

# 示波极谱法测定海产品中微量铬

蓝伟光

杨孙楷

(厦门水产学院食品工程系, 厦门 361021) (厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要:** 本文研究了海产品中微量铬的催化极谱测定方法, 在乙二胺—亚硝酸钠底液体系中, 可得到灵敏、清晰和稳定的极谱吸附催化波, 其导数示波极谱上的峰电位为 $-1.75\text{V}$  (Vs. S. C. E.), 检出下限达 $\mu\text{g/L}$ 级, 文中还探讨了几种不同的消化方式对测定结果的影响, 结果表明, 选择 $\text{HNO}_3\text{—HF—HClO}_4$ 混合体系消解最为完全。

**关键词:** 铬, 海产品, 示波极谱法, 测定

铬是我国沿海水域一种常见的污染物质, 它具有易富集、易积累、难治理等特点<sup>[1]</sup>, 直接影响着海产品的质量和人体的健康<sup>[2]</sup>, 另一方面, 适量 $\text{Cr(III)}$ 的存在, 却有益于人体正常的生理活动。有研究表明, 人体中铬含量过低, 会导致冠心病、糖尿病及糖、脂代谢受损等<sup>[3-5]</sup>, 因此, 测定海产品中微量铬, 无论是在环境监测, 还是在营养生理学上均有重要的意义。

测定铬的方法很多, 主要有原子吸收光谱法<sup>[6]</sup>, 中子活化法<sup>[7]</sup>, 化学发光法<sup>[8]</sup>, 催化极谱法<sup>[9]</sup>等等。催化极谱法具有仪器简单、操作方便、灵敏度高、测定快速等特点, 但文献中这种方法仅用于水样中铬的分析, 尚未见用于食品中铬的测定。

本文基于 $\text{Cr(VI)}$ 在电极上还原为 $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ 再与乙二胺— $\text{NO}_2^-$ 形成三元络合物, 在滴汞电极上产生催化极谱吸附波的原理<sup>[9]</sup>, 应用于鱼、虾、贝类等海产品中微量铬的测定, 其回收百分误差在8%以内, 变异系数小于5%。

## 1 主要仪器和试剂

JP—1A型示波极谱仪 (三电极系统、滴汞电极为工作电极、铂电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极)。

PHS—2型酸度计。

CJJ—1型磁力搅拌器。

聚四氟乙烯高压消化釜

$\text{Cr(VI)}$ 标准溶液: 准确称取 $283\text{mg K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质, 用蒸馏水溶解后定容至

本文于1989年7月8日收到。

100mL, 配成1.0mg/mL Cr(VI) 标准溶液贮备, 使用时稀释成所需浓度。

0.03mol/L 乙二胺, 0.1mol/L 亚硝酸钠。

乙二胺—亚硝酸钠混合底液: 取0.1mol/L 亚硝酸钠80mL、0.03mol/L 乙二胺20ml于500ml烧杯中, 加二次蒸馏水200ml于磁力搅拌器中搅拌混匀, 用0.1mol/L HCl调溶液pH值为9.6, 现配现用。

HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)。

以上试剂均为分析纯, 所用水为二次蒸馏水。

## 2 试验方法与条件探讨

### 2.1 试验方法

准确移取一定量的Cr(VI)标准溶液, 加入0.1mol/L 亚硝酸钠4.0ml, 0.03mol/L 乙二胺1.0ml及二次蒸馏水10ml, 在pH计上调节pH为9.6, 然后倾入25ml容量瓶中定容, 摇匀, 倾入电解池中, 在示波极谱上调节起始电位为-1.5V, 于-1.5V—-220V (Vs. S.C.E.) 之间作导数示波极谱分析, 记录峰电位及峰电流的读数。

### 2.2 pH的影响

用30ppb Cr(VI) 按试验方法仅改变溶液的pH值进行试验, 结果如图1所示。本文选择介质的pH值为9.6。同时实验还表明, 在此pH条件下, 溶液具有较大的缓冲容量。

### 2.3 NaNO<sub>2</sub>用量的选择

用30ppb Cr(VI) 按试验方法仅改变0.1mol/L NaNO<sub>2</sub>的用量进行试验, 结果如图2所示, 本文选择NaNO<sub>2</sub>的用量为4ml (在25ml总体积中)。

