器取其均值作为扣底的空白值，随后即可依次测样品。测定完毕后退回主菜单，选择“打印报告”即可将测定结果打出。

5. 计算

如果采用荧光强度测量方式，则需先对标准系列的结果进行回归运算 (由于测量时 0 管强制为 0，故零点值应该输入以占据一个点位)，然后根据回归方程求出试剂空

上海洪纪仪器设备有限公司

白液和样品被测液砷浓度，再按下式计算样品的砷含量：

$$X = \frac{(c - c_0) \times 25}{M \times 1000}$$

式中：X-样品的砷含量，mg/kg（或 mg/L）；

c-样品被测液的浓度，ng/ml；

c₀-试剂空白液的浓度，ng/ml；

M-样品的量，g（或 ml）。

6. 注意事项

（1）线性范围和相关系数：标准曲线的线性范围为 0~200ng/ml，在此范围内相关系数>0.9990。如果采用仪器软件提供的二、三次曲线回归功能，则量程范围还可扩大 1 个数量级。

检出限：本方法的检出限为 2ng/ml 砷（按低浓度测量时的三倍标准差计算），若取样量以 5g(ml) 计，则对样品的最低测定浓度为 0.01mg/kg(或 mg/L)。

精密度：湿消解法重复测定的相对标准偏差<10%；干灰化法重复测定的相对标准偏差<15%。

准确度：湿消解法测定的回收率为 90%~105%；干灰化法测定的回收率为 85%~100%。

（2）砷的氢化和原子化机理

① 在酸性环境中，硫脲使五价砷还原为三价砷，自身被氧化为甲脎化二硫。

② 硼氢化钠（或钾）与酸作用生成大量新生态氢。

③ 三价砷再被新生态氢还原为气态的砷化氢逸出。

④ 砷化氢被氙气和反应中产生的氢气载入石英管炉中，受热后即分解为原子态砷，在砷灯发射光的激发下产生原子荧光。

（3）试剂及其浓度和用量

A. 硼氢化钠的浓度：硼氢化钠的水溶液不太稳定，浓度越稀越不稳定，必须加入氢氧化钠以提高其稳定性；但氢氧化钠又不能加得太多，否则会剧烈降低反应时的酸度。采用进口试剂按本方法配制，保存于冰箱中两周内效果不变。国产试剂纯度较低，稳定性也较差。

B. 硼氢化钠的用量：在本仪器上硼氢化钠溶液的用量是通过加液时间来控制的，经实测，在仪器上流速约为 0.3ml/s。实验证明，硼氢化钠溶液的用量对测定灵敏度有显著影响，当用量少时，由于还原力弱，灵敏度就低；当用量过多时，由于发生大量氢气产生稀释作用，灵敏度也降低。最优的用量是与具体的反应条件（硼氢化钠的浓度和碱度、样液的加入体积和酸度）密切相关的。在本方法条件下，10g/L 的硼氢化钠加液时间为 5s（约 1.5ml）效果最好。

C. 硫酸的用量：在生成砷化氢的反应中酸性介质可用硫酸、盐酸或其它酸，由于在样品消解时要加入硫酸，故本方法采用硫酸作介质。在实验所得的荧光强度-硫酸浓度曲线上，荧光强度起初随着酸度的增加而急剧增大，继之由于氢气的稀释作用而逐渐减小，约在硫酸（1+49）酸度时达到平台区。考虑到硼氢化钠溶液的流速以及消解后硫酸的剩余量可能出现的变异，本方法中硫酸的用量选择了相当于平台区中部硫酸浓度（1+19）的量。

D. 硫脲的影响：实验证明单用硼氢化钠不能将五价砷定量的还原为砷化氢，此时还原率只有 70%~80%；而加入硫脲预还原后反应便能达到完全，由于样品经消解后绝大部分砷以被氧化为五价，所以加入硫脲是必须的。

（4）样品消解

地址：上海市普陀区桐柏路芙蓉园 18 号 403

电话：(021) 61028032 传真：(021) 52710535

邮编：200062

网址：<http://www.foodtechs.com>

上海洪纪仪器设备有限公司

A. 湿消解：对于很多加酸后反应剧烈的样品，应该冷处理较长时间（或过夜），以防止产生大量泡沫造成损失。必须避免消解液炭化，因碳可能把砷还原为元素态而造成大量损失。消解液中加入的酸（主要是硝酸）是造成空白值的主要因素，如果不同的样品消耗的酸量差异大，其空白值差异也大，此时应做各自的试剂空白。

B. 干灰化：硝酸镁在灼烧时放出氧，起着促进灰化的作用。150g/L 硝酸镁溶液 10ml 分解后生成氧化镁 0.23g，加上加入的氧化镁共 1.23g，以后恰能被盐酸(1+1) 10ml 中和。氧化镁除了保温传热以外，更起着防止砷挥发损失的作用，因为灼烧中升华出的三氧化二砷能被它固定下来。因此在灰化前，应将氧化镁粉末仔细覆盖在全部样品干渣的表面。

C. 干扰：在研究对砷测定的干扰时，考虑了 1) 能生成氢化物的元素；2) 在食品中经常存在的元素，因此选择了锑、铅、锡、铜、锌五种进行试验。当加入一定浓度倍数的试验离子后使结果偏离在±10%以上时，即判为有干扰。结果如下：锑，6 倍以下无干扰；铅，20 倍以下无干扰；锡，30 倍以下无干扰；铜，200 倍以下无干扰；锌，200 倍以下无干扰。

三、氢化物发生原子吸收光谱法

1. 原理

样品经湿消化处理后，加入还原剂使五价砷还原为三价砷，再加入硼氢化钠或硼氢化钾还原生成砷化氢，由氩气载入火焰原子化器中分解为原子态砷蒸气吸收波长 193.7nm 的共振线，其吸收量与砷含量成正比，与其标准系列比较定量。

