

Study on the Method of Digestion Using Electric Heating Plate and Atomic Absorption Spectrometry for Determining Heavy Metals in Marine Organisms

Yuliang Zhu Peng Sun Jinyang Liu Hao Guo Shen Wang

Liaoning Dalian Ecological Environment Monitoring Center, Dalian, Liaoning, 116023, China

Abstract

This paper takes bivalve mollusks as the analytical subject, employing electric hot plate digestion technology as the pretreatment method for the analysis of Cu, Pb, Zn, Cd, and Cr in marine organisms. The sample digestion solution is determined using an atomic absorption spectrophotometer. With a sample weight of 0.5000g, 10.0mL of HNO₃ and 5.0mL of H₂O₂ are added, and digestion is carried out at 140°C with a lid on for 1 hour. The recovery rate of the spiked samples is measured to be within the range of 90%-110%, indicating excellent digestion efficiency. By optimizing the conditions of the acid removal step in the pretreatment, the digestion efficiency is compared.

Keywords

digestion on electric heating plate; atomic absorption; heavy metals

电热板消解 – 原子吸收测定海洋生物体中重金属的方法研究

朱玉亮 孙鹏 刘进阳 郭浩 王姓

辽宁省大连生态环境监测中心, 中国 · 辽宁 大连 116023

摘 要

本文把双壳贝类作为分析对象, 用电热板消解技术作为海洋生物体中Cu, Pb, Zn, Cd, Cr分析的前处理方法[1], 使用原子吸收分光光度计测定样品消解液, 取样量为0.5000g加入10.0mLHNO₃和5.0mLH₂O₂, 消解温度140°C, 加盖消解1小时的条件下, 测定样品的加标回收率在90%-110%范围内, 消解效果很好。并通过优化前处理赶酸环节的条件[2], 对消解效果进行比较。

关键词

电热板消解; 原子吸收; 重金属

1 引言

随着社会的发展进步, 人民的生活水平不断提高。各式各样的海产品端上广大百姓的餐桌, 食品安全问题就变得尤为重要, 海洋环境的重金属污染严重危害人类的身体健康。因此, 加大海洋环境的保护力度, 提高海洋环境的监测水平是我们的首要任务。原子吸收分光光度法是目前测定海洋生物体中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 含量的常用方法, 样品的前处理方法主要为 HNO₃-H₂O₂- 电热板消解方法。此方法对实验条件要求低, 经济便捷。样品消解液赶酸后测定, 能有效消除强酸对金属元素分析的干扰, 延长仪器使用寿命。本文通过优化赶酸条件, 对同一加标样品的消解效果进行比较, 得出最优赶酸条件。

【作者简介】朱玉亮(1983-), 男, 中国辽宁大连人, 本科, 工程师, 从事海洋监测、环境保护与污染治理研究。

2 材料与方法

2.1 药品试剂

所有实验用水均为超纯水, HNO₃ MOS 级, H₂O₂ GR 级; Cu 标准溶液 GSB 07-1257-2000 1000mg/L 100509, Pb 标准溶液 GSB 07-1258-2000 1000mg/L 100708, Zn 标准溶液 GSB 07-1259-2000 1000mg/L 100907, Cd 标准溶液 GSB 07-1276-2000 100mg/L 103112, Cr 标准溶液 GSB 07-1284-2000 500mg/L 101212。

2.2 仪器设备

VARIAN AA220 型原子吸收分光光度计, SHIMADZU AUW320 型分析天平, TabTech EG20B 型电热板, LABCONCO FreeZone2.5 型冻干机, DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱, MILLI-Q 超纯水机, 玛瑙研钵, 100 目尼龙筛。

2.3 样品前处理

2.3.1 冻干与过筛

把 -4°C 保存的贝类样品解冻, 用超纯水把样品外壳泥

沙冲洗干净，擦掉外壳水分，取出软组织，一部分样品用于测鲜样水分，另一部分样品装进塑料密封袋，在 -40℃和 0.1Mpa 条件下冻干，用玛瑙研钵研磨冻干样品直到全部通过 100 目尼龙筛，装进塑料自封袋，备用。