### 2.4 乙二胺用量的选择

用30ppb Cr(VI) 按试验方法仅改变0.03mol/L 乙二胺的用量进行试验, 结果如图3所示。本文选择乙二胺的用量为1ml (在25ml总体积中)。

### 2.5 标准曲线的绘制

#### 2.5.1 分析方法

于25ml容量瓶中, 加入乙二胺—亚硝酸钠混合底液15ml及一定量的Cr(VI) 标准

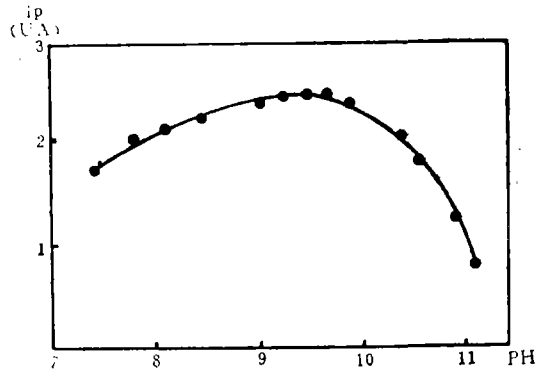


图1 pH与峰电流的关系

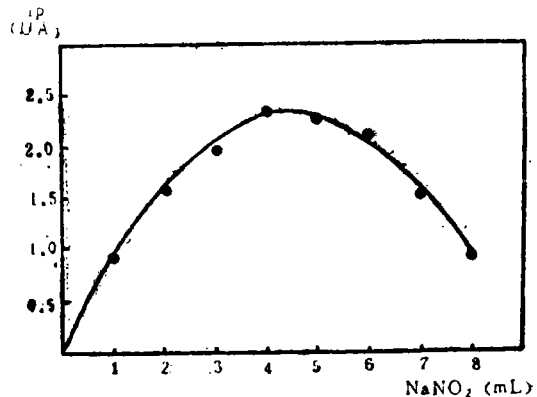


图2 NaNO<sub>2</sub>用量对峰电流的影响

溶液,加水稀释至刻度,摇匀,然后倾入电解池中,调示波极谱原点电位为 $-1.5V$ ,于 $-1.5V$ — $-2.0V$ (Vs.S.C.E)之间作导数示波极谱分析,记录峰电流及峰电位的读数。

### 2.5.2 Cr(VI)与峰高的关系

以所测得的峰电流 $i_p$ 为纵坐标,以Cr(VI)含量为横坐标,作图即得标准曲线。如图4所示。

实验结果表明,Cr(VI)浓度在 $0.1$ — $100\mu g/L$ 范围内与峰电流呈良好线性关系,检出下限达 $0.1\mu g/L$ 。

## 2.6 共存离子的干扰试验

根据海洋生物体中各种元素的存在情况<sup>[10]</sup>,本文对海产品中可能共存的各种离子进行干扰试验,结果表明,大量的 $K^+$ 、 $Na^+$ 及 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ 等离子的存在不干扰测定。其余离子的干扰情况如表1所示。参照比较文献<sup>[10]</sup>,可以认为,在一般情况下,海产品中可能共存的各种离子均不会干扰Cr(VI)的测定。

## 3 海产品测定

### 3.1 样品消化方法的比较

#### 3.1.1 $HNO_3-H_2O_2$ 消化法

称取按3.2.1方法处理后的试样 $100mg$ 于聚四氟乙烯高压消化釜中,加入 $5ml HNO_3$ ,旋紧釜盖,于 $180^\circ C$ 砂浴中加热 $30$ 分钟,冷却,旋开釜盖,加入 $2ml 30\% H_2O_2$ ,加热,蒸至近干(控制砂浴温度不超过 $185^\circ C$ ),稍冷,加入 $0.5ml 1:1 H_2SO_4$ ,加热至硫酸刚冒白烟后,加水溶解残渣,移入 $25ml$ 容量瓶中定容,剧烈摇动 $2$ 分钟,放置澄清,然后按3.2.2分析步骤进行测定。

#### 3.1.2 $HNO_3-HClO_4$ 消化法

称取按3.2.1方法处理后的试样 $100mg$ 于聚四氟乙烯高压消化釜中,加入 $3ml HNO_3$ 、 $2ml HClO_4$ ,旋紧釜盖,于 $180^\circ C$ 砂浴中加热 $30$ 分钟,冷却,旋开釜盖,继续加热蒸至近干并冒尽白烟(控制温度不超过 $185^\circ C$ ),然后用少量水清洗釜壁,蒸干稍

