

# 对虾样品中 Pb、Cd 的微波消解与常规消解分析方法比较研究

徐维海<sup>1,3</sup>, 江志刚<sup>2</sup>, 朱校斌<sup>1</sup>, 王新亭<sup>1</sup>, 马绪丽<sup>2</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 青岛出入境检验检疫局, 山东青岛 266002; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 采用微波消解与常规消解 2 种方法消解对虾样品, 石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 测定其 Pb、Cd 的含量, 对样品中 Pb、Cd 的微波消解与常规消解分析方法做了系统的比较。结果表明, 微波消解法准确度、精密度以及回收率的准确度等与常规消解法相比均有较大幅度的提高。

**关键词:** 对虾样品; 微波消解; 常规消解; Pb; Cd

**中图分类号:** O657.31      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-3096(2005)06-0038-04

生物样品的消解是分析研究生物样品的前提和基础, 如果样品的消解出现了问题, 以后的研究工作也就失去了意义。现在一般仍用常规消解分析方法分析样品, 常规消解分析方法耗时长, 程序烦琐, 药品用量多, 易产生干扰, 引入其他杂质<sup>[1]</sup>, 使分析结果产生较大的误差, 已经远远不能满足研究的需要。微波消解技术是一种新兴的技术, 自 1975 年被首次提出以来<sup>[2]</sup>, 国内外已经对微波消解技术进行了许多的研究<sup>[3-7]</sup>, 微波消解技术也日趋成熟。但是, 对海洋生物样品的微波消解与常规消解分析方法的比较研究, 还尚未见报道, 很有必要对这 2 种分析方法的前处理方式做比较, 找出 2 种处理方法之间可能出现的差异, 以提高分析结果的精确度, 使数据有可对比性。作者选择 Pb、Cd 这 2 种典型的有害重金属, 采用微波消解法分析处理生物样品, 与传统的消解方法做了比较, 且探讨了部分样品微波消解的最佳条件。

## 1 主要仪器与试剂

### 1.1 实验仪器

MARS-5 微波消解仪 (美国 CEM 公司), PE5100ZL 原子吸收分光光度计 (美国), PM480 分析天平, 数字温控电热板。

### 1.2 实验试剂

Pb 标准储备液 (50.00 μg/L), Cd 标准储备液 (10.00 μg/L), 硝酸 (优级纯), 高氯酸 (优级纯), 硝酸镁溶液 (0.1 g/L), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液 (0.8 g/L), 对虾标准

样品 (国家标准对照物, 其 Pb、Cd 的已知标准含量分别为 0.298、0.023 μg/g), 实验所用的蒸馏水全部为亚沸离子水。

### 1.3 仪器的工作条件

#### 1.3.1 微波消解仪的最佳工作条件

经实验得出微波消解仪的最佳工作条件 (表 1): 最终压力为  $2.0 \times 10^6$  Pa, 温度 200℃, 所需时间总计 40 min, 4 个连续步骤可自动控制调节。

#### 1.3.2 石墨炉的最佳工作条件

石墨炉的最佳工作条件见表 2。

## 2 实验方法

### 2.1 样品的前处理

将对虾样品去皮、去壳后, 用高速捣碎机制成匀浆样; 对虾标准样品于烘箱中 (约 90℃) 烘干, 置于干燥器中冷却待用。

收稿日期: 2003-08-11; 修回日期: 2004-03-28

基金项目: 973 课题 (2002CB412402); 中国科学院重大项目 (KJCX315W-215)

作者简介: 徐维海 (1978-), 男, 江苏赣榆人, 在读硕士生, 主要从事环境友好化学方面的研究, E-mail: xuweihai@ms.qdio.ac.cn; 朱校斌, 通讯作者, 电话: 0532-2898710; E-mail: xbzhu@ms.qdio.ac.cn

表 1 微波消解仪的最佳工作条件

Tab.1 The optimal working conditions of microwave digestion instrument

连续步骤	功率(W)	升压时间(min)	压力(Pa)	温度(℃)	压力温度保持时间(min)
1	600	5	$1.0 \times 10^6$	140	5
2	600	5	$1.3 \times 10^6$	160	5
3	600	5	$1.7 \times 10^6$	180	5
4	600	5	$2.0 \times 10^6$	200	5

表 2 石墨炉的最佳工作条件

Tab.2 The optimal working condition of graphite furnace

测定元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝宽度 (nm)	干燥温度 (℃)	灰化温度 (℃)	原子化温度 (℃)	净化温度 (℃)
Pb	283.3	10	0.70	110	700	1500	2500
Cd	228.8	10	0.70	120	700	1650	2500

