第 36 卷第 3 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 36, No. 3
2015 年 6 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　June 2015

文章编号:1008-1542(2015)03-0319-05　　doi:10.7535/hbkd.2015yx03015

湿法消解-差分脉冲溶出伏安法测定食品中总 Cr

刘亚芹[1,2],闫　珂[1,2],魏福祥[1,2]

(1.河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄　050018;2.河北省污染防治生物技术实验室,河北石家庄　050018)

摘　要:采用 HNO_3-H_2O_2 消解-电化学方法测定小米中的铬含量。在 DTPA-HAc-NaAc 体系中铬(Ⅵ)离子在镀汞电极上形成汞齐从而得到氧化峰电流,考察能够满足电化学测定的前处理消解技术。结果表明,铬(Ⅵ)离子的消解液在温度 130 ℃,硝酸 10 mL,过氧化氢 38 mL,pH 值呈中性时能够得到很好的电化学测定结果,线性相关系数为 0.99,回收率为 90%～110%。方法可以用于米中痕量铬(Ⅵ)的测定。

关键词:电化学分析;铬(Ⅵ);湿法消解;差分脉冲;溶出伏安法

中图分类号:X836　　**文献标志码:**A

Wet digestion and differential pulse stripping voltammetry determination of total chromium in the millet

LIU Yaqin[1,2], YAN Ke[1,2], WEI Fuxiang[1,2]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: The chromium content of millet is measured by HNO_3-H_2O_2 digestion and electrochemical method. In the DTPA-HAc-NaAc system, the oxidation peak current of amalgam formed by hexavalent chrome ion is obtained in the plating mercury electrode, and the pre-treatment technology of wet digestion can meet the electrochemical determination. The optimized detection condition of electrochemical method for hexavalent chrome ion is 130 ℃ of digestion solution, 10 mL hydrogen peroxide, 38 mL nitric acid, and neutral of pH. The linear correlation coefficient of electrochemical method is 0.99, and the recovery of standard addition is 90%～110%. This method can be used to trace chromium (Ⅵ) determination in millet.

Keywords: electrochemical analysis; Cr(Ⅵ); wet digestion; differential pulse; stripping voltammetry

由于铬特殊的工业应用价值,在金属加工、电镀、制革等行业有着广泛的用途,这些行业废水中的铬会在土壤中累积,通过植物的吸收最后以食物链的形式传给人类,损害人们的健康[1-5]。目前检测铬(Ⅵ)的方法有原子吸收光谱法[6-10]以及国家标准方法——示波极谱法[11]。其前处理技术使用微波消解、干湿法消解[12-17]。微波消解-原子吸收光谱法和干湿法消解-原子吸收光谱法灵敏度高,适合实验室检测。

收稿日期:2014-09-24;修回日期:2014-11-27;责任编辑:王海云

基金项目:国家自然科学基金(20106033)

作者简介:刘亚芹(1989—),女,河北唐山人,硕士研究生,主要从事电化学重金属检测方面的研究。

通讯作者:魏福祥教授。E-mail:wfxss@sohu.com

刘亚芹,闫　珂,魏福祥.湿法消解-差分脉冲溶出伏安法测定食品中总 Cr[J].河北科技大学学报,2015,36(3):319-323.

LIU Yaqin, YAN Ke, WEI Fuxiang. Wet digestion and differential pulse stripping voltammetry determination of total chromium in the millet[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(3): 319-323.

本研究采用电化学方法对食品样品进行检测，是一种适合于在室外进行的检测方法。但是由于铬的电化学测定需要 pH 值为 6 的缓冲环境，与原子吸收光谱法和示波极谱法相适应的前处理方法不能直接使用于电化学测定。实验通过对消解条件的优化和消解液的调节来最终实现铬(Ⅵ)的电化学测定。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

电化学工作站(三电极体系：工作电极为 Φ3 玻碳电极，参比电极为银丝电极，对电极为铂丝电极)，天津兰力科仪器有限公司提供；万用电炉；玛瑙研钵；40 目(约 0.42 mm，下同)筛；所有玻璃仪器均需要在使用前用质量分数 30%的 HNO_3 浸泡 24 h 以上，再依次用蒸馏水、二次水冲洗干净后使用。

市售小米；圆白菜(国家标准品 GBW10014)；$K_2Cr_2O_7$，上海国药试剂有限公司提供；硝酸(HNO_3)，优级纯，国药集团化学试剂有限公司提供；过氧化氢(H_2O_2)，天津政成化学制品有限公司提供；氢氧化钠(NaOH)，优级纯，天津市科密欧化学试剂有限公司提供；酚酞指示剂；实验用水均为二次蒸馏水(简称二次水)。

