

微波消解-塞曼石墨炉原子吸收光谱法检测贝类中的铬

顾捷^{1,2}, 刘琴^{1,2}, 祝银^{1,2}, 王范盛^{1,2}, 方旭波^{3*}

(1.浙江省海洋水产研究所, 浙江 舟山 316021; 2.浙江省海水增养殖重点实验室, 浙江 舟山 316021;
3.浙江海洋学院 食品与医药学院, 浙江 舟山 316012)

摘要:建立了分析贝类样品中铬含量的微波消解-塞曼石墨炉原子吸收光谱法, 并对样品前处理方法和检测条件进行探讨。实验结果表明, 利用微波消解进行前处理的样品溶样均匀, 样品消解完全。石墨炉铬工作曲线浓度范围设定在 $0.00\sim 15.00\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, 铬浓度与其吸光值呈良好的曲线关系, 得出的新合理一元二次方程相关系数 $r=1.0000$ 。同时对3种贝类样品进行平行测定和加标回收率测定, 平行性好, 加标回收率保持在 $82\%\sim 95\%$ 。并利用国家标准物质海带和贻贝成份分析标准物质进行质量控制, 得到的测定值在标准证书的允许误差范围内, 相对标准偏差分别为 2.93% 和 2.54% 。表明该方法具有操作简便、灵敏度高、准确可靠等优点, 适合贝类等水产品中铬含量的检测。

关键词:微波消解; 塞曼石墨炉原子吸收光谱法; 贝类; 铬

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 01-0076-04

贝类种类繁多, 常见的如缢蛏、青蛤、文蛤、牡蛎、泥蚶、贻贝等, 因其烹煮方便, 口味鲜美, 历来深受大众欢迎。然而贝类由于其特殊的生理机构和习性, 对各种重金属有较强的生物累积能力。近年来, 随着沿海工业污染的进一步扩散, 贝类养殖环境愈发严峻。贝类体内的重金属残留, 除了常见的铅、镉等以外, 铬也是比较突出的一种, 尤其是去年曝光的“毒胶囊”事件, 使公众对于铬的关注度空前高涨。铬的其中一种价态——六价铬在生产环境中对人体更多的是慢性危害, 某些六价铬的化合物被发现在体内具有致癌作用。据报道, 当空气中六价铬浓度为 $0.015\sim 0.033\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 就可以发生呼吸系统炎症和鼻粘膜萎缩性、肥大性变化。当浓度为 $0.15\sim 0.3\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 会出现鼻中隔穿孔, 长期作用进而引起肝硬化、肺气肿、支气管扩张, 甚至引发癌症。人体长期接触铬酸盐, 味觉和嗅觉可以减退以至消失, 手掌皮肤干裂、皮肤溃疡和过敏反应, 还会出现肠胃症状譬如胃痛、胃炎

甚至消化溃疡等^[1]。因此, 对于食品, 尤其是贝类中铬的检测要求也愈加严格。

目前测定贝类中的铬主要采用的食品安全国家标准为 GB/T 5009.123-2003^[2], 推荐的方法有原子吸收石墨炉法、示波极谱法等。此外, 还有学者也提出了二苯碳酰二肼分光光度法、容量法、电感耦合等离子体发射光谱法以及反应堆中子活化法等^[3]。但是, 其它几种方法或受仪器硬件限制, 灵敏度低, 重现性差, 或操作过于繁琐, 不适合贝类样品的精细检测。通过日常工作摸索, 笔者选择微波消解对贝类样品进行前处理, 应用塞曼扣背景的石墨炉原子吸收光谱法检测贝类样品中的铬含量, 效果更好, 且仪器和试剂都比较常见。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 制样

新鲜贝类(笔者主要取用缢蛏、泥蚶、贻贝等3

收稿日期: 2013-07-29.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省科技计划资助项目(2012F20026)。

第一作者: 顾捷(1980—), 女, 浙江舟山人, 助理工程师, 主要研究方向: 渔业环境与水产品质量安全。E-mail: 2210346257@qq.com

*通信作者: 方旭波(1972—), 男, 浙江舟山人, 副教授, 主要研究方向: 食品科学与工程、食品质量与安全。E-mail: fxb70@163.com

种)洗净去壳, 取可食用部分, 用匀浆机打成匀浆, 装入专用样品袋中, 放进冰柜内储存.

1.1.2 试剂

硝酸(优级纯), 德国 RDH 公司; 30%过氧化氢(优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 铬标准贮备液($1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 国家标准物质研究中心); 实验用水为去离子水.

1.2 仪器与设备

ETHOS-1 型微波消解仪(附专用高压消解罐及数字控温赶酸架), 意大利 Milestone; AA240Z 石墨炉原子吸收光谱仪(带石墨炉自动进样器), 塞曼(Zeeman)扣背景, 配有铬空心阴极灯、热解涂层石墨管, 美国 Varian 公司; 高纯氩气(纯度 99.99%), 林德比欧西气体工业公司; 及其它实验室常用仪器设备.

