

- [8] CAO Y, Griffith J F, Weisberg S B, et al. Evaluation of optical brightener photodecay characteristics for detection of human fecal contamination [J]. *Water Res*, 2009, 43 (8) : 2273-2279.
- [9] Lee J Y, Youn H J, Lee H L. Fundamental study for quantitative analysis of the fluorescent whitening agent (FWA) content of paper and process water [J]. *Bio Resources*, 2011, 7(1) : 315-326.
- [10] 罗冠中, 刘祥, 汪晓冬, 等. 荧光分光光度法测定生活用纸制品中的荧光增白剂 [J]. *中国测试*, 2009, 35(4) : 68-71.
- [11] 潘可亮, 杨利, 刘勇, 等. 荧光增白剂 VBL 的荧光光谱及测定方法研究 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22 : 1210-1213.
- [12] Delos Santos M, Nerin C, Domeno C, et al. The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and mass spectrometry [J]. *Lc Gc N Am*, 2004, 22 : 550-561.
- [13] CHEN H C, WANG S P, DING W H. Determination of fluorescent whitening agents in environmental waters by solid-phase extraction and ion pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1102(1) : 135-142.
- [14] SHU W C, DING W H. Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1088(1) : 218-223.
- [15] CHEN H C, DING W H. Hot-water and solid-phase extraction of fluorescent whitening agents in paper materials and infant clothes followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1108(2) : 202-207.
- [16] 鲁敏, 董宜玲. 乙酰丙酮分光光度法测定水中甲醇时影响空白值的因素 [J]. *环境监测管理与技术*, 2007, 19(4) : 56-57.

实验技术与方法

浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定铬的形态

王晓波¹, 李建国², 赵春香², 常凤启², 崔韵诗¹, 何凯抒¹

(1. 广东药学院公共卫生学院营养与食品卫生系 广东省分子流行病学重点实验室, 广东 广州 510310;

2. 河北省疾病预防控制中心, 河北 石家庄 050019)

摘要:目的 采用浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法(CPE-GFAAS)测定铬的形态。方法 以GFAAS为检测手段, TritonX-100为表面活性剂, 8-羟基喹啉(8-HQ)为络合剂, 考察pH和Triton X-100的用量、温度和时间等对浊点萃取Cr(Ⅲ)的影响。通过测定总铬和Cr(Ⅲ), 计算出Cr(VI)的含量。结果 最佳浊点萃取条件为pH=9, 1.0 ml 3% Triton X-100, 水浴95℃, 20 min。方法检出限为0.2 μg/L, 精密度假RSD为4.1%, 加标回收率在88%~98%之间。结论 本方法污染小、简便快速、准确灵敏、精密度高。

关键词: 浊点萃取; 铬; 形态分析; 石墨炉原子吸收光谱法; 重金属

中图分类号: R155.3; O614.61; O65 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2014)01-0054-04

Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for chromium speciation determination

WANG Xiao-bo, LI Jian-guo, ZHAO Chun-xiang, CHANG Feng-qi, CUI Yun-shi, HE Kai-shu
(Department of nutrition and food hygiene, School of Public Health, Guang Dong Pharmacy University
Guangdong Key Laboratory of Molecular Epidemiology, Guangdong Guangzhou 510310, China)

Abstract: Objective To develop a method for the separation and determination of chromium by the cloud point extraction-graphite furnace atomic absorption spectrometry (CPE-GFAAS). **Methods** Using Triton X-100 as surfactant and 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as complexing agent, the cloud point extraction rate of the trivalent chromium with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was optimized by pH, Triton X-100 dosage, temperature, time and other major factors. The content of Cr (VI) was determined by total chromium and Cr (III). **Results** The optimum cloud point extraction condition was pH = 9, 1.0 ml 3% Triton X-100, equilibrium temperature 95 °C, equilibrium time 20 min. Under this optimum condition, the limit of detection was 0.2 μg/L and relative RSD was 4.1%. The spiked recoveries were above 88% - 98%. **Conclusion** This method has the advantages of low pollution, convenience, accuracy, high sensitivity and high precision.