## 2.2 样品的消化

微波消解法：准确称取 0.500 0 g 样品于消解罐中(对于有机样品,取样量不宜超过 0.5 g),加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub>(一次可以同时做 12 个样品),盖上盖子,固定好,将消解罐置于微波消解仪中,连接好温度计和压力传送装置,在上述的最佳工作条件下消解,待消解结束并冷却后(压力小于  $3.0 \times 10^5$  Pa, 室温),取下消解罐,将消解液转移到 100 mL 的锥型瓶(用蒸馏水多次洗涤),然后在电热板上加热赶酸,剩约 1 mL(温度不宜过高),最后转移到 10 mL 的比色管中,定容,用 GFAAS 法测定 Pb、Cd 的含量。同时做空白对照。

常规消解法：准确称取 5.000 g 样品于 50 mL 的铂坩埚中,加入混酸(HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>=4:1) 10 mL,放置 4h 以上或过夜,然后在电热板上低温加热,待大部分有机物被消化,硝酸已基本被除去(如果样品变黑,需不断补加硝酸),再升温以除去高氯酸。将消化液(约 1 mL)冷却后,加入约 10 mL 蒸馏水,于电热板上加热蒸发至 1~2 mL,冷却,转移到 100 mL 的容量瓶,定

容,用 GFAAS 法测定 Pb、Cd 的含量(测定条件同微波消解法)。同时做空白对照。

## 3 结果与讨论

### 3.1 消化条件的选择

#### 3.1.1 硝酸的加入量

微波消解法：经实验浓硝酸的加入量可在 4~10 mL 之间(取样量在 0.5 g 以内),本实验选用 5 mL 浓硝酸。

常规消解法：一般来说,在消化过程中都需要不断补加浓硝酸。消化 5 g 生物样品,加入的浓硝酸大约在 20 mL。

#### 3.1.2 压力的影响

CEM 公司生产的 MARS-5 有“压力/时间控制”和“温度/时间控制”2 种方式,作者采用“压力/时间控制”方式,消解对虾样品,在最终温度为 200℃ 下,试验了压力的改变对消解的影响,见表 3。由结果可以看出,在压力为  $2.0 \times 10^6$  Pa 时,效果良好。

表 3 压力对消解的影响

Tab.3 The effect of pressure on digestion

压力(Pa)	消化液的状态	Cd 的含量(μg/g)	Pb 的含量(μg/g)
$1.0 \times 10^6$	有较多的固体残留物,消化不完全	0.00345	0.102
$1.3 \times 10^6$	有少量的固体残留物,加入水后,出现浑浊	0.186	0.268
$1.7 \times 10^6$	基本无固体沉淀,溶液澄清,消化较完全	0.0191	0.284
$2.0 \times 10^6$	消化完全,溶液澄清	0.022	0.289
$2.4 \times 10^6$	溶液澄清	0.022	0.287
$2.8 \times 10^6$	溶液澄清	0.021	0.290

### 3.2 石墨炉的基体改进剂的选择

加入磷酸二氢铵作为基体改进剂可以基本无干扰测定 Pb、Cd。作者采用  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  作基体改进剂, 收到良好的效果。

### 3.3 标准曲线的绘制

按所设定的工作条件, 原子吸收分光光度计分别吸入浓度为  $50.00 \mu\text{g/L}$  Pb 和  $10.00 \mu\text{g/L}$  Cd, 并自动稀释成一系列浓度绘制成标准曲线。Pb 的浓度在  $0 \sim 50 \mu\text{g/L}$  时线性好, 相关系数为 0.999 9, 回归方程

为  $y = 0.003 + 1.92 \times 10^{-3}x$ , 检出限为  $2.1 \mu\text{g/L}$ 。Cd 的浓度在  $0 \sim 20 \mu\text{g/L}$  时线性好, 相关系数为 0.999 3, 回归方程为  $y = 7.5 \times 10^{-3} + 1.97 \times 10^{-2}x$ , 检出限为  $0.12 \mu\text{g/L}$ 。

### 3.4 准确度和精密度实验

实验采用的对虾样品, 在所设定的仪器工作条件下分别进行 7 次平行测定, 准确度和精密度结果见表 4。

### 3.5 回收率实验

表 4 准确度和精密度实验

Tab.4 Accuracy and precision

消化方法	测定元素	已知标准含量( $\mu\text{g/g}$ )	测定平均含量( $\mu\text{g/g}$ )	准确度(%)	RSD(%)
微波消解	Pb	0.298	0.287	96.3	6.52
	Cd	0.023	0.022	95.7	0.69
常规消解	Pb	0.298	0.280	94.0	8.65
	Cd	0.023	0.021	91.3	9.43

采用对虾标准样品, 加入一系列 Pb、Cd 的标准溶液, 进行回收率实验, 结果见表 5。

### 3.6 微波消解法与常规消解法的比较

对微波消解和常规消解做了系统的比较(表 6): 微波消解法具有取样量少、干扰小、快速、准确度高、

容易操作等常规消解法不可比拟的优点。是非常适合生物样品消解的一种方法。

微波消解技术可以通过磁控管的自动调节<sup>[8]</sup>, 定量控制微波能量的传递, 直接向样品释放能量, 从而提高能量的利用率, 减少损失, 避免人为操作产生的

