

生物组织中微量砷的石墨炉原子吸收法的测定

Determination of Trace As in Biological Tissue by GFAAS

李春颖

(沈阳市环境监测中心站 沈阳 110015)

摘要 本文参考美国 EPA 测定生物组织中砷的样品前处理方法,利用石墨炉原子吸收法测定生物体中砷,并确定了一套完整的样品测定的质控措施,该方法保证了生物组织中砷测定的快速、准确、可靠。

关键词 生物 砷 石墨炉原子吸收

Abstract This article consults the EPA pre-treatment method of biological tissue for As analysis, determines As in biological tissue by GFAAS, and sets up a series of quality control measures for sample analysis, which ensures the quickness, accuracy and trustiness for As analysis in biological tissue.

Key words Biology As GFAAS

1 前言

砷是人体非必须的微量元素,土壤、植物、动物和人体都含有微量的砷,而砷是我国实施排污总量控制的元素之一。摄入过多的砷会使人中毒甚至死亡。目前,常用的砷的分析方法是“二乙氨基二硫代甲酸银光度法”,该方法反应时间长,试剂用量多,步骤繁琐,分析过程影响因素多,产生污染废液。而石墨炉原子吸收法测定砷快速、简单、准确、灵敏度高和检出限低,试剂用量少,可实现微量自动测定,但是,目前各种砷的测定方法对样品分析过程中质控方面的要求很少,不能保证整个测定过程完全处于受控状态。本文确定了一套比较完整的样品分析质控措施,保证了分析结果完全处于受控状态。

2 实验部分

2.1 仪器设备

- (1) PE5100 石墨炉原子吸收分光光度计;
- (2) 砷无极放电灯;
- (3) 热解平台石墨管;
- (4) 电热板消解器。

2.2 试剂

- (1) 高纯氩气 99.999%;
- (2) 砷标准储备液 500mg/L;
- (3) 优级纯硝酸;
- (4) 4g/L 的硝酸镍的 5% 的硝酸溶液。

2.3 仪器工作条件^[1]

波长: 193.7nm; 狭缝: 0.7mm; 灯电流: 7mA; 信号类型: ZeemanAA; 测定信号: 峰面积; 校准类型: 非线性。

石墨炉升温程序见表 1:

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度 /°C	升温时间 /s	保留时间 /s	气体流量 /mL·min ⁻¹	气体类型	读数
干燥	120	10	50	300	正常	
灰化	1300	1	30	300	正常	
降温	20	1	15	300	正常	
原子化	2100	0	5	0	正常	⊙
清除	2600	1	5	300	正常	

收稿日期: 2005-02-17

作者简介: 李春颖(1965-), 女, 辽宁沈阳人, 高级工程师。

2.4 样品分析

2.4.1 样品的前处理方法^[2] 准确称取 0.50g 粉碎混匀的鱼样品于 250mL 烧杯中,样品加标应在此时加入,加入 5mL 浓硝酸放在电热板上加热,控制消解液温度为 95℃,边加热边摇动直至生物组织溶解,样品溶液变为褐色,稍冷却样品,加入 2mL 1:1 的硝酸和 1mL 30% 的过氧化氢,放回电热板,加热到剩余溶液为 5mL 左右,继续加入过氧化氢直到溶液变清或过氧化氢加到 10mL 为止,冷却样品,加入 2mL 1:1 的盐酸,加热到剩余溶液为 5mL,冷却、过滤,用去离子水稀释到 100mL,待分析。

2.4.2 样品分析及质控措施^[3] 生物组织样品基质比较复杂,在灰化阶段需要较高的温度才能去除干扰,而砷元素易挥发,需加入基体改进剂硝酸镍以提高灰化温度,实验确定最佳灰化温度为 1300℃;分析时进样量为 20μL,加入 5μL 4g/L 的硝酸镍基体改进剂。

为了保证分析结果的准确可靠,特制定如下质控措施。

样品前处理时,每一批次最多 20 个样品,同时要全程试剂空白样一个、空白加标样品一个、平行样一对、基质样品加标样一个。试剂空白检验试剂纯度及配制过程是否有污染;空白加标检查方法的准确度和实验室环境、试剂、和操作过程是否存在污染;平行样检查方法的精密性;基体加标检

查基体对测定结果的影响。

处理后的样品上机分析测试时,先做标准曲线,标准曲线的相关性合格后运行一个第二来源的标准样品(不同于标准曲线标准物的生产厂家)和校准空白质控样各一个,校准空白和校准标准样分别检查分析过程中是否存在污染和校准曲线的有效性;校准空白控制小于检出限,校准标准样控制在 100±10% 范围内,合格后依次运行全程序空白、空白加标样品、1 号样品及其平行样、2 号样品及其基质加标样,这些质控样全部合格后接着运行样品。在样品分析过程中,每运行 8 个样品检测标准样品和校准空白质控样各一次,每 10 个样品测定一个运行加标回收样品,最后一个样品测完后必须检测标准样品和校准空白质控样,合格后结束该批次样品测定。