收稿日期: 2013-10-18

基金项目: 河北省科技支撑计划重点项目 (项目编号: 13277709D)

作者简介: 王晓波 女 教授 研究方向为营养与食品安全监测 E-mail: wangxb200869@126.com

Key words: Cloud point extraction; chromium; speciation analysis; GFAAS; heavy metals

铬是环境污染和影响人类健康的重要元素之一。不同价态的铬,具有完全不同的毒理学作用。 $\text{Cr}(\text{III})$ 是调解蛋白质、脂类代谢必需的微量元素,而 $\text{Cr}(\text{VI})$ 摄入会对人体健康产生严重危害。铬主要来自电镀、制革、油漆、颜料等生产企业对环境的污染,通过食物链被人体摄入,对机体细胞有诱变作用,对肝、肾、肺有致癌作用。故对铬的形态分析远比总量测定更为重要。

现行国家标准分析方法推荐石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)作总铬的测定方法。而样品中铬的形态分析主要是 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的分离。浊点萃取(CPE)是近年发展起来的一种萃取方法,具有成本低,对环境污染较小,同时能够提供很高的富集率和萃取率等优点,已成功地应用于各种痕量物质的分离富集^[1-2]。浊点萃取与石墨炉原子吸收光谱法的联用,在痕量铬、铜、镉、铝、银、铅、铍、砷、汞等金属元素^[3-7]的检测中也得到应用。其中8-羟基喹啉(8-hydroxyquinoline)被用于米面中痕量铍、水稻中不同部位铬、环境样品中的镉、水样中痕量铝、铜、锌、钴^[8-12]等金属的分离和测定,但其用于分离痕量 $\text{Cr}(\text{III})$ 从而间接分析 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的报道较少。

本方法以GFAAS为检测手段,8-羟基喹啉为螯合剂,Triton X-100非离子表面活性剂为萃取剂,研究浊点萃取 $\text{Cr}(\text{III})$ 的最佳条件,并通过测定总铬和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的含量,利用差减法得出 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的含量,建立了一种间接测定 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的检测方法,为铬的形态分析提供了可行的分析手段。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

原子吸收分光光度计、铬空心阴极灯、镀层石墨管。仪器工作参数:波长357.9 nm,灯电流6.5 mA,进样体积20 μl ,背景扣除方式为塞曼扣背景。石墨炉升温程序:干燥80~140 $^{\circ}\text{C}$ 40 s,灰化700 $^{\circ}\text{C}$ 20 s,原子化2 600 $^{\circ}\text{C}$ 5 s,清扫2 700 $^{\circ}\text{C}$ 4 s,冷却10 s。

所用试剂均为分析纯或优级纯,均用超纯水配制,所用容器使用前均用10%硝酸浸泡过夜处理,去离子水冲洗,烘干。 $\text{Cr}(\text{III})$ 标准储备溶液(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)配置:精确称取1.000 0 mg铬粉,加入6 mol/L HCl完全溶解,电热板加热至微沸,冷却后转入100 ml容量瓶中,超纯水定容至刻度; $\text{Cr}(\text{VI})$ 铬标准储备液(1.0 mg/ml)配置:准确称取优级纯重铬酸钾1.414 4 g,溶于超纯水中,转入500 ml容量瓶,超纯水定容至刻度。各浓度铬标准溶液均由铬

标准储备溶液逐级稀释配制而成。0.1 mol/L 8-羟基喹啉(W/V)配置:称取1.451 6 g,溶于0.1 mol/L HCl中,用超纯水定容至100 ml。3% Triton X-100溶液(V/V)配置:称取3.0 ml溶于超纯水中,并定容至100 ml。邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲液(pH=3~6)、磷酸二氢钾-氢氧化钠缓冲液(pH=7~8)、氨-氯化铵(pH=9~11)缓冲液;0.1 mol/L NaOH和0.1 mol/L HCl。

1.2 方法

1.2.1 $\text{Cr}(\text{III})$ 的萃取与测定

准确移取 $\text{Cr}(\text{III})$ 标准液(10 $\mu\text{g}/\text{L}$)0.1 ml于15 ml离心管中,加入适量缓冲溶液,摇匀后调节到合适的pH,分别加入0.1 ml 0.1 mol/L 8-羟基喹啉和1 ml Triton X-100,超纯水定容至10 ml,振荡1 min,恒温水浴后,4 000 r/min离心5 min使两相分离,冰浴15 min,弃去水相,加入0.2 ml 0.1 mol/L HNO_3 溶液,溶解富胶束相,在选择测量条件下,用石墨炉原子吸收光谱仪进行测定。

