DOI:10.3969/j.issn.2095－1035.2011.02.0008

石墨炉原子吸收光谱法测定水生动物中的铬

毛志瑛

(常州市环境监测中心站,常州 213000)

摘　要　采用硝酸和过氧化氢对匀浆过的水生动物进行微波消解,石墨炉原子吸收光谱法测定鱼肉中的铬含量。首先,对微波消解酸体系和微波程序进行了优化,硝酸用量为2.5 mL、过氧化氢用量为2.0 mL,逐步升温到190 ℃,消解28 min时试剂用量少,消解效果较好;然后用石墨炉原子吸收分光光度仪对几种水生生物中的铬进行测试,方法检出限为0.02 mg/kg,测定结果的相对标准偏差为0.010%～0.056%(n=6),加标回收率为83%～105%。结果表明:生长期长,生活在水体底部的水生生物中的铬含量相对较高。

关键词　水生动物;铬;石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号:O657.31　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:2095－1035(2011)02－0047－03

Determination of Cr in Aquatic Animals by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

MAO Zhiying

(*Changzhou Environmental Monitoring Center*, *Changzhou* 213000, *China*)

Abstract　Chromium in fish meat was determined by graphite furnace atomic absorption Spectrometry. The aquatic animal samples after being homogenated were digested with HNO_3 and H_2O_2 by microwave digestion method. The acidic systems and microwave digestion procedures were optimized. Best results were obtained when the samples were digested in the mixture of 2.5 mL HNO_3 and 2.0 mL H_2O_2 at 190℃ (Note: the digestion temperature should be stepwise increased up to 190℃) for 28 mins. The detection limit for Cr was 0.02 mg/kg. The relatively standard deviations of the data were 0.068%～0.138% (n=6) and the recovery coefficients were 83%～105%. According to this study, it concluded that due to longer growth cycles of the aquatic animals that lived at the bottom of waters, the contents of Cr in the aquatic animals were relatively higher.

Keywords　aquatic animal; Cr; graphite furnace atomic absorption spectrometry

1　引言

铬是自然界中广泛存在的一种元素,主要分布于岩石、土壤、大气、水及生物体中,动、植物体内则含有微量铬。自然界铬主要以三价铬和六价铬的形式存在。三价铬参与人和动物体内糖与脂肪的代谢,是人体必需的微量元素;六价铬则是明确的有害元素,能使人体血液中某些蛋白质沉淀,引起贫血、肾炎、神经炎等疾病,长期与六价铬接触还会引起呼吸道炎症并诱发肺癌或者引起侵入性皮肤损害,严重的六价铬中毒还会致人死亡。由于铬及其化合物广泛应用于化工、电镀、印染等工业。它常以粉尘、蒸气、废水形式污染空气、水源、水生动物和农作物,因此过量铬对人类的危害也不可忽视。肾脏是铬的

收稿日期:2011-02-14　　**修回日期**:2011-03-26

作者简介:毛志瑛,女,高级工程师。主要从事环境中重金属的研究。E-mail:maozhiying1965@yahoo.com.cn

主要靶向器官之一，主要引起肾小管损伤。cr^{6+} 易吸收，铬在肾脏的生物半衰期是 30 d。水生生物如鱼、蚌、螺等对水体中的铬有很强的吸收作用和一定的蓄积作用，通过食物链能够明显地增加铬在人体内的含量。这些水生生物中铬的含量比较低，其测定常用方法主要有二苯碳酰二肼分光光度法、原子吸收光谱法、ICP-AES 法等，笔者采用石墨炉原子吸收光谱法测定了水生生物体中的铬，用此方法，灵敏度高，能满足要求。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

原子吸收光谱仪（美国瓦里安公司 AA240Z 型），配备铬空心阴极灯；中压微波消解仪（美国 CEM 公司）；硝酸钯溶液（5 g/L）：用光谱纯的金属钯加硝酸加热溶解后用去离子水配制而成；铬的标准溶液（50.0 μg /L）：用铬标准储备液（1.00 g/L，中国环境监测总站）逐级稀释而成。

2.2 仪器条件

水生生物体中铬的含量较低，而石墨炉原子吸收光谱法测定铬的灵敏度较高，只要选择合适的实验条件，一般能满足测试要求。石墨炉原子吸收光谱法实验条件如下：灯电流：7.0 mA；狭缝：0.2 nm；保护气体：高纯氩，流量为 300 mL/min；背景校正：塞曼扣背景；波长：357.9 nm。样品进样量为 20 μL；基体改进剂为 5 g/L 的硝酸钯溶液，进样量为 5 μL。

石墨炉原子吸收光谱法测定铬的操作步骤见表 1。

表 1 石墨炉原子吸收光谱法测定铬的操作步骤

Table 1 The experimental procedure for the determination of Cr by furnace atomic absorbtion spectrophotometry

操作步骤	温度/℃	时间/s
1 干燥	120	30
2 灰化	1000	8
3 原子化	2650	3
4 清洗	2700	5

2.3 样品处理

将选定的水生生物体的肉样品粉碎捣匀后，称取 1 g 左右（精确至 0.0001 g）[1]，放于消解罐中，加入少量的去离子水将样品浸湿，再加入适量的硝酸和过氧化氢，盖好后在微波消解仪上消解，消解结束后冷却，转到烧杯里在电热板上继续加热，赶酸，稍冷，再沿杯内壁加入去离子水洗涤，转移至 50 mL 容量瓶中定容后移入聚乙烯瓶中保存待测，消解后的样品是清澈透明的[2-4]。

