



客户文章分享

原子吸收光谱法

作者：

肖亚兵

高健会

许泓

郑文杰

天津出入境检验检疫

# Cr (TTA) 3 挥发-石墨炉 原子吸收光谱法直接测 定鸡蛋中六价铬

## 摘要

基于 Cr(III)与噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) 生成的络合物在石墨炉中的挥发性，建立了一种前处理简单、灵敏度高的测定鸡蛋中六价铬的分析方法。研究了鸡蛋样品的消化方式、Cr(III)与 TTA 络合的反应酸度、各种试剂的加入量、超声波水浴的温度和时间、静置时间等条件，并对石墨炉挥发 Cr(III)的原子化条件进行了探讨。测试液中 Cr(VI)浓度在 0.001~0.010mg/L 内呈良好线性关系，线性回归系数为 0.9997。鸡蛋样品中 Cr(VI)不同加入量的平均回收率在 75%~96%；相对标准偏差在 3.5%~11.5%；最低定量限为 0.3  $\mu\text{g/L}$ 。

食品中的微量元素与人体健康密切相关。研究表明，三价铬的生物学功能主要是作为胰岛素的强化剂，可激活胰岛素，参与机体糖、脂肪、蛋白质的代谢，能增强胆固醇的分解和排泄，防止动脉硬化，促进氨基酸的转运和蛋白质的合成，促进人体的生长发育。而六价铬通过毒理学研究已被证明是致癌物，因此只有分别测定出食品中的三价铬和六价铬，才能对其营养与安全做出正确的评价。

目前国内外测定六价铬的分析方法主要有：原子吸收法（AAS）[1-2]、吸光光度法[3]、高效液相色谱法（HPLC）[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）[5]、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）[6]和流动注射与质谱联用（FI-MS）[7]等。这些方法多数都是在试样前处理阶段分离三价铬和六价铬，分离操作繁琐，且易引起样品丢失或污染。

R. Moshier[8]对乙酰丙酮化合物（ACAC）、三氟乙酰丙酮（TFA）和六氟乙酰丙酮（HFA）的挥发性进行了详细报道，而 Y. An[9]提出了利用  $\text{Cr}(\text{TFA})_3$  在石墨炉内挥发分离三价铬而直接测定六价铬的方法。另外，由于富铬蛋中三价铬含量较高，对铬卫生学评价有实际意义，而且鸡蛋基质较复杂，在各类食品中具有代表性。本实验选择富铬蛋为测试样品，建立了一种鸡蛋中六价铬形态分析的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

AA600 石墨炉原子吸收分光光度计附AS-800 自动进样器（美国PerkinElmer公司）；Mp220 酸度计（瑞士Mettler 公司）；300 型超声波水浴器（美国Ney 公司）。

### 1.2 工作条件

灯电流25 mA，波长357.9 nm，光谱通带宽度0.7 nm，进样体积20  $\mu\text{L}$ ，氩气流量300 mL/min，原子化时停气，测定峰面积。石墨炉参数见表1。

表 1 石墨炉参数（Cr(VI)的测定）

Table 1 Graphite furnace program for Cr(VI) determination

Step	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Ramp time/s	Hold time/s
Dry	110	1	20
Preparation	600	15	60
Pyrolysis	1500	10	20
Atomization	2400	0	5
Clean	2600	1	3

### 1.3 试剂

Cr(III)标准溶液: 1 mg/mL Cr(III)标准溶液(国家标准物质中心); 1 mg/mL Cr(VI)标准溶液: 称取0.093 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (99.8%, 分析纯, 天津市天大化工实验厂), 以去离子水溶解并定容至25 mL容量瓶中; 噻吩甲酰三氟丙酮(TTA, 进口分装) 0.15 mol/L乙醇溶液; 硝酸钼溶液: 称取300 mg钼(99.999%)用1 mL优级纯硝酸溶解, 然后用去离子水稀释至100 mL; 缓冲溶液: 0.1 mol/L乙酸钠和0.1 mol/L乙酸混合, 调pH值至5.7。