2.3.2 样品消解

称取制备好的干样 0.5g（精确到 0.0001g）于聚四氟乙烯坩埚中，加 1mL 水把样品润湿，缓慢加入 10mL HNO₃ 摇匀，静置。再缓慢加入 5mL H₂O₂ 摇匀，静置。待反应完全后加盖，置于电热板于 140℃加热 1h，然后开盖，保持 140℃赶酸，蒸至剩大约 1mL 液体时，停止加热，冷却至室温。视消解情况补加 2mL HNO₃ 和 1mL H₂O₂ 继续加盖消解，如果溶液澄清加 5mL 水开盖赶酸。蒸至剩大约 1mL 液体，转入 50mL 容量瓶，坩埚至少要用水润洗 3 次，润洗液一并转入 50mL 容量瓶，超纯水定容，摇匀，备用。

2.4 质控措施^[1]

2.4.1 准确度

每批样品至少带 10% 的加标样，加标回收率在 90%-110% 范围内，相对标准偏差不大于 10%。

2.4.2 精密度

每批样品至少带 10% 的平行样，相对标准偏差不大于 10%。

2.4.3 试验空白

每批样品至少带 10% 的试验空白，用超纯水代替样品做实验空白。

注：加标样，平行样，试验空白与实际样品同步消解，测定。

2.5 标准曲线系列制备

制备标准曲线的标准使用液均加入 1% HNO₃。配制标准曲线系列见表 1。

表 1 标准曲线系列

分析元素	1	2	3	4	5
Cu（μg/L）	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0
Pb（μg/L）	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0
Zn（mg/L）	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Cd（μg/L）	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Cr（μg/L）	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0

3 实验结果与分析

样品预处理是海洋生物体重金属元素分析过程的重要环节，也是造成分析结果误差的主要因素之一。本文对同一海洋生物体样品消解后，加水赶酸 1 次和加水赶酸 2 次分别做实验，得出表 2 和表 3 两组数据，分析比较，优化样品前处理条件。

通过上述实验，测得消解后赶酸 1 次实际样品和加标样品消解液中重金属的浓度，见表 2；消解后赶酸 2 次实际样品和加标样品消解液中重金属的浓度，见表 3。并分别检验方法的精密度和准确度。

表 2 消解后赶酸 1 次实验数据结果计算加标回收率均不小于 95.2%，相对标准偏差均不大于 4.6%，所以上述实验的准确度和精密度满足监测规范要求。使用 Dixon 检验法^[3]对表 2 中的各组数据进行异常值检验，查临界值（Q_α）表得 Q_{α(0.05,6)}=0.560，临界值 D₁ 和 D_n（最大或最小）均小于 0.560，所以各组数据均无异常值。

表 3 消解后赶酸 2 次实验数据结果计算加标回收率均不小于 90.3%，相对标准偏差均不大于 4.4%，所以上述实验的准确度和精密度满足监测规范要求。使用 Dixon 检验法对表 3 中的各组数据进行异常值检验，查临界值（Q_α）表得 Q_{α(0.05,6)}=0.560，最小临界值 D₁ 和最大临界值 D_n 均小于 0.560，所以各组数据均无异常值。

表 2 消解后赶酸 1 次实验数据

分析元素		平行样测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	RSD(%)	D ₁	D _n
		1	2	3	4	5	6				
Cu	实际样品	71.980	73.443	71.612	72.074	71.855	70.687	71.942	1.2	0.336	0.497
	加标样品	119.731	121.140	123.066	120.098	122.712	121.592	121.390	1.1	0.110	0.106
	加标量（μg/L）	50.0		加标回收率（%）			98.9				
Pb	实际样品	2.159	2.207	2.033	2.291	2.134	2.046	2.145	4.6	0.050	0.326
	加标样品	4.212	4.156	4.138	4.114	4.209	4.077	4.151	1.3	0.274	0.022
	加标量（μg/L）	2.00		加标回收率（%）			100.3				
Zn (mg/L)	实际样品	0.507	0.512	0.509	0.507	0.506	0.505	0.508	0.5	0.143	0.429
	加标样品	1.011	1.005	1.004	1.009	1.012	1.008	1.008	0.3	0.125	0.125
	加标量（mg/L）	0.50		加标回收率（%）			100.0				
Cd	实际样品	53.047	51.381	52.951	51.746	52.654	53.121	52.483	1.4	0.210	0.043
	加标样品	101.560	99.028	99.750	100.903	98.004	101.233	100.080	1.4	0.288	0.135
	加标量（μg/L）	50.0		加标回收率（%）			95.2				
Cr	实际样品	0.623	0.553	0.604	0.619	0.581	0.592	0.595	4.4	0.400	0.057
	加标样品	1.547	1.649	1.558	1.584	1.601	1.575	1.586	2.3	0.108	0.471
	加标量（μg/L）	1.00		加标回收率（%）			99.0				

