

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.01.022

胡学春, 任凌云, 王丽娟, 等. 全自动石墨消解法在检验粮食中总砷的应用[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 168-172.

HU X C, REN L Y, WANG L J, et al. Application of automatic graphite digestion method in inspection of total arsenic in grain inspection[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(1): 168-172.

全自动石墨消解法在检验 粮食中总砷的应用

胡学春¹, 任凌云¹, 王丽娟², 金增伟¹, 吴真真¹, 赵莹¹, 王瑞杰¹

(1. 山东省粮油检测中心, 济南 250100;

2. 山西粮食质量监测中心, 太原 030024)

摘要: 通过测试石墨消解仪的参数, 分析比较石墨消解法和微波消解法两种前处理方法对测定大米中总砷的结果影响。试验结果表明, 石墨消解法消解大米标准样品测定总砷的相对标准偏差为 5.25%~6.86%, 检验结果与标准值的相对误差为 5.66%~7.55%; 微波消解法消解大米标准样品测定总砷的相对标准偏差为 8.67%~12.20%, 检验结果与标准值的相对误差为 17.9%~21.7%。石墨消解法的准确度与精密度比微波消解法有明显的提高。

关键词: 消解; 石墨消解法; 微波消解法; 大米; 总砷

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)01-0168-05

Application of Automatic Graphite Digestion Method in Inspection of Total Arsenic in Grain Inspection

HU Xue-chun¹, REN Ling-yun¹, WANG Li-juan², JIN Zeng-wei¹,
WU Zhen-zhen¹, ZHAO Ying¹, WANG Rui-jie¹

(1. Shandong Grain and Oil Testing Center, Jinan, Shandong 250100, China;

2. Shanxi Grain Quality Monitoring Center, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: By testing the parameters of graphite digestion instrument, the effects of graphite digestion method and microwave digestion method on the determination of total arsenic in rice were analyzed and compared. The results showed that the RSD of rice standard sample digested by graphite digestion method was 5.25%~6.86%, and the relative error between the test result and the standard value was 5.66%~7.55%. The RSD of rice standard sample digested by microwave digestion method was 8.67%~12.26%, and the relative error was 17.96%~21.7%. The accuracy and precision of graphite digestion method are higher than that of microwave digestion method.

Key words: digest; graphite digestion; microwave digestion; grain; rice; inspect; total arsenic

收稿日期: 2020-03-14

基金项目: 国家粮食和物资储备局粮食质量安全监测项目专项经费 (SD2019)

Supported by: Food Quality and Safety Monitoring Project of National Food and Strategic Reserves Administration (No. SD2019)

作者简介: 胡学春, 男, 1965 年出生, 高级工程师, 研究方向为粮油检验与食品安全。E-mail: huxuechun@163.com.

在样品检测工作中, 样品的前处理是整个分析工作的关键步骤, 也是最耗时的一步, 对分析方法的准确度、精密度、检测限、重现性都有直接的影响^[1], 特别是无机元素样品的消化处理, 更是一个复杂且关键的步骤。样品前处理是关系到检测结果准确性的重要环节, 而样品分析全过程中人员耗时 90% 以上为样品前处理, 检测结果的误差也主要是化验人员操作的不一致造成的, 而样品前处理结束后的仪器分析误差一般是系统误差, 是可以控制的。

目前, 无机元素检测样品前处理普遍采用的方法有湿法消解法、压力罐消解法、微波消解法、灰化法、过硫酸铵灰化法、回流消解法等, 消解完全的样品经赶酸、转移、定容、摇匀后上机分析。以上消解方法按大类可分为湿法和干法, 湿法的优点是对于大多数样品都是适合的, 缺点是硝酸和高氯酸分解产生的 NO_2 、 Cl_2 等酸雾对人体损害大, 严重污染环境, 难以形成批量化操作, 消解速度慢, 有时甚至需要再加酸进行二次消解, 甚至会有一定的危险, 为解决批量化消解和难消解样品如油料、植物油等问题, 开发出压力罐消解法和微波消解法, 压力罐消解法解决了难消解样品的消解问题, 但危险度大、时间长、难以形成批量消解, 微波消解仪引入后, 解决了大批量样品的消解问题, 消解批量大、速度快, 国家制定了标准, 该法普遍受到认可, 但是冷却、赶酸、转移、定容又耗费了大量时间, 总体速度也不快; 干灰化法由于温度太高容易使部分元素流失导致结果偏低^[2], 受马弗炉腔体大小的限制, 一次只能消化数个样品, 大米结构紧密, 淀粉含量高, 比较难被消解^[3], 一般样品按标准操作不能完全灰化, 再用硝酸溶解进行二次消化还需要很长时间, 总之, 灰化法费时、费力、不能成批量操作, 为解决样品难灰化问题, 技术人员研究了加入过硫酸铵氧化样品, 达到完全灰化的目的, 加入过硫酸铵的时间是在碳化冷却后, 加 2.00~3.00 g 覆盖于样品上面, 继续炭化至不冒烟, 由于过硫酸铵属于易燃、易爆品, 尤其在样品还没有完全冷却时, 极易发生爆炸, 增加了工作的危险性。湿法和干灰化法共同的缺点都是需要将消化完全的样品经过赶酸、转移、定容, 国家标准要求定容