1.3 试验条件

1.3.1 微波消解前处理

样品从冰柜中取出解冻, 称取 $0.5\,\text{g}$ 左右于干燥洁净的聚四氟乙烯消解罐中, 加 $6\,\text{mL}$ 硝酸和 $2\,\text{mL}$ 30%过氧化氢, 加盖放置过夜. 不同的贝类样品分别称取 12 份, 6 份做平行测定, 6 份加入含铬 $1\,\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准物质作回收率实验. 次日将消解罐加外罐密封后装入微波消解仪, 进行微波消解. 待消解完成, 消解罐外罐温度冷却至室温后, 用配套扭力扳手打开. 将消解罐去盖, 按序放置到数字控温赶酸架上, 温度设置为 $200\sim 210\,^{\circ}\text{C}$. 加热赶酸至罐内样液剩 $1\sim 2\,\text{mL}$ 左右结束. 冷却至室温后, 将罐内液体全部转移至 $25\,\text{mL}$ 玻璃比色管内, 用去离子水稀释至刻度定容. 同时做试剂空白, 待测.

1.3.2 质量控制

采用国家标准物质——海带成份分析标准物质(GBW08517)和贻贝成份分析标准物质(GBW08571), 并按照笔者设立的实验条件进行质量控制.

1.3.3 塞曼石墨炉原子吸收光谱仪工作条件及升温程序

将 $1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铬标准贮备液用 1%硝酸溶液逐级稀释成 $0.01\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铬标准使用液备用. 石墨炉吸收光谱仪按照设定的工作条件和升温程序, 自动进样配制成 $0.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00, 15.00\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铬标准系列浓度, 进样 $10\,\mu\text{L}$, 应用

ZEEMAN 扣背景法扣除背景, 绘制工作曲线和测定样品.

光谱仪的工作条件见表 1, 光谱仪的升温程序见表 2.

表 1 原子吸收光谱仪工作条件

测定元素	灯电流/mA	波长/nm	狭缝/nm	Zeeman 类型
Cr	7.0	357.9	0.2	峰高

表 2 石墨炉升温程序

步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/s	流量/ $(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$
干燥	85	5.0	0.3
	95	40.0	0.3
	120	10.0	0.3
	600	6.0	0.3
灰化	750	5.0	0.3
	1\,000	5.0	0.3
	1\,100	6.0	0.3
	1\,100	3.0	0.0
原子化	2\,600	2.0	0.0
	2\,600	4.0	0.0
净化	2\,700	2.0	0.3

2 结果与分析

2.1 标准曲线

以吸光度-铬浓度作工作曲线(即吸光度 Abs 为纵坐标, 铬浓度为横坐标), 曲线拟合方式采用仪器自带模式新合理, 最后得到的标准曲线(图 1).

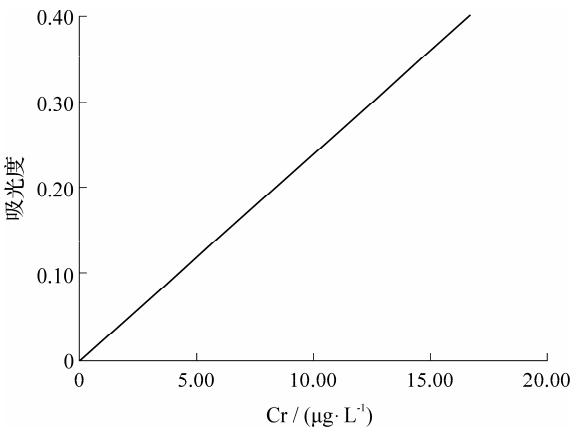


图 1 铬标准曲线

由图 1 可见, 依照设立的铬浓度范围在 $0.00\sim 15.00\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 铬浓度与其吸光值之间呈现出良

好的线性关系, 相关系数 $r=1.0000$, 特征浓度为 $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2 3种贝类样品含量及其加标回收率

对3种不同贝类样品分别进行6次平行测定, 得到的样品铬含量及其加标回收率(表3~表5), 从表中数据也进一步表明该方法精密度及重现性好.

表3 缢蛏及其加标回收率测定结果

样品含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标后样品 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收 率*/%
0.883	1	1.822	94
0.851	1	1.730	88
0.839	1	1.685	85
0.868	1	1.704	84
0.784	1	1.681	90
0.812	1	1.646	83

注: 平均回收率为87%, 下同.