3 结果与讨论

3.1 微波消解实验

在用微波消解样品时，由于在密闭容器中进行有机合成反应，可能有潜在的危险，因此在实验初期对不明样品应严格控制溶剂及样品量。溶液的总体积限制在 8 mL 左右，有机样品要加入一定量的硝酸和过氧化氢，还需要加入少量的蒸馏水将样品浸湿，因此将消解液的总量控制在 5 mL 左右，用中压微波消解仪消解有机样的通用方法进行试验，同时考虑到分析的检出限，将取样量定为 1 g 左右。微波消解程序的选择见表 2[3-4]。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	600	5	120	3
2	600	3	150	5
3	600	3	170	5
4	600	3	180	10
5	600	5	190	5

3.2 硝酸和过氧化氢的用量

选用 3.1 消解程序，采用同一条鱼对硝酸和过氧化氢的用量比例进行试验，试验结果表明，硝酸用量为 2.5 mL、过氧化氢用量为 2.0 mL 时，试剂用量较少、消解效果较好。

3.3 空白实验

将少量的去离子水、2.5 mL 浓硝酸和 2.0 mL 过氧化氢与样品一起进行处理，试验结果表明，同样批号的硝酸和过氧化氢空白波动很小，11 次全程序空白实验的相对标准偏差为 0.126。

3.4 标准工作曲线

用铬标准溶液配制浓度为 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L 的铬标准系列溶液，以硝酸钯为基体改进剂[5]，用石墨炉原子吸收光谱法测定，结果见表 3。

表 3 铬标准曲线的绘制

Table 3 The standard curve for Cr determination

浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	0.000	0.00	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
吸光度	0.0096	0.0084	0.1556	0.3027	0.4329	0.5765	0.6846

以铬的浓度对吸收峰面积采用分析仪器自身所配备的新合理法进行回归，得回归方程为 $Y=X/(-0.00350X^2-0.00102X+0.01547)$，特征浓度 0.28 μg/L，$Y=0.0031X-0.002$，(X 为吸收峰面积、Y 为浓度)相关系数为 1.0000。

把试剂空白作为样品，进行 11 次重复测定，以 3 倍标准偏差作为方法检出限，称样量以 1 g 计算，预处理后定容至 50 mL，方法检出限为 0.02 mg/kg。

3.5　方法的精密度

采取湖中不同区域的鳙鱼、蚌和环棱螺样品，分别匀浆后，各称取 6 份，按 2.3 样品预处理方法处理后，进行测定，测定结果及相对标准偏差见表 4。

表 4　精密度测定结果($n=6$)

Table 4　Precision of the analyses ($n=6$)

样品序号	铬含量分析结果/(mg·kg⁻¹)						平均值/(mg·kg⁻¹)	相对标准偏差
1 环棱螺(湖南区)	1.530	1.550	1.570	1.500	1.530	1.540	1.540	0.023
2 环棱螺(繁保区)	0.534	0.548	0.542	0.529	0.537	0.549	0.540	0.014
3 鳙鱼(湖南区)	0.660	0.658	0.667	0.655	0.670	0.673	0.663	0.056
4 鳙鱼(繁保区)	0.324	0.335	0.328	0.342	0.346	0.322	0.333	0.029
5 蚌(湖南区)	0.945	0.956	0.958	0.963	0.942	0.938	0.950	0.010
6 蚌(繁保区)	0.473	0.468	0.479	0.452	0.448	0.461	0.464	0.026

3.6　方法的准确度

取 3.5 其中 4 个样品进行加标回收试验，测定结果及回收试验结果见表 5。回收率在 83%～105%，能达到分析要求。

表 5　回收试验结果($n=6$)

Table 5　Recovery of the analyses($n=6$)

样品编号	本底值/(mg·kg⁻¹)	加标量/(mg·kg⁻¹)	加标样/(mg·kg⁻¹)	回收量/(mg·kg⁻¹)	回收率/%
1	1.540	0.500	1.955	0.415	83
2	0.540	0.500	0.975	0.435	87
3	0.663	0.500	1.123	0.460	92
4	0.333	0.500	0.858	0.525	105

4　结论

通过实验可知，利用微波消解技术，用石墨炉原子吸收光谱法可以很好地测定鱼中的铬，灵敏度高，分析的精密度和准确性都能达到要求。从我们对本地区湖中铬的调查来看，水、底泥和水生生物中的铬含量有着很好的相关性，在同一湖区内，蚌、螺的铬的含量要高于鱼类，而鱼类中鳙鱼的铬含量要高于鲫鱼，这主要是取决于生物的生长期和生物习性，生长期长，生长在底部的水生生物中铬含量相对较高。

参考文献

[1] 河北省卫生防疫站，河南省食品卫生监督检验所，华西大学，南京铁道医学院. GB/T5009.123－2003《食品中铬的测定第一法石墨炉原子吸收光谱法》[S]. 2003.

[2] 阎军，胡文祥主编. 分析样品制备[M]. 北京：解放军出版社，2003：23.

[3] 毛志瑛. 石墨炉原子吸收法测鱼中的铅[J]. 化学分析计量，2005，14(5)：57-58.

[4] 毛志瑛. 原子吸收法测定烟草中的镉[J]. 现代分析仪器，2006，(5). 107-108.

[5] 李梅. 原子吸收分析中的基体改进技术[M]. 北京：北京大学出版社，1991：110 -112.