1.2.2 浊点萃取单因素及优化试验

考察不同pH、Triton X-100溶液浓度、水浴温度、水浴时间等试验条件对浊点萃取的影响。根据试验结果做 $L_9(3^3)$ 正交试验,确定浊点萃取的最佳条件。

2 结果与分析

2.1 浊点萃取法单因素试验

2.1.1 溶液pH对萃取的影响

pH是影响 $\text{Cr}(\text{III})$ -8-Ox螯合物形成的一个主要参数。图1为 $\text{Cr}(\text{III})$ -8-Ox体系受pH影响的情况。在不同pH条件下,能以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})^{2+}$ 或 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2^+$ 等形式存在;在微碱性条件下, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 中的 H_2O 将被 OH^- 所取代,这有利于增强待测物与螯合剂之间的反应活性,促进 $\text{Cr}(\text{III})$ -8-Ox螯合物的形成。但若碱性太强(pH>10.0),则会使 $\text{Cr}(\text{III})$ -8-Ox螯合物发生分解。由测量信号与pH的关系曲线可见,在pH=9时,分析体系的吸收信号达最大值。说明在此条件下, $\text{Cr}(\text{III})$ -8-Ox螯合物定量地形成,且被萃取到富胶束相中,故本试验选用pH=9。

2.1.2 Triton X-100溶液浓度对萃取效果的影响

由图2可知,当Triton X-100溶液浓度较低时,吸光值低。随着Triton X-100溶液浓度增加,吸光值逐渐上升,并在3%达到峰值,3%以后吸光值有所下降。故选择2.5%、3%、3.5%做正交试验。

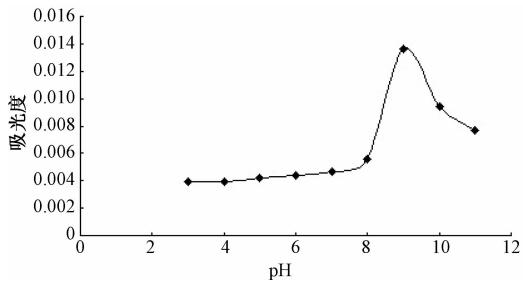


图1 溶液pH对浊点萃取的影响

Figure 1 Effect of pH on the extraction of Cr(III)

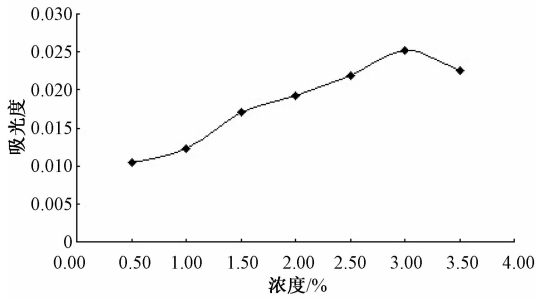


图2 Triton X-100 溶液浓度对浊点萃取的影响

Figure 2 Effect of Triton X-100 concentration on the extraction of Cr(III)

2.1.3 水浴温度对萃取的影响

Triton X-100 的浊点为 $(59 \pm 3)^\circ\text{C}$, 萃取水浴的平衡温度要高于表面活性剂浊点 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 。选择从 70°C 开始试验, 按图 3 中曲线趋势走向, 随着温度的升高, 萃取率也在增大, 在 100°C 时虽然萃取率最大, 但是温度太高, 会引起螯合物分解, 综合考虑, 本试验选择 $85, 90, 95^\circ\text{C}$ 做正交试验。

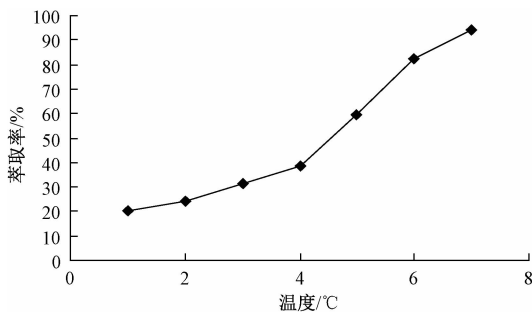


图3 水浴温度对浊点萃取的影响

Figure 3 Effect of temperature on the extraction of Cr(III)