### 1.4 测定步骤

#### 1.4.1 样品的灰化

用玻璃棒打碎鲜鸡蛋壳, 蛋黄、蛋清一并倒入均浆机, 快速打成匀浆。准确称取1.0 g(精确至0.0001 g)样品于坩埚中, 加2 mL优级纯盐酸, 浸泡1 h以上, 将坩埚于电热板上, 小心蒸干, 炭化至不冒烟为止, 转至马弗炉, 550°C恒温2 h, 取出冷却加数滴浓HCl, 再灰化至白灰状, 取出放冷。

#### 1.4.2 Cr(TTA)<sub>3</sub> 螯合物的合成

将灰化好的样品用去离子水溶解于10 mL容量瓶中, 加入缓冲溶液2.5 mL, 调pH值至5.7, 再加入0.15 mol/L TTA乙醇溶液2 mL, 定容至10 mL, 超声波水浴(50°C) 10 min后, 取出静置1 h。

#### 1.4.3 工作曲线的绘制

在一系列10 mL容量瓶中加入一定量的Cr(VI)标准溶液、2 mL 0.15 mol/L TTA乙醇溶液、5 mL缓冲溶液, 用去离子水定容, 配成浓度为0.001、0.002、0.004、0.008、0.010 mg/L的标准系列, 按表1的石墨炉升温程序来测定吸光度, 绘制工作曲线。

#### 1.4.4 样品测定

将处理好的样品在1.2节条件下按表1中石墨炉升温程序来测定样品中Cr(VI)的吸光度, 由工作曲线求出浓度, 换算成鸡蛋中Cr(VI)的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消化方式的选择

分别以硝酸、硝酸-高氯酸(1:4)、550°C灰化等消化方式来处理定量的Cr(III)、Cr(VI)混合标准溶液和样品加Cr(III)、Cr(VI)混合标准溶液, 按1.4步骤来测定, 并根据工作曲线计算浓度, 结果见表2。

表2 几种样品消化方式对测定结果的影响

Table 2 Effect of sample digestion on detection result

标准溶液	消解方式	测定值 $\rho$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Cr(III) (5 $\mu\text{g/L}$ ) + Cr(VI) (5 $\mu\text{g/L}$ )	HNO <sub>3</sub>	9.8
	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	9.7
	550°C Pyrolysis	5.2
样品+ Cr(III) (5 $\mu\text{g/L}$ ) + Cr(VI) (5 $\mu\text{g/L}$ )	HNO <sub>3</sub>	11.9
	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	12.3
	550°C Pyrolysis	7.4

由表2 可见, 硝酸和硝酸-高氯酸消化方法都将Cr(III)氧化成了Cr(VI), 引起了铬价态的变化, 而灰化法对Cr(III)和Cr(VI)价态无影响, 因此选择550℃灰化作为样品消化的方法。

2.2 pH 值对Cr(TTA)<sub>3</sub>合成的影响在Cr(III) (10 μg/L)溶液中加入缓冲溶液和TTA, 调节一系列pH值为1.0~9.0, 测定其挥发率。由图1 结果可知, pH 值为5~6, Cr(TTA)<sub>3</sub>挥发率最大。因此本实验选择pH 值为5.7。