体积一般为 10 mL 或者 25 mL, 这个体积的容量瓶瓶口小, 溶液不易倒入, 容易造成样品溶液转移损失, 且清洗三次很容易超过容量瓶的体积, 为保证不超过容量瓶体积, 只能用更少量的清洗液, 又会造成样品转移不彻底, 影响检测结果的准确度和精密度。

石墨消解法是建立在湿法消解的基础上, 将硝酸和高氯酸以蠕动泵或注射泵自动、连续、定量加入到消化管中, 通过程序升温实现自动消化和赶酸, 通过超声波测量液体高度实现自动定容, 经过凸轮旋转达到自动摇匀, 最后将消解好的粮食样品通过原子吸收分光光度计 (AA)、原子荧光光度计 (AFS) 等仪器定量检测溶液中的金属离子含量, 从称样到消化完毕大概用时 4 h, 每批次可以同时消解 60~80 个样品, 整批样品消解所用时间是微波消解法的 1/3 左右。

目前无机元素常用的定量分析仪器有 AA、AFS、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 和电感耦合等离子体发射光谱-质谱联用仪 (ICP-MS), 现在的分析仪器已经具有自动进样、自动扣背景、自动分析数据等自动化程度很高的功能, 解决样品消解的自动化是实现检测全过程自动化的关键。

随着全自动石墨消解仪的生产和应用, 石墨消解法因具有自动化程度高、通道多、准确度高、精密度好的优点, 且该设备实现了加酸、消化、赶酸、定容、摇匀等样品前处理全过程的自动化, 因此, “GB 5009.12—2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定” 把该方法列为样品前处理的第一法, 为石墨消解法的推广应用建立了标准依据。但因为标准给出的实验条件无法一次性将样品消解完全, 有时甚至二次加酸也不能完全消解, 实验人员普遍认为石墨消解仪不好用。本文经过大量的实验, 确定了粮食的消解条件, 实现了一次性批量、完全消解粮食样品。该方法的应用, 可以把检验人员从繁杂的劳动中解脱出来, 把更多的时间用来研究检测方法, 保证检测结果的准确性。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

HNO_3 (AR, GR): 南京化学试剂股份有限

公司; HClO₄(AR): 天津政成化学制品有限公司; HL-60 型石墨消解仪: 济南精锐科学仪器仪表有限公司; AFS-933 型原子荧光光度计: 北京吉天仪器有限公司; T6 新世纪型分光光度计: 北京普析通用仪器有限责任公司; GIS 500 型红外温度计: 台湾泰仕电子工业股份有限公司; 电子分析天平, 感量 0.1 mg: 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司; BLK-560K 型垂片式旋风磨: 浙江伯利恒仪器设备有限公司; 大米标准物质, GBW 100356, GBW 10044: 钢铁研究总院分析测试研究所。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

小麦、玉米、糙米样品用垂式旋风磨粉碎至 90% 通过 40 目筛, 合并筛上和筛下物。

1.2.2 石墨消解法

小麦、玉米、糙米的消解方法, 参考 GB 5009.12—2017 并进行调整。

GB 5009.12—2017 中固体试样的消解方法, 对于小麦、玉米、糙米是不能完全消化的, 一般需要二次加酸消化, 因为高氯酸和硝酸的危险性, 加酸需要冷却后操作, 这对于实验人员来说, 需要逐一检查, 又要长时间等待, 是不能接受的。本文经过不断的探索、研究, 确定了以下消化条件, 可以满足小麦、玉米、糙米, 在样品量是 1.5 g 时, 一次消解完全, 消解后残留溶液约 2 mL, 溶液呈无色或淡黄色。