1.2 方法

1.2.1 样品的预处理

取小米于玛瑙研钵中研碎，过 40 目筛，储于塑料瓶中保存备用；蔬菜、水果等洗净晾干，取可食用部分捣碎备用。

1.2.2 HNO_3-H_2O_2 消解

准确称取干样 1～2 g 试样于 100 mL 锥形瓶中，加入一定量的 HNO_3 和 H_2O_2(每次加 2 mL，逐渐补加)，放置于电炉加热消化至得到无色透明溶液。继续加热至 H_2O_2 完全分解，持续加热到剩余消解液为 1～2 mL，取下自然冷却，得到消解样品。对消解样品加入 1 滴酚酞，用 1 mol/L NaOH 调节至溶液刚刚变色，加入 2 mL H_2O_2，加热剩至 2～3 mL，冷却后定容至 10 mL。

1.2.3 电化学方法测定

1.2.3.1 镀膜

工作电极用裸玻碳电极，对电极和参比电极均用黑色氯化银电极。裸玻碳电极镀汞，将抛光台用水打湿，撒上少许三氧化二铝粉末，然后将电极打磨 2～3 min，抛光成镜面[18]，用蒸馏水冲洗干净，将电极连接至仪器，选择“电极处理”，于 2 mL 氯化汞溶液中镀膜。铬的镀汞膜峰型图见图 1。

1.2.3.2 标准溶液电化学测定

测定采用三电极系统：工作电极为 Φ3 玻碳电极，参比电极为银丝电极，对电极为铂丝电极。采用差分脉冲溶出伏安法进行测定，在 DTPA(二乙烯三胺五乙酸)-HAc-NaAc 体系中铬(Ⅵ)离子在工作电极表面形成汞齐得到氧化峰电流[19]。电化学参数为初始电位－0.4 V，终止电位－1.8 V，电位增量 0.01 V，脉冲幅度 0.06 V，脉冲宽度 60 ms，脉冲周期 160 ms，取样宽度 10 ms，静止时间 10 000 ms，富集电位－0.4 V，富集时间 120 s，灵敏度 10 μA 时，对铬的标准溶液进行测定，结果见图 2。

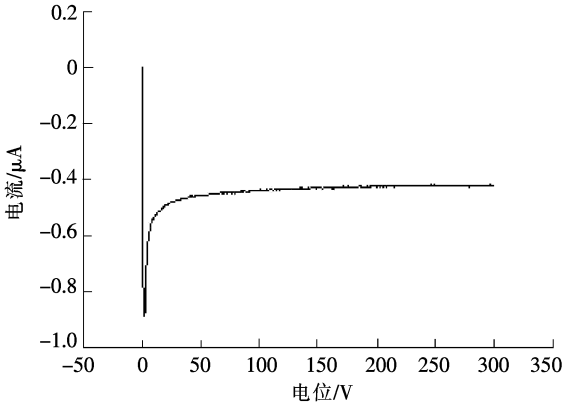

图 1 裸玻碳电极镀汞膜图形

Fig. 1 Bare glassy carbon electrode with mercury film pattern

1.2.3.3 消解样品电化学测定

调节灵敏度至 500 μA，对消解样品进行测定，结果见图 3。由图 2 和图 3 比较可以看出消解样品中左边的峰为铬峰，且由图 3 可知随着铬标准溶液的加入，峰高增大，进一步证明在峰电位－1.29 V处的峰确为铬峰。