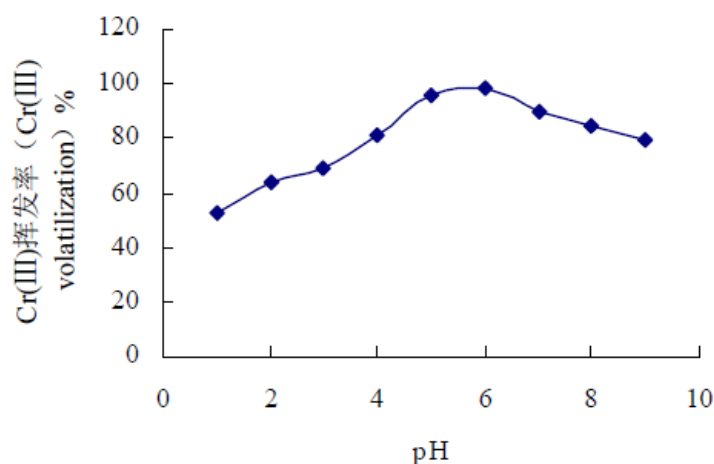


图1 pH 值对 Cr (III) 挥发率的影响

Fig.1 Effect of pH values on Cr(III) volatilization

### 2.3 缓冲溶液用量的选择

在Cr(III) (10 μg/L)溶液中 (pH 值为5.7) 加入不同体积的缓冲溶液, 测定Cr(III)的吸光度。结果表明, 缓冲溶液体积在2.5 mL 以上时, Cr(III)完全挥发且趋于稳定, 因此缓冲溶液的用量选用2.5 mL。

### 2.4 TTA 用量的选择

在Cr(III) (10 μg/L)溶液中 (pH 值为5.7) 加入缓冲溶液2.5 mL 和2 mL一系列不同浓度的TTA 乙醇溶液 (0.00015~0.3 mol/L)。TTA 浓度大于0.15 mol/L时, Cr(TTA)<sub>3</sub>完全挥发且趋于稳定, 因此本实验选用TTA 浓度0.15 mol/L。

### 2.5 超声波水浴温度和时间的选择

为了加速Cr(III)和TTA 的螯合反应速度, 在实验最佳测定条件下, 将Cr(III) (10 μg/L)标准溶液放入超声波水浴中 (温度分别为30、40、50、60℃, 时间分别为5、10、15 min)。结果表明, 在温度高于50℃, 时间大于10 min 时, Cr(TTA)<sub>3</sub>完全挥发且趋于稳定。本实验选择超声波水浴温度和时间分别为50℃和10 min。

### 2.6 静置时间的影响

在Cr(III) (10 μg/L)溶液中 (pH 值为5.7), 加入2.5 mL 缓冲溶液和2 mL 0.15mol/L TTA 乙醇溶液, 摇匀混合, 经放置不同时间 (30~210 min) 后, 测定Cr(III)吸光度。结果表明, 随着静置时间的增加, Cr(III)的挥发率也增加, 静置60 min以后挥发率最大且趋于稳定。本实验选择静置时间为60 min。

## 2.7 石墨炉原子化条件的影响

2.7.1 石墨炉预处理温度和灰化温度的选择为了达到更好的Cr(III)和Cr(VI)分离效果,实验最佳测定条件下,在石墨炉升温阶段的预处理和灰化两个步骤中,改变温度,分别测定Cr(III)和Cr(VI)的吸光度。由图2 结果可见,在100~700℃时,Cr(III)吸光度逐渐下降,并在600℃以后趋于稳定,而Cr(VI)在1600℃之前吸光度基本不变。本实验选择预处理温度和灰化温度分别为600℃和1500℃。

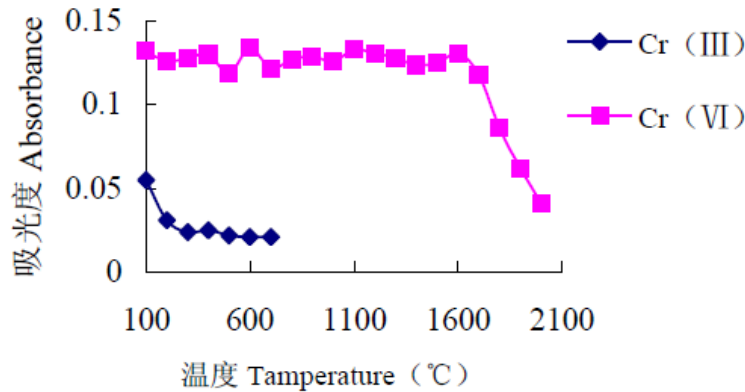


图2 预处理(左)和灰化(右)温度对Cr(III)、Cr(VI)吸光度曲线  
Fig.2 Preparation(left) and pyrolysis curves for Cr(III) and Cr(VI)