本研究方法为: 称取粉碎后的试样(1.5±0.1) g (精确至 0.000 1 g) 于聚四氟乙烯消化管中, 加入 16 mL 硝酸和 4 mL 高氯酸, 在石墨消解仪中加热消解(参考条件: 120 °C/1 h; 升温至 180 °C/0.5 h、升温至 200~220 °C/0.3 h, 消化液一般呈无色透明或略带黄色。若消化液呈棕褐色, 再加 5 mL 硝酸, 消解至冒白烟, 消化液呈无色透明或略带黄色, 用水定容至 50 mL (为防止仪器过载, 保持被检元素浓度大致一致), 自动摇匀 3 min。同时做试剂空白试验。消化液上机分析。

1.2.3 微波消解法

小麦、玉米、糙米的消解方法: 取称试样(0.48±0.005) g (精确至 0.001 g) 于微波消解罐中,

加入 5 mL 硝酸, 按照微波消解的操作步骤消解试样。冷却后取出消解罐, 在电热板上于 140~160 °C 赶酸至 1 mL 左右。消解罐放冷后, 将消化液转移至 25 mL 容量瓶中, 用少量水洗涤消解罐 2~3 次, 合并洗涤液于容量瓶中并用水定容至刻度, 混匀备用。同时做试剂空白试验。消化液上机分析。

1.2.4 AFS-933 仪器条件

光电倍增管负高压: 270 V; 原子化器高度: 8 mm; 灯电流: A 道 60 mA; 载气流量: 400 mL/min; 屏蔽气流量: 800 mL/min。

1.3 石墨消解仪指标测试

1.3.1 自动程序升温试验

石墨消解仪启动自动加热程序, 设置升温至 250 °C, 测定升温时间的重复性。

1.3.2 120 °C 孔间温差测试

取花生油 14.0 g 加入到聚四氟乙烯消解管中, 加热到 120 °C, 待油的温度稳定后(约需 50 min), 测定不同孔的油温。

1.3.3 自动定容体积测试

设定定容体积 10 mL, 自动加入蒸馏水, 在分析天平上称量加入水的质量 m , 同时测量水的温度($t=28.0$ °C)。消化管在标准温度 20 °C 时等实际容量按公式 1 计算:

$$V_{20} = \frac{m(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} 1 + \beta(20 - t) \quad (1)$$

式中: V_{20} —标准温度 20 °C 时被检器具的实际容量, mL; ρ_B —砝码密度, 取 8.00 g/cm³; ρ_A —测定时实验室内的空气密度, 取 0.001 2 g/cm³; ρ_w —蒸馏水 t °C 时的密度, 28.0 °C 时蒸馏水的密度为 0.996 262 3 g/cm³; β —被测器具的体胀系数, 聚四氟乙烯的 $\beta=10 \times 10^{-5}$ °C⁻¹; t —检定时蒸馏水的温度, °C; m —被检消化管内所能容纳水的表观质量, g。

同理, 测定 25 mL、50 mL 定容的实际体积。

1.3.4 自动旋摇效果测试

1.3.4.1 最佳吸收波长的确定 准确吸取 25.00 mL 0.1 mol/L 的硫酸溶液, 置于玻璃消化管中, 准确加入 100 μ L 5% 的甲基红乙醇指示剂, 摇匀, 在 400~580 nm 范围内每隔 20 nm 测定吸光度 A 。

1.3.4.2 摇匀时间的确定 消化管中加入 25.00 mL 0.1 mol/L 的硫酸溶液, 准确加入 100 μ L 5% 的甲基红乙醇指示剂, 做 8 个平行摇匀试验, 摇匀速度 3 r/s, 分别摇匀 1、2、3 min, 在最佳吸收波长下, 分别测其吸光度值 A。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

标准曲线见图 1。线性方程:

$$I=98.11 \times C-10.51 \quad \text{相关系数: } r=0.9998$$

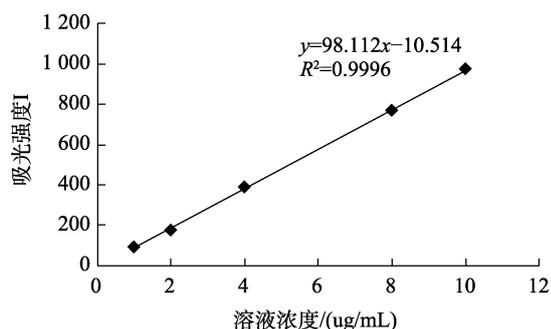


图 1 原子荧光光度计测试结果的标准曲线
 Fig.1 Standard curve of atomic fluorescence spectrometer test results