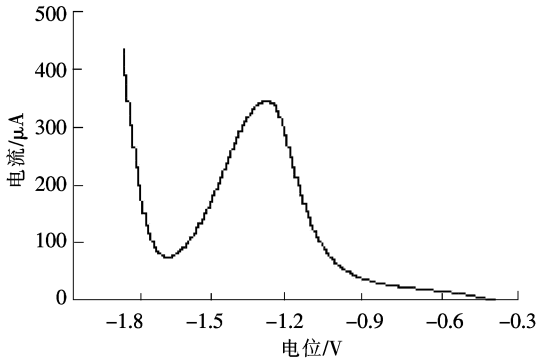

图 2　铬标准溶液的出峰

Fig. 2　Peak of chromium standard solution

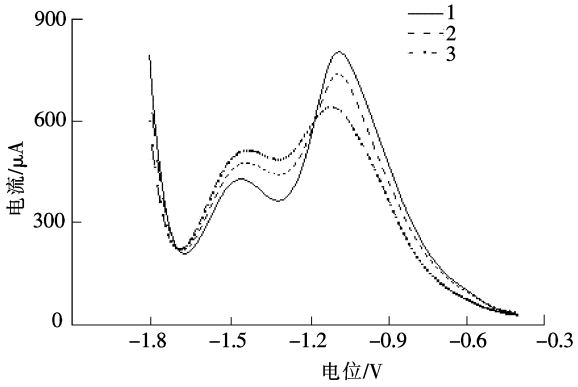

图 3　消解样品的出峰

Fig. 3　Peaks of digestion samples

2　结果与讨论

2.1　消解液 pH 值的影响

一组 100 mL 锥形瓶中，分别加入 1 g 的小米试样，10 mL HNO_3，36 mL H_2O_2，于 140 ℃下进行消解，消解完成后赶酸剩至 1～2 mL，冷却。加入 1 滴酚酞，用 1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值，观察溶液颜色变化。调节 pH 值后加入 2 mLH_2O_2，继续加热剩至 2～3 mL，冷却后定容至 10 mL。

pH 值对铬峰电流的影响结果见图 4。由图可见当溶液没有颜色变化或溶液呈深紫色（强酸性或碱性）时没有氧化峰电流；当溶液刚刚变色，溶液呈红色、淡紫色（接近中性）时氧化峰电流达到最大。这是因为铬的电化学测定需要 HAc-NaAc 提供 pH 值为 6 的缓冲环境，过酸或过碱的消解液都会对缓冲环境造成影响。试验证明，在刚刚变色时氧化峰电流能达到最大，因此滴定到溶液刚刚变色时为最佳。

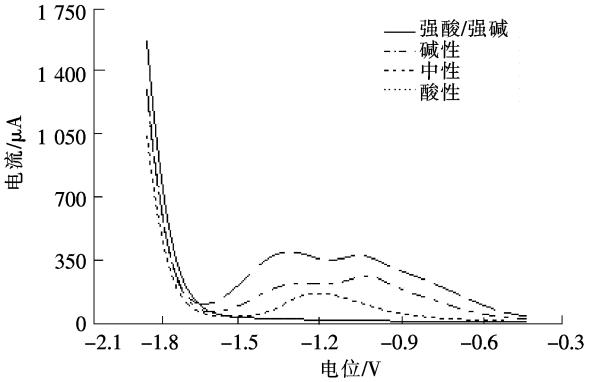

图 4　pH 值对铬峰电流的影响

Fig. 4　Effect of pH on peak current

2.2　预消解时间和消解温度的影响

在室温下放置的样品会使一部分有机物缓慢消化。实验时于一组 100 mL 锥形瓶中，加入 1 g 的小米试样，各加入 $HNO_3$10 mL，分别浸泡 0，2，4，8，12，18，24 h 后，加入 36 mL 的 H_2O_2 于 140 ℃下进行消解，消解后定容至 10 mL 进行测定。结果表明预消解时间对测定结果没有影响。

考察不同温度对小米的氧化峰电流的影响。于一组锥形瓶中加入 1 g 小米试样，10 mL HNO_3，36 mL H_2O_2，分别于 120，130，140，160，180 ℃下进行消解。消解后定容至 10 mL 进行测定。测定结果表明小米中铬的浓度随温度的增加先增大再减小，130 ℃时浓度最大，消解效果最好。这是由于在相对低的温度时，随着温度升高，反应速度会剧烈加快，沸腾会造成溶液飞溅和蒸发，导致样品溶液损失，结果偏低[20]；而且温度过高会导致大量的酸过快挥发，来不及使样品完全消解，也会导致结果偏低。在 130 ℃时铬浓度达到最大，因此，130 ℃被选为最佳温度。

2.3　HNO_3 量和 H_2O_2 量的影响

于一组锥形瓶中，取 1 g 小米，在消解温度 130 ℃并加入 36 mL 的 H_2O_2 条件下，分别加入 $HNO_3$3，5，8，10，12，13 mL 进行消解，定容至 10 mL 进行测定。结果表明，随着 HNO_3 量的逐渐增加，铬的浓度先增大后减小，在加入 $HNO_3$10 mL 时铬浓度达到最大。固定 HNO_3 量为 10 mL，分别加入 $H_2O_2$28，32，36，38，40，42，44 mL，考察不同 H_2O_2 量的影响。结果表明随着 H_2O_2 量的增大，铬的浓度随着增大，当 H_2O_2 的加入量为 38 mL 时，基本保持不变，说明 H_2O_2 为 38 mL 时小米消解完全。因此，10 mL 和 38 mL 被分别选为最佳 HNO_3 量和 H_2O_2 量。

