

张 聪,宋 超,袁丽萍,等. 基于环境中不同介质的重金属铬检测回收率的比较[J]. 江苏农业科学,2016,44(5):425-427.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.05.122

基于环境中不同介质的重金属铬检测回收率的比较

张 聪¹, 宋 超², 袁丽萍², 刘 颖³, 陈家长^{1,2}

(1. 南京农业大学无锡渔业学院,江苏无锡 214081;2. 中国水产科学研究院淡水渔业研究中心/
农业部水产品质量安全环境因子风险评估实验室(无锡),江苏无锡 214081;3. 无锡市农业委员会,江苏无锡 214000)

摘要:对环境中水体、鱼体及沉积物3种不同介质建立了适合的检测重金属铬的方法。采用电热板湿法消解法对样品进行预处理,用原子吸收分光光度计检测样品中铬的含量。结果显示:每次检测所作标准曲线相关系数在99.4%以上,仪器检测限为 $(1.449\ 8 \pm 1.855\ 4)\ \mu\text{g}/\text{kg}$,符合试验的要求。3种样品的加标回收率分别是水样回收率为 $(111.28 \pm 5.86)\%$,鱼样回收率为 $(91.43 \pm 13.56)\%$,沉积物回收率为 $(89.70 \pm 16.03)\%$ 。对3种不同介质的重金属铬的回收率分析发现,Water method的回收率显著高于($P < 0.05$)其他2种介质的回收率。本次试验方法样品前处理过程简单,适合样品数量较多的情况,回收率较高,精密度和稳定性也较高,表明该研究建立的水环境中重金属检测方法结果准确可靠。

关键词:环境;铬;检测方法;回收率;精密度;稳定性

中图分类号: X830;X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)05-0425-03

重金属铬是一种环境污染物,也是我国水环境优先控制黑名单中的典型污染物之一^[1]。六价铬多溶于水中并在水中稳定存在,其对水生生物有致死作用,对人体健康也有一定的影响^[2-3]。研究发现重金属铬是一类有蓄积毒性的污染物,具有致突变性和致癌性,对人的呼吸系统、消化系统、神经系统都能产生损害作用^[4]。

关于重金属铬的消解方法有干灰化法^[5]、常压湿法消解法^[6-7]、微波消解法^[8]和脉冲悬浮法^[9]。微波消解法是目前研究者普遍使用的方法^[10-11],但是此方法一次性消解的样品较少,不适合对批量样品的分析。然而,电热板湿法消解法具有较好的回收率、较高的准确度,适用于批量生产,是分析较多样品时的最佳优选方法。原子吸收光谱法是水系样品重金属分析的常用方法,具有操作简单、价格低廉且分析快速等特点^[12-13]。本试验采用电热板消解法对样品进行处理,用石墨炉原子吸收分光光度计对样品进行分析,来建立鱼、水和沉积物3种不同前处理重金属铬的检测方法。本研究对制定水环境中铬的检测方法有一定的参考作用,对评价环境污染有现

实意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:WFX-210 原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司);DigiBlock ED54 电热消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)。

试剂:硝酸;30%双氧水(国药集团化学试剂有限公司);铬元素标准溶液(GBW08614,环境保护部标准样品研究所);铬环境标准样品(GSB07-1187-2000,环境保护部标准样品研究所)。

本试验所用玻璃和塑料仪器先用洗涤剂和清水清洗,再用10%硝酸浸泡24 h以上,用去离子水冲洗干净。所用试剂均为优级纯。

1.2 样品前处理

1.2.1 水样前处理方法及空白加标(Water method) 在消解管中加入去离子水25 mL(在加标试验中加入10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准品), HNO_3 1.25 mL,放置于90 $^\circ\text{C}$ 电热板上,消煮至水样剩余7、8 mL时,冷却,加入 HNO_3 1.25 mL、 H_2O_2 2.5 mL,继续消煮至样品剩余1 mL时停止加热,最后定容至25 mL。

1.2.2 鱼样前处理方法及空白加标(Fish method) 鱼样在室温下自然解冻,测量体长、体质量基本数据,用不锈钢剪刀

[J]. 地理学报,2003,58(5):643-650.

[10] 刘纪远. 中国资源环境遥感宏观调查与动态研究[M]. 北京:中国科学技术出版社,1996:171-188.