3 分析结果与讨论

3.1 方法检出限的测定(MDL)

根据实际测定的仪器的检出限 1.2μg/L,用 1% 的硝酸溶液配制砷浓度为仪器检出限 2~3 倍的标样 7 个,本实验配制砷浓度为 3μg/L 的标样,然后按照样品的前处理和分析方法连续测定这 7 个样品,结果以 μg/g 的形式表示(取样量按 0.5g 计算),计算 7 次测定结果的标准偏差,方法检出限既为标准偏差的 3.14 倍。结果见表 2。

表 2 方法检出限

元素	时间	测定结果 μg·g ⁻¹							标准偏差	加标量 μg·L ⁻¹	检出限 μg·g ⁻¹
		1	2	3	4	5	6	7			
As	03.07.22	0.4	0.4	0.5	0.5	0.7	0.6	0.7	0.13	3.0	0.4

(注:MDL=3.14*标准偏差)

3.2 样品和质控样品的测定结果

样品和质控样品的测定结果见表 3 和表 4。

此批次共有 7 个样品,同时做全程序空白、空白加标样品、1 号样品平行样、2 号样品基质加标质控样品各一个。加标样的加标回收率和平行样的相对偏差的计算公式如下:

$$\text{加标回收率}(\%) = (\text{加标样浓度} - \text{原样浓度}) \times 100 / \text{加标量}$$

$$\text{相对分偏差}(\%) = (\text{平行样浓度} - \text{原样浓度}) \times 100 / (\text{平行样浓度} + \text{原样浓度}) / 2$$

结果表明:试剂空白和校准空白均未检出,空白加标回收率 97.8%,2 号样品加标回收率 94.4%,

表 3 样品(鱼体)中砷的测定结果

编号	1	2	3	4	5	6	7
样重 g	0.5218	0.5270	0.5068	0.5132	0.5136	0.5310	0.5054
As 浓度/μg·L ⁻¹	37.6	24.2	31.5	ND	ND	ND	ND
浓度/μg·g ⁻¹	7.2	4.6	6.2	ND	ND	ND	ND

(注:ND 未检出)

表4 质控样品砷的测定结果

编号	试剂空白	空白加标	1号平行样	2号加标样	开始校准空白	最后校准空白	开始校准控样	最后校准控样	5号运行加标
As 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	ND	48.9	34.4	71.4	ND	ND	51.1	49.8	45.0
加标量或校准控样浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		50.0		50.0			50.0	50.0	50.0
回收率或相对百分偏差/%		97.8	8.9	94.4			102	100	90.0

(注:ND未检出)

校准控样回收率 100%~102%,运行加标回收率 90%,1号样品平行样相对偏差为 8.9%,所有质控样品均满足要求,所以保证了样品测定结果的准确可靠。

3.3 标准参考样品(SRM)测定结果

对浓度为 $6.1 \pm 1.1 \mu\text{g/g}$ 的标准参考样品进行 6 次平行测定,结果分别为 5.0、5.2、5.4、5.1、6.0、6.8,平均值为 5.6,全部结果及平均值均在控制范围内,相对误差为 -8.2%,回收率为 91.8%。

4 结论

(1)采用本处理方法处理生物组织样品,适合于生物体中砷的测定,平行样、样品加标和标准参考样品的测定结果均满足要求。

(2)本实验方法的检出限为 $0.4 \mu\text{g/g}$ 。

(3)所选定的分析方法和仪器分析条件是一个比较完善的砷的测定方法和条件。

(4)本方法中所采取的质控措施保证整个分析过程全部受控,保证分析结果的准确可靠。

(上接第 39 页)

参 考 文 献

- 倪世春. 膨润土概述[J]. 山西化工, 1985, (4): 20~21.
- 邵红, 王恩德, 马勇等. 铝钛柱撑改性膨润土处理两种模拟废水的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2004, 23(2): 181~185.
- 邵红, 马勇, 王恩德等. 镍硅交联-有机柱撑改性膨润土的应用研究[J]. 环境工程, 2004, 22(4): 79~80.
- 邵红, 王冬梅, 李颖慧等. 改性膨润土处理造纸废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 63~64.
- 邵红, 王冬梅, 梁彦秋等. 铁硅交联膨润土对 Cr^{6+} 的吸附研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2004, 18(2): 100~102.
- 邵红, 李颖慧, 梁彦秋等. 铁钛交联有机膨润土对 COD 的吸附研究[J]. 辽宁化工, 2004, 33(2): 66~68.

加入台湾华艺 CEPS 中文电子期刊服务声明

为进一步促进科研成果的网络传播和扩大我刊的影响,自 2005 年起,《环境保护科学》加入台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)。中文电子期刊服务——思博网是目前台湾地区最大的期刊全文数据库,其访问地址为:www.ceps.com.tw。自此,读者可以通过这一网址检索《环境保护科学》于 2005 年起各期的全文。

凡向本刊投稿者,均视为其文稿刊登后可供国内外文摘刊物或数据库收录、转载并上网发行;其作者文章著作权使用费与稿酬一次付清,本刊不再另付其它报酬。

请各位继续支持本刊,谢谢!