### 2.7.2 预处理时间的选择

保持石墨炉预处理温度600℃,改变预处理时间,结果表明Cr(III)在60 s 以后挥发完全且趋稳定。本实验选用预处理时间为60 s。

### 2.7.3 基体改进剂的影响

为了使Cr(TTA)3 完全挥发,而Cr(VI)能保留下来,本实验比较了不加基体改进剂和用BaCl<sub>2</sub> 及钼溶液作基体改进剂。发现用钼溶液作基体改进剂比BaCl<sub>2</sub> 更能提高Cr(VI)的保留率,并分别对浓度为0、5、10、20 mg/L 的钼溶液进行试验,结果表明,钼溶液浓度大于5 mg/L 时,Cr(TTA)3 完全挥发,且Cr(VI)能最大量的保留下来。因此选择5 mg/L 钼溶液作基体改进剂。

## 2.8 方法的最低定量限 (LOQ) 及Cr(VI) 在鸡蛋中的加标回收率

最低定量限 (LOQ) 是指在99%的置信度下空白信号测量值标准偏差的10倍所对应的浓度。本方法测得的LOQ 为0.3 μg/L。另外,根据以上确定的样品前处理条件,对不含Cr(VI)的鸡蛋样品和加标样品灰化处理,按照实验方法进行测定,考虑到GB 14961—94 规定鸡蛋中铬限量卫生标准为≤1.0 mg/kg[10],故选择加标量范围为10~1000 ng,不同加标量的回收率见表3。鸡蛋中Cr(VI)的平均回收率为75%~96%,相对标准偏差低于11.5%。

表3 在鸡蛋中添加 Cr(VI)的回收率及相对标准偏差 (n=10)

Table3 Recoveries and relative standard deviations Cr(VI) in egg sample (n=10)

Quantity Fortified	平均回收率	RSD/%
$m_A/ng$	$R/\%$	
10	75	11.5
20	81	9.7
200	92	6.3
1000	96	3.5

### 3 参考文献

- [1] Sahayam A C. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Potable Waters by using Activated Neutral Alumina as Collector and ET-AAS for Determination [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 372:840-842.
- [2] 袁建, 杨晓蓉, 浮东宝, 等. 食品中铬(III)与铬(VI)分析方法的探讨[J]. 中国粮油学报, 1999, 14(4): 59-62.
- [3] 谢华林. 二苯碳酰二肼吸光光度法测定水中铬(VI) [J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(6): 362-364.
- [4] J.F. Jen, G.L. Ou-Yang, C.S. Chen, et al. Simultaneous Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) with Reversed-phase Ion-pair High-Performance Liquid Chromatography[J]. Analyst, 1993, 118:1281-1284.
- [5] 范哲锋. 活性氧化铝微柱分离富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法在线测定水中铬(III)和铬(VI) [J]. 分析化学, 2003, 31(9): 1073-1075.
- [6] Balarama Krishna M V, Chandrasekaran K, Sarva V Rao, et al. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Waters using Immobilized Moss and Determination by ICP-MS and FAAS[J]. Tanata, 2005, 65: 135-143.
- [7] Zoorob G, TomLinson M, Wang J S, et al. Evaluation of the Direct Injection Nebulizer in the Coupling of High Performance Liquid Chromatography to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. J Anal At Spectrom, 1995, 10: 853-858.
- [8] Moshier R, Sievers R. Gas Chromatography of Metal Chelates[M]. New York: Pergamon Press, 1965.
- [9] An Y, Willie S N, Sturgeon RE. In Situ Concentration of Volatile Chromium  $\beta$ -diketonate for the Determination of GFAAS[J]. Fresenius J Anal Chem, 1992, 344: 64-65.
- [10] GB 14961—94, 食品中铬限量卫生标准, 中华人民共和国国家标准[S].

#### PerkinElmer, Inc.

大中华区总部  
地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号  
邮编: 201203  
电话: (021) 3876 9510  
传真: (021) 387 91316  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利, 恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。