

# 微波消解-石墨炉原子吸收法测定鲨鱼肝脏中的痕量镉

翁 棣

浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310029

**摘要** 采用石墨炉原子吸收法直接测定鲨鱼肝脏中的痕量镉, 试验发现, 在  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$  体系、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  体系、 $\text{HCl-HNO}_3$  体系、 $\text{HF-HClO}_4$  体系中, 以  $\text{HF-HClO}_4$  体系消化效果最佳, 经试验, 0.2 g 样品用 1 mL HF, 2 mL  $\text{HClO}_4$  消溶效果较好。以  $\text{HF-HClO}_4$  体系为消化试样、微波消解, 用  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  作基体改进剂, 灰化温度 1 000 °C, 原子化温度 2 200 °C。该方法相对标准偏差为 1.5%, 标准物质测定值在其推荐值范围内, 该方法快速、简便、准确。

**主题词** 微波消解; 石墨炉原子吸收分光光度法; 鲨鱼肝脏; 镉

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2147-03

## 引言

鲨鱼又名鮫鱼, 属脊椎动物门软骨纲(Chondrichthyes)。据统计, 海洋中有 250 种鲨鱼。鲨鱼的药用, 始见于《本草经集注》, 民间也早已应用鲨鱼肝油治疗癌症等多种疾病<sup>[1]</sup>。由于鲨鱼具有较完善的免疫系统, 国外学者已开展了广泛的研究<sup>[1, 2]</sup>, 其中涉及到鲨鱼的非特异性防御机制及特异性细胞免疫与体液免疫, 与人类存在相当程度的同源性<sup>[1, 3]</sup>。镉是一种对人体有害的高毒性重金属, 对人体有很大的威胁。随着工业的发展, 镉造成的环境污染日趋严重, 镉污染的一个重要特点是它在生物体内的积累作用。生活在重金属污染环境中的海洋生物, 如鲨鱼等生物体内组织, 尤其是肝脏中往往有较高浓度的镉蓄留。同时人们发现在这些海洋生物体内, 硒也以异常高的浓度积累。由于硒对很多重金属的毒性有拮抗作用, 因此, 研究镉和硒化合物在这些海洋生物体内的化学形态和积累机制具有重要意义, 而研究过程中痕量镉的测定就显得尤为重要<sup>[4-10]</sup>, 本文以微波消化作前处理应用石墨炉原子吸收法对鲨鱼肝脏中的镉进行了测定, 试验结果表明, 该法快速、灵敏, 样品中镉损失小, 结果可靠。微波是频率在 300~300 000 MHz(波长 1~100 mm)的电磁波, 由于微波具有特殊的促进化学反应的特性, 微波制样设备压力或温度控制系统, 在分析化学上微波消解样品进行元素分析的方法已颁布为 US-EPA 的标准方法<sup>[1, 3, 5, 11, 12]</sup>。但将微波消解与石墨炉原子吸收法相结合对鲨鱼肝脏中的痕量镉的测定却报道很少, 本文应用微波消解进行样品前处理, 具有快速、高效、试剂用量少、空白值低等优点。由此结合石墨炉

原子吸收法对鲨鱼肝脏中的痕量镉进行了测定, 试验结果表明, 该法快速、灵敏、准确, 结果可靠。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Shimadzu AA-6650F + GFA-EX7 + ASC-6100 + ASK-6100 原子吸收分析全系统; Hamamatsu L2433(SR) Cd 空心阴极灯(自吸收扣背景)能够校正目标元素分析线附近有其他元素的共振线时所产生的分光干扰; 206-50587 高密度石墨管; WR-1 型微波样品处理系统(北京美城科贸集团), 标准配置 12 套密封罐, 操作按计算机程序进行。

### 1.2 试剂

Cd 标准溶液(国家环保总局标准样品研究所); GBW 08551 猪肝成分分析标准物质(中国标准技术开发公司标样部);  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  和 HF: 均为工艺超纯或优级纯。10 mg · L<sup>-1</sup>  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶液用基准级  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  配成。实验采用 Milli-Q 系统(Millipore 公司)制备高纯水( $\leq 18 \text{ M}\Omega$ ); 鲨鱼肝脏样品由国家海洋局第二海洋研究所提供。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 实验步骤

图解魔块(WizAArd)功能引导分析全过程<sup>[13]</sup>, 系统可自动选择目标元素的经验分析波长, 灯电流、狭缝等条件。在 MRT(测定结果表)中选石墨炉原子化器 GFA-EX7, 采用数字 PID 技术(温度控制、气流量控制)、AI 功能自动校正样品干燥温度; 选 ASC-6100+ASK-6100 自动进样器, 具有自