《环境保护科学》编辑部

2005 年 12 月



北京龙天韬略科技有限公司

为您提供优质石墨原子化器、石墨坩埚、分析光源、雾化器、标准物质

公 司 简 介

北京龙天韬略科技有限公司，是致力于发展分析测试仪器配件事业的高科技企业实体，是集研发、生产、销售、服务于一体的分析仪器配件耗材专业厂家。公司拥有一流的专业人才队伍、精湛的制作工艺技术和先进的生产设备，经过长期的不断创新，积累了丰富的生产制作经验，强化了质量检测手段，配备了可靠的检测仪器，建立了完善的技术研发体系、材料采购体系、生产制作体系、质量检测体系、售后服务体系，充分保证产品质量，产品各项性能指标达到了同行业先进水平。

公司为国内外广大用户专业提供原子吸收光谱仪用各种型号石墨锥、石墨管、石墨平台片；气体分析仪器用各型号石墨坩埚；油料光谱分析仪用各型号石墨电极；原子吸收光谱仪用各型号单元元素空心阴极灯、多元素复合空心阴极灯、自吸扣背景空心阴极灯、高性能空心阴极灯、氘灯等分析光源；高性能原子荧光灯；原子吸收各型号金属套玻璃高效雾化器、ICP/ICP-MS 雾化器、ICP/ICP-MS 雾化室、ICP/ICP-MS 矩管、ICP/ICP-MS 采样锥截取锥；色谱柱、空心阴极灯电源、空心阴极灯激活器、高性能空心阴极灯电流分配器、比色皿、标准物质、进样杯等分析测试仪器耗材配件，常规型号现货供应，特殊型号可定制。

公司产品与国内外各品牌仪器完全配套，完全配套于北分瑞利、普析通用、东西电子、瀚时制作所、北京华洋、科创海光、博晖创新、北京纳克、北京美诚、北京瑞昌、上海天美、上海精科（上分厂）、上海光谱、浙江福立、江苏天瑞、安徽皖仪、武汉天虹、辽宁分析、沈阳华光等国内知名品牌，同时完全兼容配套于美国珀金埃尔默PE、美国瓦里安Varian、美国热电Thermo (Unicam)、美国惠普HP、美国安捷伦Agilent、美国巴克Buck、美国利曼Leeman、美国力可Leco、美国贝尔德Baird、美国沃特世Waters、德国耶拿Analytic Jena、德国斯派克Spectro、澳大利亚GBC、加拿大欧罗拉Aurora、英国可林kwicklink、英国派尤尼堪（尤里卡）、日本日立Hitachi、日本岛津Shimadzu、日本堀场Horib等国外知名品牌。国产产品与原装产品兼营，零售批发兼营。

公司产品广泛运用在疾控系统、质检系统、商检系统、农检系统、环境检测系统、地质冶金系统、厂矿系统、医药系统、自来水系统、石油系统、科研系统和大专院校等，在国内外拥有广泛的用户群，产品性能优异，质量稳定，产品档次齐全，高性价比，深受国内外用户的一致好评。

公司自创立迄今以“用户第一、诚信为本”为经营理念，以“追求卓越、挑战未来”为企业精神，以“发展、创新、改革、开放”为指导思想，“一切为了用户”的服务宗旨，注重专业技术的提升以求研究开发与创新技术为发展宗旨，不断的发展和完善。将“理念、人才、技术、产品”融为一体，落实 ISO 国际品质认证，全面发展。致力于打造“龙天韬略”精品产品品牌和高品质服务品牌，倡导与客户双赢共荣，做客户值得信赖的朋友！

公司建立有完善的产品质量监测控制系统，严格执行公司原料采购标准、生产工艺标准、质量监测标准，全面确保公司产品质量。公司拥有完善的售前、售后服务支持。对产品邮寄运输过程中损坏及在使用过程中出现产品质量问题，一律负责更换。严密的品质管理制度、完善的质量保证体系和忠诚的售后服务是本公司的郑重承诺。以优质、高效、快捷服务国内外新老客户，以一流的生产技术、精湛的制造工艺，可靠的质量保证，走向国际市场，欢迎国内外人士来电来函洽谈指导。

联系方式

通信地址：北京市西城区西安门大街光明胡同 23 号院

开户银行：中国工商银行股份有限公司北京金融街支行营业室

电 话：010-66039918

联系人：武小姐

梁先生

QQ: 229061567

QQ: 229061583

E - Mail: bjlttl@126.com

邮 编：100032

账 号：0200 2168 0920 0048 714

传 真：010-66035499

手 机：13810553198

手 机：13810794198

网 站：www.bjlttl.com.cn