

微波消解 - 电化学信号抑制法测定鳗鱼中的铬(VI)含量

李 静¹, 李红波^{1,2,*}, 范大和¹, 王 伟¹, 胡效亚²

(1.盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051; 2.扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

摘 要: 运用电化学信号抑制法耦合微波消解技术测定鳗鱼中的六价铬离子。六价铬离子能够氧化槲皮素使其氧化峰电流得到抑制; 考察缓冲液的 pH 值、富集电位、富集时间及可能存在干扰物质的影响因素。结果表明, 六价铬离子在 0.2~2.6 nmol/L 浓度范围内呈线性关系, 线性相关性系数为 0.9977, 检出限为 60.2 pmol/L。该方法在过量的干扰离子存在条件下, 表现出超灵敏性和有效性, 建立的溶出伏安信号抑制法可用于鳗鱼中六价铬离子的分析检测。

关键词: 微波消解; 电化学; 测定; 六价铬

Microwave Digestion Coupled with Electrochemical Signal Inhibition Method for Determination of Chromium(VI) in Eel

LI Jing¹, LI Hong-bo^{1,2,*}, FAN Da-he¹, WANG Wei¹, HU Xiao-ya²

(1. Chemical and Biological Engineering College, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: An electrochemical signal inhibition method coupled with microwave digestion was developed for ultra-sensitive determination of chromium(VI) in eel. Cr(VI) could be oxidized and the oxidation peak current was therefore inhibited. Factors affecting Cr(VI) determination such as buffer solution pH, enrichment potential, accumulation time and possible interferences were investigated. The developed method revealed excellent linearity over the Cr(VI) concentration of 0.2 to 2.6 nmol/L with a correlation coefficient 0.9977. The limit of detection was 60.2 pmol/L. This method proved ultra-sensitive and effective despite the presence of excess interference ions, thereby being applicable for the determination of Cr(VI) in eel.

Key words: microwave digestion; electrochemistry; determination; chromium(VI)

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)16-0206-03

近几年来,随着工业的快速发展,尤其是具有广泛用途的铬工业,主要有金属加工、电镀、制革行业等,这些行业排放的废水中的铬在水生生物体内富集,对海产品的质量带来巨大影响,损害人们的健康^[1-3]。环境中主要存在两种铬的形态,维持人体生命的必需元素 Cr(III) 和具有高毒、强致癌性的 Cr(VI)^[4-6]。目前报道检测 Cr(VI)的方法有电感耦合等离子体发射光谱-离子色谱法^[7-9]、液相色谱-原子发射光谱法^[10]、液相色谱-电

感耦合等离子体发射光谱^[11]及液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[12],然而到目前为止未见用电化学方法选择性地检测 Cr(VI)的报道。

黄酮醇是植物光合作用产生的一种天然有机物,广泛地分布于植物界,是一种植物抗生素,具有抗氧化性的羟基衍生物形态,并显示出多种生物活性^[13],槲皮素(图 1)是黄酮醇的一种。本研究采用 Cr(VI)氧化槲皮素使其电化学信号被抑制的方法来选择性的测定鳗鱼中的 Cr(VI)。

收稿日期: 2010-10-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(20875081; 21075107); 盐城工学院自然科学基金项目(XKY2009009; XKY2009010); 盐城市科技项目(YK2009032)

作者简介: 李静(1978—),女,讲师,硕士,研究方向为重金属离子检测。E-mail: hnzklhz@yahoo.com.cn

* 通信作者: 李红波(1979—),男,讲师,博士研究生,研究方向为食品电化学检测。E-mail: lhbchem@163.com

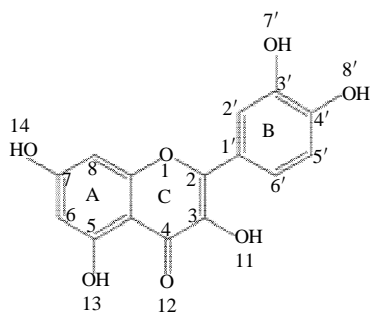


图1 槲皮素的结构式

Fig.1 Structure of quercetin

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

鳞片石墨、槲皮素、 $K_2Cr_2O_7$ 上海国药试剂有限公司； 1.0mmol/L $Cr(VI)$ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SCN^- 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等都由对应的盐配制而成，使用之前再用缓冲溶液稀释至所需浓度； 0.1mol/L $HAc-NaAc$ 缓冲溶液；其余试剂均为分析纯；实验用水均为二次蒸馏水。

CHI760D 电化学分析仪[三电极体系：工作电极为碳糊电极，参比电极为饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)，对电极为铂丝电极] 上海辰华仪器有限公司；KQ118 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司；pHS-25 精密 pH 计 上海雷磁仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 鳗鱼样品消解

称取鳗鱼样品 0.5g 于微波炉消解罐中，加入硝酸 6.5mL HNO_3 放置 0.5h 以上，再加入 1.5mL H_2O_2 ，盖上盖子，按仪器操作步骤将其装入微波装置内，连接好压力传感器，设置功率 380W 、压力 138kPa ，消解 10min 后取出冷却至室温，用二次蒸馏水定容至 25mL 容量瓶中，摇匀。