2. 试剂

实验用水为石英亚沸高纯水或电阻率 80 万欧姆以上的去离子水。所有试剂要求使用优级纯或更高级别试剂。

所用硝酸，BV-I 级硝酸和 MOS 级盐酸均购自北京化学试剂研究所。

(1) 氢氧化钠溶液 (2g/L)。

(2) 硼氢化钠(NaBH₄)溶液 (10g/L)：称取硼氢化钠 10.0g，溶于 2g/L 氢氧化钠溶液 1000ml 中，混匀。此溶液于冰箱中可保存 10 天，取出后应当日使用。（也可称取 14g 硼氢化钾代替 10g 硼氢化钠）

(3) 10%碘化钾溶液：取 10g 碘化钾溶于 100.0ml 双蒸水中。

(4) 盐酸溶液 (1+1)：量取盐酸 100ml，小心倒入 100ml 水中，混匀。

(5) 20%盐酸羟胺溶液：取 20g 盐酸羟胺溶于 100.0ml 双蒸水中。

(6) 砷标准溶液

A. 砷标准贮备液 砷标准溶液 1000.0mg/L（购于国家标准物质中心）。

B. 砷标准中间液 将砷标准储备液以 0.5mol/L 盐酸逐级稀释至 100.0mg/L。

C. 砷标准使用液 吸取 0.50, 1.25, 2.50, 3.75ml 砷标准贮备液于 25.0ml 容量瓶中，加入 2.5ml 10%碘化钾溶液或 10%硫脲溶液，用盐酸(1+1)溶液稀释至刻度。此液应当日配制使用。

(7) 硝酸溶液(70+30)：取 70ml 硝酸加入 30ml 双蒸水中。

(8) 硝酸+高氯酸混合液(4+1)：量取 80ml 硝酸，加 20ml 高氯酸，混匀。

(9) 10%硫脲溶液：取 10g 硫脲溶于 100.0ml 双蒸水中。

3 仪器

(1) 仪器：Varian AA--200 型火焰原子吸收分光光度计（附氢化物发生装置及砷空心阴极灯）。

(2) 微波样品消解装置 MDS--2000 型（美国 CEM 公司）。

上海洪纪仪器设备有限公司

(3) 所用玻璃仪器均需以硝酸(1+5)浸泡过夜,用水反复冲洗,然后蒸馏水三次冲洗。并用1mol/L乙二氨基四乙酸二钠盐浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用石英亚沸高纯水冲洗三次,备用。

(4) 仪器条件:见表1。

表1 仪器参数

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	延迟时间(s)
As	193.7	8	30

4 操作方法

4.1 样品处理

(1) 样品预处理:采样和制备过程中,应注意不使样品污染。植物性中药材去杂物后,取样品于60℃干燥4小时,磨碎过20目筛,储于塑料瓶中,保存备用。

(2) 微波消解:精密称取0.2000--0.5000g样品于微波消化罐中,加10mol/L硝酸4.0ml,盖好内盖,旋紧外盖,放入微波消解装置,按照预先设定的程序(见表2)进行升温消化,待消化完毕后,取出消化罐,将消化液定量移入10.0ml或25.0ml比色管中,用双蒸水少量多次洗罐,稀释至刻度,混匀,即供试样液。同样做试剂空白液。

表2 微波消化升温程序

步骤	1	2	3	4	5
功率, %	100	100	100	100	100
压力, Psi	20	40	85	135	175
升压时间, min	10	10	10	10	10
保压时间, min	5	5	5	5	5
排风量, %	100	100	100	100	100

注:1Psi=6.89kPa (Psi:磅力每平方英寸,是进口仪器常用非法定压力单位,为便于使用,本方法不再换算成法定压力单位)。

取10ml比色管,依次准确加入1.0ml上述样液,先加入少许盐酸(1+1)溶液,再加入1.0ml10%碘化钾溶液,1.0ml20%盐酸羟胺溶液,用盐酸(1+1)溶液稀释至刻度,混匀备测。

(3) 硝酸-高氯酸湿消化:精密称取0.5000--1.0000g样品于消化瓶中,加入硝酸-高氯酸溶液15.0ml,同时做两份试剂空白,混匀,放置过夜。置于程序电热板上加热消解,缓慢加热,若消解液处理至10ml左右时仍有未分解物质或色泽变深,稍冷,补加硝酸5~10ml,再消解至10ml左右观察,如此重复两三次,注意避免炭化。如仍不能消解完全,则加入高氯酸1~2ml,继续加热至消解完全后,再持续蒸发至高氯酸的白烟散尽,冷却,加水5ml,再蒸发至冒硝酸白烟。冷却,用水将内容物定量转入10ml比色管中,其间加入10%硫脲1.0ml,补水至刻度并混匀,备测。

**硝酸-高氯酸消化的样品不能用碘化钾作为还原剂,因为其和高氯酸反应生成高氯酸钾的乳白色沉淀,影响测定。所以用硫脲作为还原剂。

4.2 测定:在调整好的仪器条件下,将标准溶液,空白液,样品溶液分别导入置于火焰上的石英池中原子化进行测定。每做一批样品,同时测定标准参考物质中砷元素的含量。

上海洪纪仪器设备有限公司

5. 计算

$$X = \frac{(A1 - A2) \times V}{M \times 1000}$$

式中：X — 样品中砷含量，mg / kg (或 mg / L)；

A1— 测定样液中砷含量，mg / L；

A2— 空白液中砷含量，mg / L；

M— 样品质量或体积，g (ml)；

V — 样品定容总体积，ml。