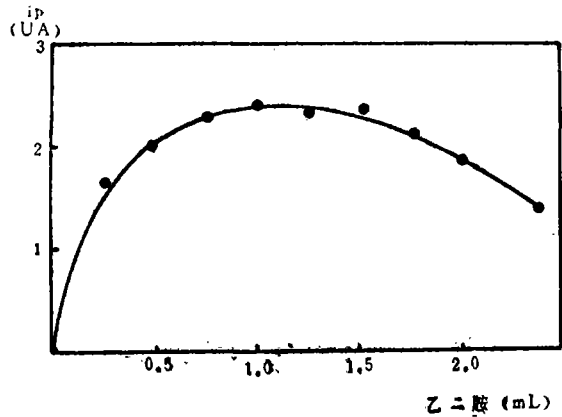


图3 乙二胺用量对峰电流的影响

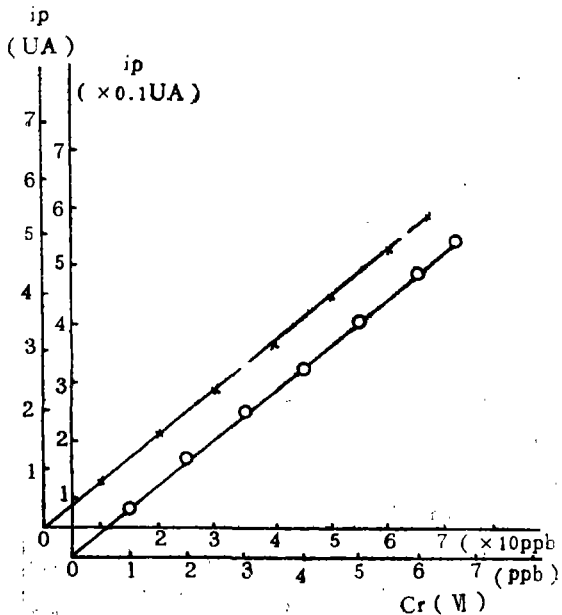


图4 标准曲线

表1 海产品中主要离子对Cr(VI)测定的干扰情况 [Cr(VI) = 20ppb]

共存离子	加入形式	[共存离子] / [Cr(VI)]	测定Cr(VI)量(ppb)	相对误差(%)
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>5</sup>	19.3	-3.5
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>5</sup>	19.1	-4.5
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	1000	20.5	+2.5
Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub>	1000	20.4	+2.0
Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	1000	20.3	+1.5
Al <sup>3+</sup>	AlCl <sub>3</sub>	500	19.8	-1.0
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	100	19.8	-1.0
Ni <sup>2+</sup>	NiCl <sub>2</sub>	100	20.7	+3.5

冷后，加入1:1H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 ml，加热至近沸，转移至25ml容量瓶中定容，以下操作同前。

### 3.1.3 HNO<sub>3</sub>—HF—HClO<sub>4</sub>消化法

称取按3.2.1方法处理后的试样0.1000g于聚四氟乙烯高压消化釜中，加入3 mL HNO<sub>3</sub>、2mLHF，旋紧釜盖，于180℃砂浴中加热30分钟，冷却，旋开釜盖，加入1mL HClO<sub>4</sub>加热赶氟至冒白烟，重复赶氟一次，继续加热蒸至近干并冒尽白烟（控制温度不超过180℃），加入1:1H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1mL，加热至刚冒白烟后加入2~3 mLH<sub>2</sub>O，然后转移至25mL容量瓶中，以下操作同前。

表2 不同消化方法的比较 (ppm)

消化方法	HNO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> —HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> —HF—HClO <sub>4</sub>
牡蛎	0.198	0.212	0.243

由表2结果可知，选择HNO<sub>3</sub>—HF—HClO<sub>4</sub>体系消化最为完全。

## 3.2 应用

### 3.2.1 试样处理

将从市场购回的鱼、虾、贝类等不同材料皆取其肉，先用自来水洗净，然后按序分别用一次、二次蒸馏水冲洗三次，于80℃烘箱内烘至18±1小时至恒重。用研钵研碎，然后按3.1.3方法消解试样。

### 3.2.2 分析步骤

根据样品铬含量的高低不同，取消解好的上层清液若干于一小烧杯中进行适当稀释，使溶液中Cr(VI)浓度在测定的线性范围内，调溶液pH值至中性或弱碱性，再定容至一定的体积，然后按2.5.1分析方法进行测定。用标准曲线法计算分析结果。