[11] Costanza R, D'Arge R, de Groot R, et al. the value of the world's ecosystem services and natural capital [J]. Nature, 1997, 386(6630):253-260.

[12] 谢高地,甄霖,鲁春霞,等. 一个基于专家知识的生态系统服

务价值化方法[J]. 自然资源学报,2008,23(5):911-919.

[13] 谢高地,肖玉,甄霖,等. 我国粮食生产的生态服务价值研究[J]. 中国生态农业学报,2005,13(3):10-13.

[14] 湖南省统计年鉴:2001—2014[M]. 北京:中国统计出版社,2001-2014.

[15] 谢高地,鲁春霞,冷允法,等. 青藏高原生态资产的价值评估[J]. 自然资源学报,2003,18(2):189-196.

和镊子取鱼背部肌肉。用分析天平称同一条鱼 1 g 鱼肉的 3 份样品,分别放入酸洗过的消解管中,加入浓 HNO₃ 5 mL,盖上盖子并摇匀,室温下预消解过夜。

对于 3 份样品做不同的处理:一份样品加入 10 μg/L 的标准液,一份样品加入 40 μg/L 的标准液,另一份样品不作处理。空白试验只加入 25 mL 的去离子水。

置于恒温电热板上 110 ℃ 加热 3 h,冷却后,加入 1 mL H₂O₂,110 ℃ 加热 30 min。冷却后,用去离子水定容至 25 mL,混匀备用。

1.2.3 沉积物前处理方法及空白加标(Sediment method)
沉积物冷冻干燥,用研钵磨碎,过 100 目筛,保存于聚乙烯瓶中,超低温保存。取 3 份同一沉积物样品 0.2 g 放入消解管中,加标和空白试验与鱼样的处理方法相同。加 15 mL 50% HNO₃,置于恒温电热板上 105 ℃ 加热 10 h,冷却,加 0.5 mL H₂O₂,105 ℃ 加热 15 min,再冷却,加 0.5 mL H₂O₂,105 ℃ 加热 15 min。用去离子水定容至 25 mL,混匀备用。

1.3 样品分析

用石墨炉原子吸收分光光度计对消解后的样品进行分析。仪器条件:波长 357.9 nm,狭缝 0.2 nm,灯电流 3 mA。温度控制见表 1。

表 1 石墨炉温度控制		
步骤	温度(℃)	保持时间(s)
干燥	100	20
灰化	800	15
原子化	2 700	3

2 结果与讨论

2.1 铬标准曲线绘制及回归方程

先将 1 000 μg/mL 的铬标准溶液稀释成 1 μg/mL 的铬标准使用液。再准确吸取 1 μg/mL 的铬标准使用液 0、1、2、3、4、5 mL 到 100 mL 容量瓶中,分别加入 2 mL 硝酸,用蒸馏水定容,摇匀。

对于 3 种不同的处理方法,每次在样品测试前均作标准曲线,相关系数在 99.4% 以上,符合试验要求。试验所对应的标准曲线浓度梯度是一样的,结果没有差异性(表 2)。

2.2 检测限

本试验所用石墨炉原子吸收分光光度计的检测限为(1.449 8 ± 1.855 4) μg/kg。陈素兰等用原子吸收分光光度法测定长江江苏段生物体内重金属时,铬的检测限为 0.25 mg/kg^[14];谢文平等用原子吸收分光光度法测鱼体内重金属时,铬的检测限也为 0.25 mg/kg^[15]。刘丹赤等^[16]和覃东立等^[17]分别用 ICP - AES 和 ICP - MS 测定鱼体内重金属时,铬的检测限为 0.001 5 μg/mL 和 0.001 mg/kg。本次试验的检测限远低于 0.25 mg/kg,符合试验的要求。

2.3 回收率

水样处理方法试验求得回收率为(111.28 ± 5.86)%,RSD 为 5.27%。用此方法处理的试验,回收率均高于 100%。

鱼样处理方法试验回收率为(91.43 ± 13.56)%,RSD 为 14.83%,基本符合试验要求。从结果可以看出,第 2、3 次的回收率高于 100%,而最后 2 次的回收率则低于 80%,可能由于试验和机器运行时间较长,对机器的准确性产生了影响。