2.2 石墨消解仪指标测试结果

2.2.1 自动程序升温试验结果

石墨消解仪从室温加热至 250 $^{\circ}$ C, 升温时间 (34 \pm 1) min, 升温时间具有很好的重复性, 从而保证不同时间实验时具有很好的重复性。

2.2.2 120 $^{\circ}$ C 孔间温差测试结果

二次重复试验的液体温度平均值为 108.2~109.4 $^{\circ}$ C, 取包含因子 k=2 (置信概率约为 95%) 时, 不确定度 $U(y)=0.9\sim 1.0$ $^{\circ}$ C。孔间温差具有很好的一致性和重复性, 保证了每个样品的受热温度即吸收热量的一致性, 从而保证不同样品的消解效果一致, 设定温度 120 $^{\circ}$ C 与实测温度不一致, 是因为传热和散热的平衡, 对消解效果不影响。

2.2.3 自动定容体积测试结果

实验结果见表 1。10、25、50 mL 三种体积的测量结果分别为 (10.006 \pm 0.031) mL、(24.99 \pm 0.03) mL 和 (49.99 \pm 0.02) mL, 满足“JJG196—2006 玻璃仪器检定规程”中对 B 级容量瓶的容量允差分别为 (10.000 \pm 0.040) mL、(25.00 \pm 0.06) mL 和 (50.00 \pm 0.10) mL 的要求。

对于定量分析, 消化液定容体积的准确度,

是影响分析结果的关键因素之一, 本消解仪通过超声波测定液面高程, 在消化管横截面积一定的情况下, 液面高度即代表了体积, 用红外线测定液体的温度, 通过内置程序自动校准液体的体积。

表 1 不同定容体积的平均值、相对标准偏差、不确定度

Table 1 The average value, rsd and uncertainty of different constant volumes

定容体积/mL	\bar{V} /mL	RSD/%	$U(y)$ /mL, k=2
10	10.006	0.50	0.031
25	24.990	0.18	0.028
50	49.990	0.12	0.017

2.2.4 自动旋摇效果测试结果

2.2.4.1 最佳吸收波长的确定结果 最佳吸收波长为 520 nm, 结果见图 2。

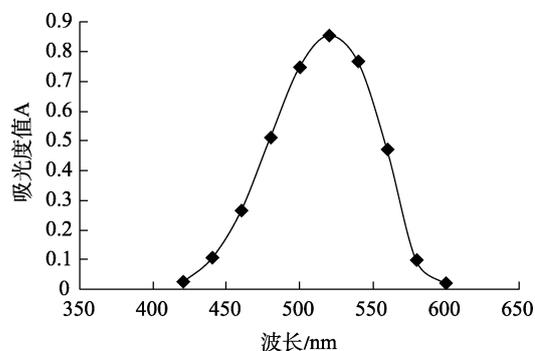


图 2 不同波长下吸收曲线

Fig.2 Absorption curves of different wavelengths

2.2.4.2 摇匀时间的确定结果 在确定最佳吸收波长 520 nm 下, 分别测其吸光度值 A。从摇匀 1、2、3 min 吸光度值 A 的 RSD 看, 选择摇匀 1、2、3 min 均可满足摇匀的要求, 为保证摇匀效果, 选择摇匀 3 min。实际上, 因为消化后的溶液体积很小, 大约在 1 mL 左右, 加入稀释液的冲力, 相当于自动搅匀。

2.3 石墨消解法检测大米标准物质结果的精密度和准确度试验

按照 1.2.2 石墨消解方法消化大米标准物质至溶液透明, 用原子荧光光度计测定总 As, 结果见表 2。

2.4 微波消解法检测大米标准物质结果的准确度和精密度试验

按照 1.2.3 微波消解法消化大米标准物质至溶液透明, 用原子荧光光度计测定总 As, 结果见表 3。

表 2 石墨消解法检测结果

Table 2 Results of graphite digestion method

标准物质编号	参考值/(mg/kg)	平行试验结果/(mg/kg)				\bar{X} /(mg/kg)	RSD/%	相对误差/%
100356	0.106±0.008	0.114	0.114	0.114	0.108	0.114	5.25	7.55
		0.104	0.122	0.120	0.118			
100356	0.106±0.008	0.105	0.110	0.116	0.108	0.112	6.86	5.66
		0.115	0.122	0.119	0.099			