表4 泥蚶及其加标回收率测定结果

样品含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标后样品 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收 率*/%
0.486	1	1.328	84
0.508	1	1.455	95
0.519	1	1.420	90
0.477	1	1.334	86
0.525	1	1.383	86
0.460	1	1.282	82

表5 贻贝及其加标回收率测定结果

样品含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标后样品 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收 率*/%
0.425	1	1.274	85
0.466	1	1.295	83
0.432	1	1.321	89
0.501	1	1.373	87
0.479	1	1.390	91
0.448	1	1.300	85

2.3 国家标准物质质量控制

采用国家标准物质海带和贻贝成份分析标准物质按照本方法设立的最佳实验条件分别进行6次平行测定, 结果见表6, 相对标准偏差分别为2.93%和2.54%, 表明该方法能够有效地达到质量

控制目的, 溯源性好, 准确率高.

表6 2种国家标准物质测定结果

标准物质	测定值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
海带	0.602	0.599	0.624	0.633	0.611	0.645
贻贝	0.581	0.561	0.578	0.605	0.593	0.585
标准物质	标准值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		相对标准偏差/%			
海带	0.63±0.08		2.93			
贻贝	0.57±0.08		2.54			

3 结论

微波消解技术是近年来已日渐成熟并普遍应用的样品消解新技术, 将待测样品置入密闭式微波容器中, 样品因微波的作用表面层不断地与酸反应, 促使样品快速溶解, 基本降低了试样在传统消解过程中的损失和交叉污染的可能性, 同时可以有效减少某些易挥发元素的损失, 譬如As、Hg、Se等. 对微波消解效果影响最大的其中一个因素是加入的酸的种类和比例. 本方法通过长期的实验摸索, 确立最佳的硝酸:30%过氧化氢的比例为3:1 (v/v), 刚好可以完全覆盖称样量为0.5 g左右的样品, 而且经微波消解赶酸后得到的消解液基本澄清透明, 底部沉淀少.

贝类样品经微波消解后通过塞曼扣背景的石墨炉原子吸收光谱法检测其中的铬含量, 可扣除强烈的背景干扰. 经本方法检测得到的工作曲线相关系数 r 可以达到1.0000. 采用本方法对3种贝类样品进行的平行测定和加标回收率测定, 平行性好, 加标回收率保持在82%~95%. 同时应用国家标准物质进行质量控制, 得到的测定值在标准证书的允许误差范围内, 相对标准偏差分别为2.93%和2.54%.

实验结果表明, 通过微波消解仪和塞曼石墨炉原子吸收光谱法的有效结合, 完全可以满足贝类样品中铬含量的精密检测.

参考文献:

- [1] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(增):8-9, 28.
- [2] GB/T 5009.123-2003, 食品中铬的测定[S].
- [3] 王海涛, 蔺玉华, 卢玲, 等. 塞曼石墨炉原子吸收法测

- 定水产品中的铬[J]. 光谱实验室, 2003, 20(6):955-958.
- [4] 许萍, 牟仁祥, 曹赵云, 等. 密闭式微波消解方法综述[J]. 光谱实验室, 2009, 26(1): 57-59.
- [5] 吕海燕, 曾江宁, 周青松, 等. 浙江沿岸贝类生物体中 Hg、Cd、Pb、As 含量的分析[J]. 东海海洋, 2001, 19(3): 25-31.
- [6] 励建荣, 李学鹏, 王丽, 等. 贝类对重金属的吸收转运与累积规律研究进展[J]. 水产科学, 2007, 26(1):51-54.
- [7] 兰柳春, 廖永志, 黎小正, 等. 微波消解石墨炉原子吸收法测定水产品中铅的研究[J]. 广西农业科学, 2009, 40(6):764-767.

Determination of Chromium in Shellfish Using Microwave Digestion and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer with Zeeman Correction

GU Jie^{1,2}, LIU Qin^{1,2}, ZHU Yin^{1,2}, WANG Fan-sheng^{1,2}, FANG Xu-bo^{3*}

(1. Marine Fisheries Research Institute of Zhejiang, Zhoushan 316021, China;

2. Key Lab of Mariculture & Enhancement of Zhejiang Province, Zhoushan 316021, China;

3. School of Food and Pharmacy, Medical School for Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316012, China)

Abstract: In this paper, the method for determining chromium in shellfish is studied using Microwave Digestion and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) with Zeeman correction. The results of analysis demonstrate that by Microwave Digestion, the samples are digested evenly and completely. When chromium working curve is linear within the range of $0.00\sim 15.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, it is found that chromium concentration can be described by a smooth curve with the correlation coefficient $r=1.0000$. Based on this working curve, the results of *Sinonovacula constricta* can be determined. Comparing *Tegillarca granosa* with Mussel in their recovery rates, it is found that the latter can reach as high as 82%~95%. Moreover, the accuracy and precision of this method are also tested with the national standard substance (*Laminaria japonica* Aresch and Mussel). It shows that the errors of the results fall within the permissible range. The relative standard deviations were 2.93% and 2.54%. To conclude, with high sensibility, high quality and simple procedure, the Microwave Digestion and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) equipped with Zeeman correction, is suitable for determination of chromium in shellfish samples.

Key words: microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometer(GF-AAS) with zeeman correction; shellfish; chromium

(责任编辑 章践立)