表 2 检测方法的线性方程和检测限				
批次	方法	相关系数	回归方程	仪器检测限(μg/kg)
1	Water method	0.998	y = 0.013x + 0.008	1.572
2	Water method	0.996	y = 0.011x + 0.006	0.219
3	Fish method	0.996	y = 0.006x - 0.007	0.358
4	Fish method	0.998	y = 0.009x + 0.003	0.339
5	Fish method	0.996	y = 0.012x - 0.008	7.240
6	Fish method	0.999	y = 0.011x - 0.006	0.087
7	Fish method	0.994	y = 0.006x - 0.018	0.900
8	Fish method	0.998	y = 0.012x + 0.000	0.130
9	Fish method	0.998	y = 0.007x - 0.014	0.299
10	Fish method	0.998	y = 0.007x - 0.011	2.080
11	Fish method	0.996	y = 0.017x - 0.042	4.740
12	Fish method	0.997	y = 0.011x + 0.009	0.253
13	Fish method	0.998	y = 0.008x - 0.001	0.705
14	Sediment method	0.995	y = 0.008x + 0.013	0.274
15	Sediment method	0.998	y = 0.008x - 0.005	0.415
16	Sediment method	0.999	y = 0.009x - 0.008	1.930
17	Sediment method	0.996	y = 0.009x - 0.006	0.495
18	Sediment method	0.994	y = 0.010x + 0.010	1.050
19	Sediment method	0.999	y = 0.010x + 0.005	2.180
20	Sediment method	0.998	y = 0.010x - 0.022	3.730

沉积物处理方法回收率为(89.70 ± 16.03)%,RSD 为 17.87%。除最后 1 次试验,其余回收率都在 85% 左右。

对 3 种不同介质的重金属铬的回收率分析发现,Water method 的回收率 > Fish method 的回收率 > Sediment method 的回收率,主要原因应该是消解过程的时间问题,消解时间越长,样品损耗可能越大。Water method 的回收率显著高于(P < 0.05)其他 2 种介质的回收率(图 1),这可能是由于水样中含有的杂质较少,水中的铬就可以尽可能地被离子化,而沉积物和鱼样中可能有物质的干扰。同时,沉积物在消解完成后,还有样品残余,不像水样和鱼样成为透明的液体,可能对回收率也会有影响。但是,总体来说,所有试验的回收率基本符合要求,说明试验所用的方法对测定鱼体、水体和沉积物中重金属 Cr 的含量具有较高的准确性及可靠性。

2.4 精确性及稳定性

在样品测定时,每个样品要进行 2 次平行测试,仪器自动扣除试剂空白,2 次结果的相对标准偏差均小于 10%,符合《水环境检测规范》(SL 219—2013)^[18]中的规定,即所用的测定方法对铬元素的测定具有较高的精密度。

在测量开始和结束时,都要进行已知浓度溶液的测定,以确保试验整个过程的稳定性。

3 小结

采用 HNO₃ - H₂O₂ 为提取液的电热板消解法处理样品,用石墨炉原子吸收分光光度法^[19-20]测定样品,测定鱼体、水体以及沉积物中的重金属铬是可行的。3 种介质的回收率结果显示,Water method > Fish method > Sediment method,且 Water method 的回收率显著高于(P < 0.05)其他 2 种介质的回收率。本次试验结果表明,用文中提供的方法对样品进行分析,可以达到操作方便、设备简单、结果可靠等优点。

表3 测试方法的回收率

批次	方法	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测得量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
1	Water method	10	11.998 9	119.99
		10	10.748 8	107.49
2	Water method	10	10.817 3	108.17
		10	10.947 8	109.48
3	Fish method	10	8.524 1	85.24
		40	37.033 5	92.58
4	Fish method	10	10.552 2	105.52
		40	41.382 2	103.46
5	Fish method	10	11.291 6	112.92
		40	44.403 2	111.01
6	Fish method	10	7.306 3	73.06
		40	36.158 2	90.40
7	Fish method	10	9.064 9	90.65
		40	40.003 3	100.01
8	Fish method	10	8.924 6	89.25
		40	35.180 4	87.95
9	Fish method	10	7.775 4	77.75
		40	43.051 4	107.63
10	Fish method	10	10.685 2	106.85
		40	38.813 0	97.03
11	Fish method	10	9.603 2	96.03
		40	37.573 6	93.93
12	Fish method	10	6.829 3	68.29
		40	29.586 7	73.97
13	Fish method	10	7.175 5	71.76
		40	30.511 0	76.28
14	Sediment method	10	8.393 0	83.93
		40	39.208 9	98.02
15	Sediment method	10	7.060 1	70.60
		40	29.775 5	74.44
16	Sediment method	10	11.215 8	112.16
		40	28.685 0	71.71
17	Sediment method	10	8.348 8	83.49
		40	31.350 3	78.38
18	Sediment method	10	8.993 3	89.93
		40	39.045 2	97.61
19	Sediment method	10	9.715 6	97.16
		40	29.388 0	73.47
20	Sediment method	10	12.309 4	123.09
		40	40.748 0	101.87