收稿日期: 2005-10-08, 修订日期: 2006-01-06

基金项目: 浙江省教育厅基金(20040190)资助项目

作者简介: 翁 棣, 1962 年生, 浙江大学环境与资源学院高级工程师

动稀释、自动添加试剂、试样和稀释液/试剂的自动混合功能, 可从一个标准溶液稀释成所需标准系列, 自动做成工作曲线, 试样和稀释液/基体改进剂等注入石墨管之前, 在混合口充分混合后再进样测定, 测定结果超出工作曲线时, 自动计算稀释倍数, 至工作曲线中央再测定, 还可反复进行进样、干燥(或进样、干燥、灰化)自动预富集待测组分后再原子化, 实现超高灵敏度测定。

### 1.3.2 样品微波消解

准确称取经丙酮处理过的鲨鱼肝脏粉末样品 0.05~0.10 g 于微波消解内罐中, 依次加入 10 mL 2 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-4 mol·L<sup>-1</sup> HCl, 2 mg V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混匀, 加密封盖后置于微波炉内, 按表 1 参数消解样品, 冷却后, 摇匀, 把消解液转移入 10 mL 容量瓶中, 并添加 10 mg·L<sup>-1</sup> Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液 2 mL, 用 0.2%(φ)硝酸稀释至刻度, 摇匀, (GBW 08551

猪肝成分分析标准物质按同程序前处理)待用石墨炉原子吸收法测定。

Table 1 Program of microwave digestion

步骤	Step1	Step2	Step3	Step4	Step5
总时间/min	5	4	6	8	20
恒压时间/min	3	3	5	5	20
恒压值/kPa	1.0	1.5	3.0	5.0	9.0
功率/W	30	45	50	60	70

### 1.3.3 实验条件

波长: 228.8 nm, D<sub>2</sub> 灯扣除背景, 灯电流: 8 mA, 狭缝(带通): 1.0 nm, 石墨炉升温程序见表 2。重复测量条件见表 3。

Table 2 Program of graphite furnace

步骤	温度/℃	时间/s	加热方式	灵敏度	气体种类	内部气体流量
1	150	20	RAMP	常规	Ar	0.10
2	250	10	RAMP	常规	Ar	0.10
3	500	10	RAMP	常规	Ar	1.00
4	800	10	STEP	常规	Ar	1.00
5	1 000	3	STEP	高	Ar	0.00
6	2 200	2	STEP	高	Ar	0.00
7	2 400	2	STEP	常规	Ar	1.00

注: RAMP: 斜坡式升温(温度逐渐升高), STEP: 阶梯式升温(直接升温到设置的温度)

Table 3 Repeat measurement conditions

	重复次数	最大重复次数	相对标准偏差	标准偏差
空白	2	3	7	0.000
标准	2	3	7	0.000
样品	2	3	7	0.000
斜率校正	2	3	7	0.000

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品消化试验

试验发现, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 体系、HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系、HCl-HNO<sub>3</sub> 体系和 HF-HClO<sub>4</sub> 体系中, 以 HF-HClO<sub>4</sub> 体系消化效果最佳, 经试验, 0.2 g 样品用 1 mL HF, 2 mL HClO<sub>4</sub> 消溶效果较好。

### 2.2 基体改进剂

样品的基体成分经常无法准确知道, 用基体匹配的方法难于实现, 而采用标准加入法是方便的。基体干扰表现在标准加入曲线和标准曲线的斜率有明显差异<sup>[5-9]</sup>。本文未加基体改进剂时也是如此, 而且发现吸收峰变宽, 顶部有分裂现象。试验了酒石酸铵、醋酸铵、磷酸二氢铵、硝酸镁、硝酸钡、柠檬酸作为基体改进剂, 分别作标准加入曲线和标准曲线, 结果表明以 10 mg·L<sup>-1</sup> 硝酸钡为最佳, 2 条曲线的斜率互相平行, 而且吸收峰变尖且无分裂现象。

### 2.3 灰化温度和原子化温度

试验结果表明, 灰化温度在 800~1 200 ℃, 原子化温度在 2 200~2 300 ℃时, 测定的数据稳定, 故选定灰化温度 1 000 ℃, 原子化温度为 2 200 ℃。

### 2.4 精密度检验

取鲨鱼肝脏样品, 平行测定 8 次, 所含痕量镉的结果见表 4。由表 4 可知, 测定的相对标准偏差为 1.5%, 说明试验精密度较高。

Table 4 Determination results and precision(n=8)