表 5 回收率实验

Tab.5 Recovery

消化方法	测定元素	依次加入量( $\mu\text{g}$ )	回收量( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
微波消解	Pb	0.10;0.15;0.20	0.102;0.14;0.182	102;93.3;91
	Cd	0.02;0.04;0.06	0.0209;0.0383;0.0576	104.5;95.8;96
常规消解	Pb	0.10;0.15;0.20	0.090;0.132;0.176	90;88;88
	Cd	0.02;0.04;0.06	0.0211;0.0372;0.0567	105.5;93;94.5

表 6 微波消解法与常规消解法的比较

Tab.6 The comparison between microwave digestion and general digestion

比较项目	微波消解法	常规消解法	结论
取样量	不大于 0.5 g	一般为 5~20 g	取样量微波法仅为常规法的 1/10~1/20, 节约样品
试剂	$\text{HNO}_3$ 约 5 mL	$\text{HClO}_4$ : 2~6 mL, $\text{HNO}_3$ : 20 mL	微波法需要的试剂少, 节约试剂
消化时间	0.5~1.0 h	4~30 h	微波法消解比常规快 10 倍以上
准确度	在 95% 以上	一般在 94% 以下	常规法在敞开的体系中, 多次转移, 损失大
RSD	在 7% 以内	8%~20%	常规消解法精密度差, 存在很多的人为因素
回收率	91%~104%	88%~106%	微波消解法在密闭的体系中, 避免了损失和污染
消化程度	消化完全	有少量的沉淀	微波法采用高压和 2 450 Hz 的微波, 消化完全
空白值	一般较小	空白值较大	微波法消除了微粒或容器渗出导致的样品污染
应用范围	大多数元素	不能测定 As、Hg	微波法在密闭的体系中, 可以测定几乎所有元素

误差。这种利用微波辐射的“内加热”作用,能够加快消解的速度,减少干扰,提高效率和灵敏度。随着微波技术的发展,微波消解技术在分析样品方面必将发挥越来越重要的作用,特别是对海洋生物样品。由于海洋生物样品种类繁多,且成分繁杂,所以各种生物样品的微波消解条件差异性显著。一般来讲,含低蛋白、脂肪的生物样品,可选择较低的压力和较短的升压时间。反之,则采用高压和长的升压时间。

**参考文献:**

[1] Abu-Samra A, Morris J S, Koirtiyohann S R. Wet ashing of biological samples in a microwave oven[J]. *Anal Chem*, 1975, 47:1 475-1 477.  
 [2] Aysola P, Anderson P, Langford C H. Wet ashing in biological samples in a microwave oven under pressure using poly (tetrafluoroethylene) vesseks[J]. *Anal Chem*, 1987,

59:1 582-1 583.  
 [3] Matusiewicz H, Sturgeon R E. Present status of microwave samples dissolution and decom-position for elemental analysis[J]. *Prog Anal Spectrosc*, 1989, 12:21-39.  
 [4] 袁东,但德忠,罗方若. 微波消解在环境分析中应用及进展[J]. *现代科学仪器*, 2000, 3:42-45.  
 [5] 朱利中,戚文彬. 微波消解技术在分析中的应用[J]. *冶金分析*, 1995, 15(1):25-33.  
 [6] 孙玉玲,陈明生,王玉萍. 微波溶样 ICP-MS 测定海产品中十六种元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19(4): 601-603.  
 [7] 薛平,傅英文,苑利. 微波消解-FAAS 法测定中成药中的钾、钠、铜、铅、镉[J]. *光谱实验室*, 2001, 18(1): 63-65.  
 [8] 刘伟,阎军,武刚. 密闭微波样品消解原理及常识[J]. *现代科学仪器*, 2000, 3:51-54.

## The comparative research on analysis for Pb、Cd in shrimp samples with microwave digestion and general digestion

XU Wei-hai<sup>1,3</sup>, JIANG Zhi-gang<sup>2</sup>, ZHU Xiao-bin<sup>1</sup>, WANG Xin-ting<sup>1</sup>, MA Xu-li<sup>2</sup>

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of P. R., Qingdao 266002, China; 3. Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Received: Aug., 11, 2003

Key words: shrimp samples; microwave digestion; general digestion; Pb; Cd

**Abstract:** With microwave digestion and general digestion, the content of Pb and Cd in shrimp samples was measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry(GFAAS). in order to draw a systematic comparison between microwave digestion and general digestion. Comparison of microwave digestion with general digestion revealed that microwave digestion is superior to general digestion in precision and recovery, and other aspects

(本文编辑:张培新)