1.2.2 碳糊电极(carbon paste electrode, CPE)的制备

鳞片石墨粉与石蜡油以质量比 $2:1$ 充分搅匀后涂抹在裹着绝缘层的碳棒的一端，碳棒的另一端连接导线，通过更换碳棒表面的石墨浸蜡来实现电极表面的更新。

1.2.3 方波溶出伏安信号抑制法

在 $0\sim 0.6\text{V}$ 区间内，在 $\text{pH}4.0$ 0.1mol/L $HAc-NaAc$ 缓冲溶液中， 0.2V 、 300s 富集优化条件下对稀释后的槲皮素作方波溶出伏安测试，然后依次加入不同浓度的 $Cr(VI)$ 氧化槲皮素使其电化学信号受到抑制，从而实现 $Cr(VI)$ 的定量测定。其工作条件为振幅 0.05V 、频率 50Hz 、电位增量 0.008V 。

2 结果与分析

2.1 不同物质的方波吸附阳极溶出伏安曲线

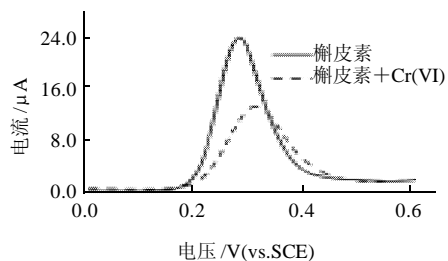


图2 槲皮素及加入 $Cr(VI)$ 的槲皮素方波吸附阳极溶出伏安曲线
Fig.2 SWAASVs of quercetin with and without the presence of $Cr(VI)$ at the concentration of $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ in sodium acetate buffer solution ($\text{pH}4.0$)

从图2可以看出，加入 $Cr(VI)$ 的槲皮素的方波吸附阳极溶出伏安曲线峰电流减小，峰电位正移。此现象表明 $Cr(VI)$ 氧化了槲皮素^[14](图3)，使得底液中槲皮素的浓度减小以至于到达电极表面的槲皮素浓度更小，所以峰电流降低；而且，生成了的醌式槲皮素被吸附到电极表面阻碍了电子传递，使得氧化峰电位发生正移。

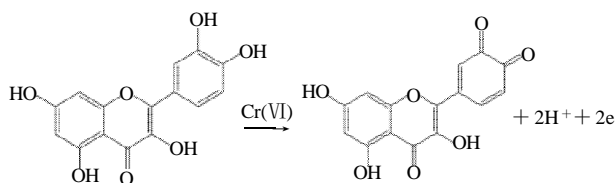


图3 槲皮素的氧化反应原理图

Fig.3 Scheme of quercetin oxidation in aqueous media

2.2 pH值的优化

考察缓冲溶液不同的 pH 值($3.6\sim 5.8$)对槲皮素氧化峰电流的影响，结果表明 $\text{pH}4.0$ 时峰电流最大。因为槲皮素的 pK_a 值约为 6.74 ^[15]，因此从理论上来说，在 pH 值小于 6.74 的缓冲液中槲皮素氧化峰电流达到最大。实验证明，在 $\text{pH}4.0$ 时槲皮素氧化峰电流达到最大，因此， $\text{pH}4.0$ 被选为最佳 pH 值。

2.3 富集电位和富集时间的优化

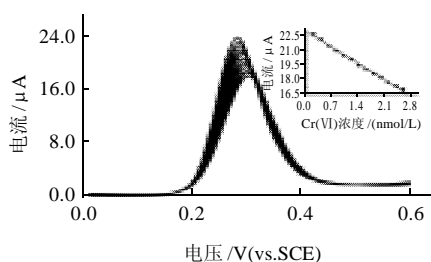
富集电位和富集时间对槲皮素氧化峰电流的影响也得到了考察。先固定富集时间为 60s ，改变富集电位($-0.2\sim 0.4\text{V}$)，结果表明，富集电位从 $-0.2\sim 0.2\text{V}$ 时，峰电流逐渐增大，在 0.2V 时达到最大，大于 0.2V 时峰电流减小，因此可以认为，更正的电位有助于富集；固定富集电位为 0.2V ，考察不同的富集时间($60\sim 240\text{s}$)，结果表明，随着富集时间的延长，峰电流随着增大，当达到 120s 时，峰电流增幅减小，说明电极表面几乎达到饱和状态。因此， 0.2V 和 120s 被选为最佳富集电位

和富集时间。

2.4 方波阳极溶出伏安法测定鳗鱼中的Cr(VI)

2.4.1 线性范围和检出限

在优化的实验条件下,应用方波阳极溶出伏安信号抑制法对Cr(VI)进行测定。被抑制的槲皮素峰电流 I_p 与Cr(VI)浓度在0.2~2.6nmol/L范围内呈良好的线性关系,线性方程为 $I_{pa}/(\mu A) = 23.1031 - 2.4027C/(\text{nmol/L})$, $r = 0.9977$;检出限为60.2pmol/L,比电感耦合等离子体质谱法^[16]报道的检出限低两个数量级。对加有1.0nmol/L Cr(VI)的10 $\mu\text{mol/L}$ 槲皮素的缓冲液,连续测定9次,相对标准偏差(RSD)为2.8%,表明该检测方法重现性好。