2.4 精密度和回收率

用上述所选最佳方案对 1 g 小米样品进行消解，重复消解 8 次，根据测定结果计算小米铬含量相对标准偏差为 6.28%，线性相关系数为 0.99。

选取 1 g 小米样品进行消解，并测定加标回收率，结果见表 1，回收率均在 90%～110%之间。

表 1 小米样品的加标回收率

Tab. 1 Recovery rate of millet

样品号	ω(样品)/($\mu g \cdot g^{-1}$)	ω(加入量)/($\mu g \cdot g^{-1}$)	ω(测得总量)/($\mu g \cdot g^{-1}$)	回收率/%
1	3.719 0	2.5	6.054 0	93.40
2	3.746 5	2.5	6.193 0	97.86
3	3.743 5	2.5	6.216 5	98.92
4	3.774 5	2.5	6.302 5	101.12
5	3.800 5	2.5	6.298 5	99.92

2.5 标准样品的测定

用所建立的 HNO_3-H_2O_2 湿法消解-电化学法对圆白菜国家标准品进行了测定，结果见表 2 和图 5。由表 2 可知 HNO_3-H_2O_2 湿法消解-电化学法的测定结果与标准品实际含量一致。

表 2 圆白菜中铬的测定

Tab. 2 Determination of chromium in cabbage

测定次数	ω(电化学测定)/($\mu g \cdot g^{-1}$)	ω(标准品含量)/($\mu g \cdot g^{-1}$)	R^2
1	1.623		0.954 5
2	1.686	1.8±0.3	0.990 0
3	1.726		0.992 6

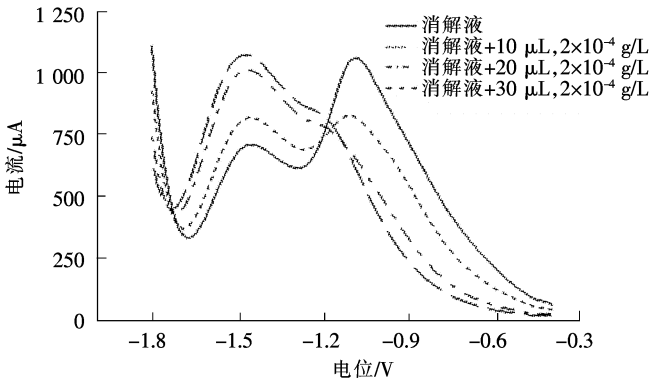

图 5 圆白菜中铬峰电流-电位叠加图

Fig. 5 Chromium peak current potential superposition graph in cabbage

3 结 论

本研究建立的方法是一种便捷快速的可用于室外的测定食品中铬的检测方法，HNO_3-H_2O_2 湿法消解-电化学方法对小米中铬的检测在峰电位－1.29 V 附近出峰。在无预消解时间、温度为 130 ℃、加入 HNO_3 量为10 mL、加入 H_2O_2 量为 38 mL、溶液刚刚变色时，能够使小米样品消解完全。经过对国家标准样品圆白菜的测定，检测结果与标准品中实际含量一致。该方法可用于食品中痕量铬(Ⅵ)的测定。

参考文献/References:

[1] 杨国栋，石晓峰，郭翠花. 含铬皮革废水污罐和施用含铬污泥时铬在土壤环境中的残留[J]. 农业环境保护，1999，18(1)：28-30.
YANG Guodong，SHI Xiaofeng，GUO Cuihua. Study of photo-catalyzed oxidization phenol wastewater [J]. Protection of Agricultural

Environment，1999，18(1)：28-30.

[2] DHAL B，THATOI H N，DAS N N，et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste[J]. Journal of Hazardous Materials，2013，250/251：272-291.

[3] LIU X M，SONG Q J，TANG Y. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system：A multi-medium analysis[J]. Science of the Total Environment，2013，463/464：530-540.

[4] 傅学忠. 铬鞣废液的危害及处置[J]. 皮革与化工，2011，28(3)：37-38.
FU Xuezhong. Hazards and disposal of chrome tanning wastewater[J]. Leather and Chemicals，2011，28(3)：37-38.

[5] 张峻，韩磊，曹文东. 某电镀厂低浓度铬对作业工人职业危害调查分析[J]. 工业卫生与职业病，2009，35(2)：94-96.
ZHANG Jun，HAN Lei，CAO Wendong. Analysis of low concentration chromium electroplating factory workers occupation hazard investigation[J]. Industrial Health and Occupational Diseases，2009，35(2)：94-96.