2.1.4 水浴时间对萃取的影响

如图 4 显示, 随着水浴时间的逐渐递增, 体系的吸光值也随之增大, 在 $25 \sim 30 \text{ min}$ 之间吸光值稳定。故选择 $20, 25, 30 \text{ min}$ 做正交试验。

2.2 浊点萃取法因素的正交试验

本试验采用正交试验对影响浊点萃取的各因素进行优化, 结果见表 1。

由表 2 可知, $R_C > R_A > R_B$, 即浊点萃取法正交试验 3 个因素对浊点萃取影响强弱顺序为: 水浴温

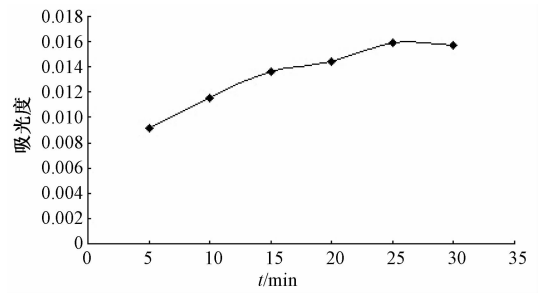


图4 水浴时间对浊点萃取的影响

Figure 4 Effect of time on the extraction of Cr(III)

表1 $L_9(3^3)$ 正交试验结果Table 1 $L_9(3^3)$ orthogonal experimental results

序号	因素			Cr(III) 回收率/%
	A	B	C	
1	2.5	20	85	67.0
2	2.5	25	90	74.1
3	2.5	30	95	91.3
4	3	20	95	97.0
5	3	25	85	74.3
6	3	30	90	86.7
7	3.5	20	90	84.1
8	3.5	25	95	91.5
9	3.5	30	85	55.6
K_1	232.41	248.15	196.85	—
K_2	257.96	239.81	244.81	—
K_3	231.11	233.52	279.81	—
k_1	77.47	82.72	65.62	—
k_2	85.99	79.94	81.60	—
k_3	77.04	77.84	93.27	—
R	8.95	4.88	27.65	—

注: A 为 Triton X-100 溶液浓度/%; B 为水浴时间/min; C 为无水浴温度/ $^\circ\text{C}$

表2 精密度和准确度测定结果

Table 2 The Precision and accuracy of results

序号	ABS	平均值	RSD /%	浓度 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%
1	0.004 2	0.004 5	4.1	1.77	88
2	0.004 4			1.85	92
3	0.004 7			1.96	98
4	0.004 3			1.81	90
5	0.004 5			1.88	94
6	0.004 6			1.92	96

度 $>$ Triton X-100 溶液浓度 $>$ 水浴时间。A 因素 k_2 水平影响最大, 即影响浊点萃取 Cr(III) 回收率最佳水平为 A_2 , 即 Triton X-100 溶液浓度为 3%。同理可知, 浊点萃取正交试验结果的最佳萃取条件为 $A_2B_1C_3$ 。即 Triton X-100 溶液浓度为 3%, 水浴时间为 20 min, 水浴温度为 95°C 。

2.3 检出限、精密度和准确度试验

按国际理论和应用化学联合会(IUPAC)定义: 检出限为空白测量的 3 倍标准差除以标准曲线的斜率。故本法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ ($n=20$)。对 $2 \mu\text{g/L}$

Cr(Ⅲ)标准液浊点萃取富集后分别平均测定6次,结果见表2。试验结果显示,本方法的各项分析性能指标均满足痕量分析要求。

2.4 制备工作曲线及Cr(VI)测定

分别取一定含量Cr(Ⅲ)标准溶液及Cr(Ⅲ)、Cr(VI)各1 μg/ml混合溶液,经过浊点萃取后,用GFAAS法测定,以吸光度对标准含量制作工作曲线。Cr(Ⅲ)的回归方程为 $y = 0.0026x - 0.0004$, $r = 0.9991$;总铬的回归方程式为 $y = 0.0032x - 0.0006$, $r = 0.9993$;Cr(Ⅲ)和总铬浓度在0.1~12 μg/L范围内。以Cr(Ⅲ)和Cr(VI)各1 μg/ml混合溶液,经过浊点萃取后,按照差减法计算Cr(VI),结果见表3。