### 3.2.3 分析结果

按上述步骤，分别测定了取自厦门海区的鲮鱼、对虾、牡蛎和花蛤等四种海产品的铬含量，六次平行测定的结果及精密度如表3所示。

表3 海产品中铬的测定结果及精密度 (ppm)

试样	测定次序及结果 (n=6)						平均值 $\bar{x}$	标准偏差S	变异系数 (%)
	1	2	3	4	5	6			
鳙鱼	0.031	0.032	0.034	0.035	0.032	0.032	0.033	$1.50 \times 10^{-3}$	4.6
牡蛎	0.240	0.256	0.230	0.234	0.248	0.251	0.243	$1.02 \times 10^{-2}$	4.2
对虾	0.050	0.046	0.049	0.049	0.046	0.046	0.048	$1.86 \times 10^{-3}$	3.9
花蛤	0.130	0.118	0.124	0.132	0.138	0.146	0.131	$9.93 \times 10^{-3}$	7.6

表4 准确度试验结果 (ppm)

试样	试样含铬量	添加标准铬量	测得铬量	回收率 (%)
鳙鱼	0.033	0.050	0.086	106
牡蛎	0.243	0.250	0.418	94
对虾	0.048	0.050	0.102	108
花蛤	0.131	0.125	0.253	98

在上述试样中外加已知量的Cr(VI)标准溶液,按上述相同步骤进行测定,求出回收率,结果如表4所示。

## 4 注意事项

- 4.1 所用的玻璃器皿均需避免使用铬酸洗液,使用前需用 $2 \text{ mol/L HNO}_3$ 浸泡24小时,然后逐次用一次蒸馏水和二次蒸馏水洗净烘干待用。
- 4.2 本文根据文献[2]提供的方法进行试样处理(见3.2.1),由于海产品取样后经自来水、蒸馏水多次冲洗后烘干研碎,这样处理的目的在于避免海水及底泥中微量铬的存在对测定结果的影响,但对含体液较多的贝壳类来说,多次冲洗可能造成体液的损失而导致测定结果偏低。
- 4.3 经反应机理研究表明,此催化波为具有吸附性质的金属络合物的氢催化波<sup>[9]</sup>,故测定时底液、温度、汞柱高度、起始扫描电位等条件均应保持一致。
- 4.4 新配制试剂后应重新绘制标准曲线。

## 参 考 文 献

- [1] 张克荣.水质检验.成都:四川科技出版社,1988,5
- [2] 庄树宏等.烟台海域七种海产动物对铬富集的初步研究.海环境科学.1989,8(1):13-16
- [3] Howard, A., strum chromium and angiographically determined coronary artery diseases, Clin chem, 1978, 24(4):541

- [4] 程南征等。糖尿病人头发中铬的测定, 营养学报, 1986, 8 (1): 36—39
- [5] Anderson, R. A., Nutrition role of chromium. Sci Total Environ, 1981, 17 (1): 13
- [6] Farre, R., et al. Atomic absorption spectrum determination of chromium in food. J Assoc off. Ana chem, 1986, 69 (5): 876—879
- [7] Jorstad, K and Salbu, B., Determination of trace elements in seawater by neutron activation analysis and electrochemical separation. Anal Chem, 1980, 52: 672—676
- [8] 李绍卿等。钛合金中微量铬的化学发光测定, 分析试验室, 1987, 6 (7): 17—20
- [9] 林建东等。海水中痕量铬的极谱催化波研究。海洋学报, 1985, 7 (8): 298—305
- [10] 大连水产学院。海水化学。北京: 农业出版社, 1986, 349

## OSCILLOPOLAROGRAPHIC DETERMINATION OF MICROAMOUNT CHROMIUM IN SEAFOOD

Lan Weiguang

(Xiame. Fisheries College, Xiamen 361021)

Yang Sunkai

(Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract:** In this paper, the polarographic catalytic wave of microamount chromium in seafood is studied. In abbottem solution of ethyl diamine and sodium nitrite, a clear, sensitive and stable catalytic adsorption wave is obtained, and its peak potential in differential oscilloscopic polarogram is  $-1.75V$  (Vs. S. C. E.). Its detection limit amounts to  $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ . It is applied to the determination of microamount chromium in various seafood. All relative errors of recoveries are not more than 8%, their variant coefficients are less than 5%. This paper also inquires into the different digestive methods which influence the results of determination. The conclusion shows that it is the best method to select the digestive system of nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid.

**key words:** Oscillopolagraphic, Determination, Chromium, Seafood, Digestive system