角图为Cr(VI)浓度与被抑制的槲皮素峰电流的关系。

图4 加入不同浓度Cr(VI)的槲皮素在一次性电极上的方波吸附阳极溶出伏安曲线

Fig.4 SWAASVs of quercetin (10.0 $\mu\text{mol/L}$) in the presence of different concentrations of Cr(VI) at disposable electrode

2.4.2 干扰实验

在含1.0nmol/L Cr(VI)的10 $\mu\text{mol/L}$ 槲皮素体系中,研究100nmol/L的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 SCN^- 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 对Cr(VI)测定的影响,结果表明无影响;20倍的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 对Cr(VI)测定影响小于5%,可能是因为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 和槲皮素形成了配合物,从而影响了Cr(VI)的测定。

2.4.3 样品的测定及回收率实验

对鳗鱼样品微波消解后取其清液,用本法对其进行测定;为验证本方法的可行性,进一步地做了回收率实验(表1)。结果表明,本方法可以用来测定鳗鱼中的Cr(VI)。

表1 鳗鱼中铬(VI)的回收率

Table 1 Spike recoveries of Cr(VI) from eel

样品号	测量值/(nmol/L)	加入量/(nmol/L)	检出量/(nmol/L)	回收率/%
1	3.132	1.0	4.185	105.3
2	3.132	3.0	6.042	97.0
3	3.132	5.0	8.603	109.4

3 结论

运用微波消解鳗鱼,避免了其中大量蛋白质、脂

肪酸和维生素等物质对电化学法测定Cr(VI)的影响;方波阳极溶出伏安信号抑制法测定鳗鱼中Cr(VI)含量具有试样用量少、灵敏度高、检出限低、反应速度快、稳定性好和操作简单等特点;为鳗鱼中Cr(VI)的超痕量检测提供了一种新方法。

参考文献:

- [1] SUN Y C, LIN C Y, WU S F, et al. Evaluation of on-line desalter-inductively coupled plasma-mass spectrometry system for determination of Cr(III), Cr(VI), and total chromium concentrations in natural water and urine samples[J]. Spectrochim Acta: Part B, 2006, 61(2): 230-234.
- [2] NARIN I, KARS A, SOYLAK M. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples[J]. J Hazard Mater, 2008, 150(2): 453-458.
- [3] LIANG Pei, SANG Hongbo. Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1/3): 1115-1119.
- [4] LAFLEUR J P, SALIN E D. Speciation of chromium by high-performance thin-layer chromatography with direct determination by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2008, 80(17): 6821-6823.
- [5] ULUOZLU O D, TUZEN M, MENDIL D, et al. 3-Ethyl-4-(p-chlorobenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (EPHBT) as precipitant for carrier element free coprecipitation and speciation of chromium(III) and chromium(VI)[J]. J Hazard Mater, 2009, 172(1): 395-399.
- [6] JORGE E O, ROCHA M M, FONSECA I T E, et al. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode[J]. Talanta, 2010, 81(1/2): 556-564.
- [7] INOUE Y, SAKAI T, KUMAGAI H. Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Chromatogr: A, 1995, 706(1/2): 127-136.
- [8] HAGENDORFER H, GOESSLER W. Separation of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-selective detector[J]. Talanta, 2008, 76(3): 656-661.
- [9] WOLF R E, MORRISON J M, GOLDBABER M B. Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) using reversed-phased ion-pairing liquid chromatography with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 2007, 22(9): 1051-1060.
- [10] POSTA J, BERNDT H, LUO S K, et al. High-performance flow flame atomic absorption spectrometry for automated on-line separation and determination of chromium(III)/chromium(VI) and preconcentration of chromium(VI)[J]. Anal Chem, 1993, 65(19): 2590-2595.
- [11] BYRDY F A, OLSON L K, VELA N P, et al. Chromium speciation by anion-exchange high-performance liquid chromatography with both inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic and inductively coupled plasma mass spectrometric detection[J]. J Chromatogr: A, 1995, 712(2): 311-320.
- [12] POSTA J, ALIMONTI A, PETRUCCI F, et al. On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater[J]. Anal Chim Acta, 1996, 325(3): 185-193.
- [13] TREUTTER D. Significance of flavonoids in plant resistance: a review[J]. Environ Chem Lett, 2006, 4(3): 147-157.
- [14] HOSSEINI M S, BELADOR F. Cr(III)/Cr(VI) speciation determination of chromium in water samples by luminescence quenching of quercetin[J]. J Hazard Mater, 2009, 165(1/3): 1062-1067.
- [15] ARSHAD N, JANJUA N K, AHMED S, et al. Electrochemical investigations of antioxidant interactions with radical anion and dianion of 1,3-dinitrobenzene[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(26): 6184-6189.
- [16] HAGENDORFER H, GOESSLER W. Separation of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-selective detector[J]. Talanta, 2008, 76(3): 656-661.