表3 Cr(VI)的测定结果

Table 3 Cr(VI) determination results

混标溶液	吸光度		含量/(μg/L)		
	Cr(Ⅲ)	总Cr	Cr(Ⅲ)	总Cr	Cr(VI)
1	0.0049	0.0056	1.02	1.94	0.92
2	0.0041	0.0052	0.86	1.81	0.95
3	0.0044	0.0057	0.92	1.97	1.05
平均值	0.0045	0.0055	0.93	1.91	0.98

混标溶液的理论值为:总铬2 μg/L,Cr(Ⅲ)1 μg/L,Cr(VI)1 μg/L。测得总铬平均含量为1.91 μg/L,Cr(Ⅲ)平均含量为0.93 μg/L,差减法得Cr(VI)含量为0.98 μg/L。经过t检验, $t = 0.710$, $P = 0.529 > 0.05$,在 $\alpha = 0.05$ 水平上,说明采用本方法间接测定Cr(VI)的结果与理论值差异无统计学意义。

3 小结

本方法研究了8-羟基喹啉浊点萃取Cr(Ⅲ)的最佳条件,通过GFAAS法测定总铬和Cr(Ⅲ),从而间接测定Cr(VI)。该方法的各项分析性能指标满足痕量元素分析的要求。

通常铬的价态分析用于浊点萃取的螯合剂是在酸性条件下直接与Cr(VI)络合,达到与Cr(Ⅲ)的分离,但这种方法有一定的缺陷,因为Cr(VI)在酸性条件下易与Cr(Ⅲ)发生价态的转换,而在一定的碱性范围内能保持它原有的价态^[13-14],故与其他的萃取法相比较,本方法不仅具有浊点萃取的优点,而且最大的优势在于较少改变被测样品中铬的价态,测定结果更接近被测样品的实际情况,可以为铬的形态分析提供一种可行的检测方法。

参考文献

- [1] Lenka M, Maria Z. Cloud point extraction for preconcentration of trace beryllium and chromium in water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. The Royal Society of Chemistry, 2012, 4:4042-4048.
- [2] Shemirania F, Baghdadia M, Ramezanib M. Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2005, 65:882-887.
- [3] Giokas D L, Paleologos E K, Karayannis M I. Speciation of Fe(II) and Fe(III) by the modified ferrozine method, FIA-spectrophotometry, and flame AAS after cloud-point extraction [J]. Anal. Bioanal. Chem, 2002(373):237-243.
- [4] FAN Z. Speciation analysis of antimony(III) and antimony(V) by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration with cloud point extraction [J]. Microchim. Acta, 2005, 152:29-33.
- [5] Geraldo D M, Edmagnò B, Antonio C S, et al. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction [J]. Microchem, 2009, 92:135-139.
- [6] Kiran K, Kumar K S, Prasad B, et al. Janardhanam, Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [J]. J Hazard Mater, 2008, 150:582-586.
- [7] LIANG P, SUN Z M, CAO J. Speciation of Mn(II) and Mn(VII) in water samples by cloud point extraction separation and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Atom Spectrosc, 2007, 28:62-66.
- [8] Paleologos E K, Stalikas C D, Tzouvara-Karayanni S M, et al. Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis-spectrofluorimetry [J]. Anal Chim Acta, 2001, 436:49-57.
- [9] 朱霞石, 江祖成, 胡斌, 等. 铬形态分析的分选富集/原子光谱分析研究进展 [J]. 分析化学, 2003, 31(11):1312-1316.
- [10] 卢菊生, 田久英, 吴宏. 浊点萃取-石英双缝管捕集火焰原子吸收光谱法分析铬形态 [J]. 分析化学研究简报, 2009, 37(1):99-102.
- [11] 干宁, 王峰, 巫远招. 米面中痕量铍的微波消解-固相萃取/石墨炉原子吸收光谱法分析 [J]. 宁波大学分析测试学报, 2009, 28(8):940-943.
- [12] 李铭芳, 卢志红, 黄喜根. 原子吸收光谱法测定水稻植株中不同部位铬的形态 [J]. 江西农业大学学报, 2006, 28(5):797-799.
- [13] 宋雪洁, 刘欣丽, 段大成, 等. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境样品中的镉 [J]. 分析化学研究简报, 2009, 37(6):893-896.
- [14] 杨振宇, 郭德华, 杨克成, 等. 保健食品中六价铬的测定 [J]. 质谱学报, 2008, 29(2):92-95.