[6] 徐小艳，孙远明，苏文焯，等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法连续测定水果和蔬菜中铅铬镉[J]. 食品科学，2009，30(10)：206-208.
XU Xiaoyan，SUN Yuanming，SU Wenzhao，et al. Continuous determination of lead，chromium and cadmium in fruit and vegetable by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Food Science，2009，30(10)：206-208.

[7] BAKKALI K，MARTOS N R，SOUHAIL B，et al. Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion[J]. Food Chemistry，2009，116(2)：590-594.

[8] BERMEJO-BARRERA P，MOREDA-PINEIRO A，MUNIZ-NAVEIRO O，et al. Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2000，55(8)：1351-1371.

[9] 杨敬坡，罗健美，逮飞. 石墨消解火焰原子吸收法测定土壤中重金属[J]. 河北科技大学学报，2014，35(4)：392-396.
YANG Jingpo，LUO Jianmei，DAI Fei. Determination of heavy metals in soil by flame atomic absorption spectrometry graphite digestion device[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2014，35(4)：392-396.

[10] 孙友宝，马晓玲，李剑，等. 火焰原子吸收光谱法测定固体废弃物中的六价铬和总铬[J]. 环境化学，2014，33(7)：1250-1251.
SUN Youbao，MA Xiaoling，LI Jian，et al. Six determination of hexavalent chromium in solid waste and total chromium by flame atomic absorption spectrometry[J]. Environmental Chemistry，2014，33(7)：1250-1251.

[11] GB/T 5009.123—2003，食品中铬的测定[S].
GB/T 5009.123—2003，Determination of Chromium in Foods[S].

[12] MANDIWANA K L，PANICHEV N，PANICHEVA S. Determination of chromium(Ⅵ) in black，green and herbal teas[J]. Food Chemistry，2011，129(4)：1839-1843.

[13] 张红辉，卞金辉，胡寅瑞，等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法快速测定食品中的铅和铬[J]. 中国卫生检验杂志，2010，20(8)：1913-1917.
ZHANG Honghui，BIAN Jinhui，HU Yinrui ，et al . Microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of lead and chromium in food system [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology，2010，20(8)：1913-1917.

[14] 陈彬，杨蕾，何广新，等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中铬、砷、镉、铅和汞[J]. 中国卫生检验杂志，2013，23(15)：3043-3046.
CHEN Bin，YANG Lei，HE Guangxin，et al. Determination of chromium，arsenic，cadmium，lead and mercury in health foods[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology，2013，23(15)：3043-3046.

[15] 倪小英. 稻米重金属检测及前处理方法研究[D]. 长沙：湖南大学，2008.
NI Xiaoying. The Research of Heavy Metal Detection and Pre-Treatment Methods in Cereals[D]. Changsha：Hunan University，2008.

[16] 于桂云，冯丹，白昕. 微波消解在样品前处理中的应用[J]. 北方环境，2002(1)：55-57.
YU Guiyun，FENG Dan，BAI Xin. The application of microwave digestion for the sample preparation[J]. North Environment，2002(1)：55-57.

[17] 贺峥，黄雅钦，石绍军. 湿法消解测定食用明胶中的微量铬[J]. 分析试验室，2009，28(5)：97-100.
HE Zheng，HUANG Yaqin，SHI Shaojun. Determination of micro chromium in edible gelatin by using wet digestion[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory，2009，28(5)：97-100.

[18] 许嫔，魏福祥，张尚正，等. 石墨烯/聚苯胺复合膜修饰玻碳电极测定多巴胺[J]. 河北科技大学学报，2014，35(2)：139-143.
XU Pin，WEI Fuxiang，ZHANG Shangzheng，et al. Electrochemical detection of dopamine on the grapheme/polyaniline composite film modified electrode [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2014，35(2)：139-143.

[19] 乐上旺，李建平，林庆宇. 二亚乙基三胺五乙酸修饰的固体汞合金电极测定铬(Ⅵ)和无机态铬(Ⅲ)[J]. 化学通报，2008(5)：378-383.
LE Shangwang，LI Jianping，LIN Qingyu. Determination of Cr(Ⅵ) and inorganic Cr(Ⅲ) using solid amalgam electrode modified with DTPA [J]. Chemistry，2008(5)：378-383.

[20] 周天泽，邹洪. 原子光谱样品处理技术[M]. 北京：化学工业出版社，2006.
ZHOU Tianze，ZOU Hong. Atomic Spectrum Sample Processing Technology[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2006.