表 3 消解后赶酸 2 次实验数据

分析元素		平行样测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	RSD(%)	D _i	D _n
		1	2	3	4	5	6				
Cu	实际样品	73.459	71.668	72.941	73.406	70.898	71.247	72.270	1.6	0.136	0.021
	加标样品	121.770	123.201	121.065	123.007	120.464	121.907	121.902	0.9	0.220	0.071
	加标量 (μg/L)	50.0			加标回收率 (%)			99.3			
Pb	实际样品	2.289	2.364	2.355	2.211	2.370	2.120	2.285	4.4	0.364	0.024
	加标样品	4.375	4.401	4.359	4.224	4.309	4.277	4.324	1.5	0.299	0.147
	加标量 (μg/L)	2.00			加标回收率 (%)			102.0			
Zn (mg/L)	实际样品	0.502	0.499	0.501	0.500	0.498	0.499	0.500	0.3	0.250	0.250
	加标样品	0.998	1.001	1.002	0.997	0.999	1.003	1.000	0.2	0.167	0.167
	加标量 (mg/L)	0.50			加标回收率 (%)			100.0			
Cd	实际样品	50.096	48.669	49.712	48.527	50.098	51.770	49.812	2.4	0.044	0.516
	加标样品	94.232	95.110	93.914	96.743	94.683	95.168	94.975	1.0	0.112	0.557
	加标量 (μg/L)	50.0			加标回收率 (%)			90.3			
Cr	实际样品	0.584	0.578	0.561	0.590	0.573	0.589	0.579	1.9	0.414	0.034
	加标样品	1.415	1.537	1.496	1.507	1.494	1.514	1.494	2.8	0.533	0.250
	加标量 (μg/L)	1.00			加标回收率 (%)			92.0			

比较表 2 和表 3 两组数据,消解后赶酸 1 次和 2 次对 Cu、Pb、Zn 的回收率影响不大。消解后赶酸 1 次消解液中 Cr 和 Cd 的加标回收率接近实际加标量,消解后赶酸 2 次消解液中 Cr 和 Cd 的加标回收率靠近下限。

综上,样品消解后充分赶酸可以有效延长仪器使用寿命,但个别元素的加标回收率偏低,影响方法的准确度,所以推荐样品消解后赶酸 1 次,可以得到更加准确的实验数据。

4 结语

使用原子吸收分光光度计测定海洋生物体样品,取处理好的干样 0.5000g 加入 10.0mLHNO₃ 和 5.0mLH₂O₂,消解温度 140℃,加盖消解 1 小时,视消解情况补酸消解或消解液澄清后赶酸 1 次,定容至 50.0mL 测定,按照此步骤进行赶酸操作,可以得到更加准确的实验数据。该方法对各项分

析元素的 HNO₃ 和 H₂O₂ 加入量进行了统一,对加入步骤进行了“一次加入”优化,对消解温度进行了统一,增加了赶酸过程并形成规范步骤,较《海洋监测规范 第 6 部分:生物体分析》(GB 17378.6-2007)标准分析更快捷、赶酸效率更高、测量结果更准确。实验中的 2 次赶酸操作后准确度降低,经验证不如 1 次赶酸。因此按照本次实验 1 次赶酸进行原子吸收法测定海洋生物体中重金属的方法值得推广。

参考文献

[1] GB 17378.6-2007,《海洋监测规范 第6部分:生物体分析》[S].北京:中国标准出版社. 2007

[2] HJ 832-2017,《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》[S].北京:中国环境出版社. 2017

[3] GB 17378.2-2007,《海洋监测规范 第2部分:数据处理与分析 质量控制》[S].北京:中国标准出版社.2007