测定结果/(mg·kg <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
3.06		
2.97		
3.02	3.0	1.5
3.05		
2.98		
3.04		
2.99		
2.93		

### 2.5 用 GBW 08551 猪肝成分分析标准物质做质控法

对 GBW 08551 猪肝成分分析标准物质, 鲨鱼肝脏分别作了测定见表 5。在 MRT 工作单上选 QA/QC 页, 系统自动缺省显示美国 EPA 方法的标准推荐值: 相关系数  $r \geq 0.995$ , 实验室控制样品 LCS 80%~120%, 样品上限  $U \leq 100%$ , 回

收率  $P$  75%~125%。在原子吸收分析中, 评价测定结果的准确度一般用标准样品检验法、标准分析方法比较法、回收试验法等, 但最好的方法是用已知含量的标准样品进行检验

的标准样品检验法<sup>[3, 6, 11, 12]</sup>。故本法采用标准样品检验法做质控法。由表 5 可知, 猪肝标准物质测定值在其推荐值范围内, 说明试验精密度、准确度较高。

**Table 5 Cd content of porcine liver standard reference material and shark liver samples<sup>a</sup>**

元素	GBW 08551 猪肝标准物质		鲨鱼肝脏样 1	鲨鱼肝脏样 2
	本文	推荐值	测定结果	测定结果
Cd	0.06 ± 0.01	0.067 ± 0.004	3.0 ± 0.045	5.1 ± 0.093

a: 单位  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (干重) dry weight,  $n=8$ ,  $X \pm SD$

### 参 考 文 献

- [ 1 ] CHEN Chun-ying, ZHANG Pei-qun, CHAI Zhi-fang(陈春英, 章佩群, 柴之芳). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2004, 49(20): 2049.
- [ 2 ] XIE Zong-fa, CHEN Guang-ming, HUANG Ying(谢宗法, 陈光明, 黄 英). Chin. Bio. Chem. Pharm. J.(中国生化药物杂志), 1999, 20(2): 126.
- [ 3 ] Canepari Silvia, Cardarelli Enrico, Ghighi Silvano, et al. Talanta, 2005, 67: 1122.
- [ 4 ] Haynes L, Mckinney E C. Cell Immunol., 1991, 15(3): 123.
- [ 5 ] Belarra M A, Creapo C, Martinez-Garbayo M P, et al. Spectrochimica Acta Part, B, 2003, 58: 1847.
- [ 6 ] WEI Fu-sheng, QI Wen-qi(魏复盛, 齐文启). Atomic Absorption Spectrometry and It's Application in Environmental Analysis(原子吸收光谱及其在环境分析中的应用). Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 1998. 36, 363.
- [ 7 ] WENG Di(翁 棣). Chin. Pharm. J.(中国药学杂志), 2003. 38(9): 704.
- [ 8 ] Douglass Kevin O, Fitzgerald Neil, Bradley J. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59: 261.
- [ 9 ] WENG Di, ZHAI Guo-qing(翁 棣, 翟国庆). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 567.
- [ 10 ] WENG Di(翁 棣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1458.
- [ 11 ] ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua, JIN Qin-han(张金生, 李丽华, 金钦汉). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2005, 33(5): 690.
- [ 12 ] Soyulaka Mustafa, Saracoglu Sibel, Divriklic Umit, et al. Talanta, 2005, 66: 1098.
- [ 13 ] Shimadzu Corporation. Instruction Manual AA-6800 Series. Kyoto: Shimadzu Analytical Instruments Division, 2000.

## GFAAS Determination of Trace Amount Cadmium in Shark Liver after Microwave Digestion

WENG Di

School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

**Abstract** In the present work, a method was developed for the determination of cadmium in shark liver by means of graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion, and a systematic study was carried out by selection of the most appropriate working conditions and optimization of the sample mass. The samples were digested by microwave with mixed acid of HF-HClO<sub>4</sub> (1 : 2). Trace amount cadmium was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry(GFAAS) with Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as a matrix modifier. If appropriate working conditions are chosen, the method finally proposed shows interesting features for the determination of the analyte in the samples such as: suitable precision values. To assure the analytical quality, porcine liver GBW 08551 was used as a standard reference material. The measured values were in a good agreement with the certified ones within the analytical error of  $\pm 10\%$ . The method is simple and rapid with accurate results.

**Keywords** Microwave digestion; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Shark liver; Cadmium

(Received Oct. 8, 2005; accepted Jan. 6, 2006)