参考文献:

- [1] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究,1991,4(6):9-12.
- [2] 黄玉瑶. 内陆水域污染生态学:原理与应用[M]. 北京:科学出版社,2001:106-119.
- [3] Krumschnabel G, Nawaz M. Acute toxicity of hexavalent Chromium in isolated teleost hepatocytes[J]. Aquatic Toxicology, 2004, 70(2): 159-167.
- [4] Mishra A K, Mohanty B. Acute toxicity impacts of hexavalent Chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch) [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2008, 26(2): 136-141.
- [5] 陈振比. 原子吸收测定鱼肉中的铜、铅、镉-干灰化法与湿消解法前处理样品比较[J]. 广东化工, 2009, 36(4): 180-182.
- [6] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1270-1278.
- [7] 姚智兵, 刘国尧, 侯爱玲. 样品预处理技术的应用及发展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(21): 106-107.
- [8] Palmer C D, Jr M L, Geraghty C M, et al. Determination of lead, Cadmium and Mercury in blood for assessment of environmental exposure: a comparison between inductively coupled plasmamass spectrometry and momic absorption spectrometry [J]. Spectrochim Acta Pan B, 2006, 61(8): 980-990.
- [9] 周享春, 黄春吴, 吴爱斌. 脉冲悬浮体进样火焰原子吸收光谱法直接测定土壤中铬[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(3): 97-98, 101.
- [10] 顾佳丽. 辽西地区食用鱼中重金属含量的测定及食用安全性评价[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 237-240.
- [11] 刘金铃, 徐向荣, 丁振华, 等. 海南珊瑚礁区鱼体中重金属污染特征及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(2): 262-266.
- [12] 范新峰, 张 飞, 刘海霞. 重金属检测方法研究进展[J]. 环境与发展, 2014, 26(3): 68-71.
- [13] 孙博思, 赵丽娇, 任 婷, 等. 水环境中重金属检测方法研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(7): 157-162, 174.
- [14] 陈素兰, 胡冠九, 厉以强, 等. 长江江苏段生物体内重金属污染调查与评价[J]. 江苏地质, 2007, 31(3): 223-227.
- [15] 谢文平, 陈昆慈, 朱新平, 等. 珠江三角洲河网区水体及鱼体内重金属含量分析与评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1917-1923.
- [16] 刘丹赤, 邵长明. 鱼体内重金属含量测定及其分布状况的研究[J]. 中国测试技术, 2007, 33(4): 121-122, 132.
- [17] 覃东立, 汤施展, 白淑艳, 等. 东北地区鲤、鲫、草鱼肌肉中重金属含量评价[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2): 264-270.
- [18] SL 219—2013 水环境监测规范[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 1998.
- [19] 花海蓉, 周育红, 李 丽, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定绿色食品产地土壤中的铬[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(7): 352-354.
- [20] 冯绍平, 刘 卫, 黄兆龙, 等. 高压消解-石墨炉原子吸收光谱法测定八角、桂皮中的硒含量[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(8): 304-305.

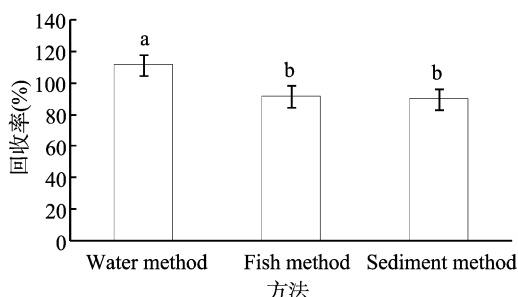
图中不同小写字母表示各处理间差异显著($P<0.05$)

图1 3种介质的回收率比较