2.5 微波消解法和石墨消解法检测大米标准物质结果的精密度和准确度评价

用 RSD 评价精密度,用相对误差评价准确度,微波消解法和石墨消解法试验结果表明:测定大米标准物质中的总 As,石墨消解法的准确度和精密度明显好于微波消解法,主要原因是石墨法称取的样品数量是微波法的 3 倍,样品的代表性

更高,消解液中被测元素的浓度更高,对于痕量分析来说,提高样品的代表性和被测元素在溶液中的浓度,具有非常重要的意义。因为大米标准物质中总 As 含量较高,石墨消解法的定容体积是 50 mL,而在实际检测工作中,对于低浓度样品来说,定容体积为 25 mL 或者 10 mL,对检验结果的准确性会更有利。

表 3 微波消解法检测结果

Table 3 Results of microwave digestion method

标准物质编号	参考值/(mg/kg)	平行试验结果/(mg/kg)				\bar{X} /(mg/kg)	RSD/%	相对误差/%
100356	0.106±0.008	0.087	0.082	0.086	0.083	0.087	8.67	17.9
		0.082	0.103	0.080	0.092			
10044	0.120±0.030	0.091	0.103	0.082	0.088	0.094	12.20	21.7
		0.111	0.077	0.102	0.095			

3 结论

石墨消解法就是在传统湿法消解的基础上,实现了自动加酸、自动程序控温、自动消化、自动赶酸、自动定容、自动摇匀,减小了样品前处理的系统误差,提高了劳动效率。石墨消解法消解大米标准样品的相对标准偏差为 5.25%~6.86%,检验结果与标准值的相对误差为 5.66%~7.55%,微波消解法消解大米标准样品的相对标准偏差为 8.67%~12.20%,检验结果与标准值的相对误差为 17.9%~21.7%。

石墨消解法称样数量是微波法的 3 倍,样品更具有代表性,被测元素在消化液中的浓度更高,检测结果的准确度和精密度明显提高。石墨消解法有现行国家食品安全标准支撑。石墨消解仪升温时间及温度控制具有很好的重复性,从而保证不同时间实验时具有很好的重复性。石墨消解仪孔间温差具有很好的一致性,保证每个样品的受热温度即吸收热量的一致性,从而保证样品消解效果的一致性。对石墨消解仪 10、25、50 mL 三种体积的校准结果满足“JJG196—2006 玻璃仪器检定规程”中对 B 级容量瓶的容量允差的要求。

参考文献:

- [1] 岳小春. 样品分析前处理技术的应用和进展. 重庆市营养学会学术会议[D]. 吉林大学, 2006.
YUE X C, The application and development of pretreatment technologies in sample analysis. academic conference of chongqing nutrition institute[D]. Jilin University, 2006.
- [2] 黄殿贵, 田静, 谢涛, 等. 石墨消解-ICP-MS 测定大米、蔬菜中的重金属[J]. 企业科技与发展, 2016, (6).
HUANG DI G, TIAN J, XIE T, et al. Measurement of heavy metals in rice and vegetables by graphite Digestion-ICP-MS[J]. Sci-Tech & Development of Enterprise, 2016, (6).
- [3] 孙有娥, 程春艳, 李一辰, 等. 原子吸收光谱法测定大米中镉含量时试样消解方法的影响[J]. 化学工程与装备, 2015, (11): 210-212.
SUN Y E, CHENG C Y, LI Y C, et al. The influences of the sample digestion method in determining cadmium content in rice using atomic absorption spectrum[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2015, (11): 210-212.
- [4] 食品安全国家标准 食品中铅的测定: GB 5009.12—2017[S].
National food safety standard—Determination of lead in food: GB 5009.12-2017[S].
- [5] 食品安全国家标准 食品中总砷和无机砷的测定: GB 5009.11—2014[S].
National food safety standard—Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food: GB 5009.11-2014[S].
- [6] 中华人民共和国国家计量检定规程 常用玻璃仪器: JJG196—2006[S].
National metrological verification regulation of the people's Republic of China Working glass container: JJG196—2006[S].