

微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定 蒙山全蝎中的痕量锆

张传珂 王云^a 贾瑞宝 杨兰 徐文军^①

(临沂师范学院化学与资源环境学院 山东省高等学校资源与环境分析化学重点实验室 山东省临沂市通达路 18 号 276005)

^a临沂市环境保护局 山东省临沂市 276000)

摘 要 建立了石墨炉原子吸收光谱法测定蒙山全蝎中痕量元素锆的方法。通过程序控温、控压的分步微波消解方式消解样品,优化石墨炉升温程序,采用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 为基体改进剂,以氘灯扣除背景,在 265.2nm 波长下测定蒙山全蝎中痕量元素锆。在选定分析条件下,锆的检出限为 $0.30\mu\text{g/L}$,RSD 的范围为 1.2%—3.1%,回收率为 88.9%—104.5%。该法用基体改进剂稳定锆,减少了测定时锆的挥发损失;再加上优化的石墨炉升温程序,测定结果准确、可靠。

关键词 石墨炉原子吸收光谱法;微波消解;基体改进剂;锆;蒙山全蝎

中图分类号:O657.31

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2011)01-0047-05

1 引言

全蝎又叫“全虫”、“蝎子”,其尾叫“蝎尾”,世界共有 600 多种,我国有记录的达 16 种,产于山东、河北、河南等省,尤以山东蒙山全蝎最优。

蒙山全蝎,盛产于蒙山间,栖息于地堰、石板下,据医学专家介绍,外地蝎子全身只有六爪,而独有沂蒙山区的蝎子全身八爪,再加一对螯钳,共十爪,故而得名“蒙山全蝎”。自古以来,由于“蒙山全蝎”具有驱毒、防癌、治病之奇效而驰名中外。“油炸蒙山全蝎”更为蒙山特产、珍品佳肴。蒙山全蝎体内含有人体所必需的 17 种氨基酸,14 种微量元素,其中微量元素锆的含量更具昆虫类食品之首^[1]。

锆是人体必需微量元素,人体的许多酶、大脑、小脑、灰质、白质及脑脊液中都有锆的分布。但机体本身不能合成,只能靠食物摄取维持生理需要,现代医学已经证明,微量元素与人体健康、生长发育、疾病防治有着密切的关系,有机锆具有抗肿瘤、消炎与免疫调节、抗病毒、抗氧化、抗衰老、降血脂等多重功能,是一种具有良好的营养保健作用的微量元素^[2]。

食品中痕量锆的分析方法主要是分子荧光法^[3]、光度分析法^[4,5],不仅操作手段较繁杂,而且所用的有机试剂对环境产生污染,对人体也极其有害。原子荧光光谱法测定锆,结果的重现性差^[6]。

本文主要探究石墨炉原子吸收光谱法测定锆的最佳仪器条件,研究并比较一些基体改进剂对测定锆的增敏作用,及其用量对实验的影响,提出用 Ni 作基体改进剂的测定体系对抑制干扰、提高分析灵敏度、扩大线性范围的影响,准确度和精密度较高。

① 联系人,手机:(0)13261322787;E-mail:hxxxwj@163.com

作者简介:张传珂(1956—),男,山东省莒南县人,副教授,主要从事分析测试与研究工作。

收稿日期:2010-04-02;接受日期:2010-05-26

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

SpectrAA240 原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司); As-1 锗空心阴极灯(北京瑞利普公司); H90A 型冷水机(美国 LabTech 公司); WX-4000 微波快速消解系统(上海屹尧公司)。

锗标准储备液: 100 μ g/L(国家标准物质中心); Ni(NO₃)₂、NH₄H₂PO₄、H₃PO₄、PdCl₂ 均为 AR; HNO₃、HCl 均为 GR。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 样品来源

实验所用蒙山全蝎 1[#]、蒙山全蝎 2[#] 样品由临沂沂蒙特产商店提供, 其他全蝎 1[#]、全蝎 2[#] 样品由临沂大药房提供。全部样品经临沂市第四人民医院主任医师郑士全鉴定确认。

2.3 仪器工作条件

波长: 265. 2nm; 光谱通带: 1. 0nm; 灯电流: 5mA; 进样总量: 25 μ L; 倍增管增益 48%; 氙灯扣背景。

石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度(℃)	时间(s)	气体流量(L/min)	气体类型	读数选择
1	85	5. 0	0. 3	正常气	否
2	95	40. 0	0. 3	正常气	否
3	120	10. 0	0. 3	正常气	否
4	700	5. 0	0. 3	正常气	否
5	700	3. 6	0. 3	正常气	否
6	700	3. 6	0. 0	正常气	否
7	2300	0. 9	0. 0	正常气	是
8	2300	2. 0	0. 0	正常气	是
9	2400	2. 0	0. 3	正常气	否

注: 正常气——氩气; 否——在该时间段仪器是否记录吸光度数据。

2.4 实验方法

2.4.1 校准曲线的绘制

取锗标准储备液以 1%(体积分数) 的硝酸逐级稀释成 100 μ g/L 锗标准溶液, 以此作为母液, 设定进样量为 10 μ L, 以 50mg/L Ni(NO₃)₂ 溶液 4 μ L 为基体改进剂, 进样总量 25 μ L, 按选定的仪器条件测定标准溶液与试样的吸光度, 绘制校准曲线。

2.4.2 样品处理

全蝎用自来水、二次蒸馏水冲洗干净, 放于 60—80℃ 的烘箱中烘干, 粉碎后过 60 目筛, 准确称量 0. 2g, 置于 Teflon 微波消解罐中, 加浓硝酸 5mL, 加盖密闭后在微波快速消解仪上消解。微波消解参数设置见表 2。

表 2 微波消解程序

步骤	温度(℃)	压力(Mpa)	时间(min)	功率(W)
1	120	0. 5	4	500
2	150	1. 0	3	1000
3	180	1. 5	3	1000

消解结束, 冷却取出, 加 4—6 滴体积分数 30% 的 H₂O₂, 待消解液澄清透明后, 移入 25mL 容量瓶中, 用二次蒸馏水定容待测。同法制备空白试液。

2.4.3 样品测定

按校准曲线的绘制条件,分别测定试剂空白和样品试液。

3 结果与讨论

3.1 样品处理

样品消解中最常使用的是硝酸,硝酸是一种强氧化剂且广泛地用来释放生物样品中的痕量元素。为了完全破坏复杂的有机基体往往需要 120℃ 以上的温度,或加其他强氧化剂,如过氧化氢和高氯酸。本文选择硝酸作为消解试剂,采用逐步升温 and 升压的程序消解法,安全、稳定,开罐后消解液呈浅棕黄色,加 4—6 滴 30% H_2O_2 后即得完全澄清透明的液体。

3.2 基体改进剂的选择

实验表明,在不加基体改进剂的情况下,锆的测定无吸收信号,所以用基体改进剂实验。选择对锆测定有增感作用的物质,进行增感作用研究。分别以 50mg/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、50mg/L PdCl_2 、50g/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 10%(体积分数) H_3PO_4 溶液作基体改进剂,共进 4 μL ,测其吸光度,其结果见表 3。实验选用 50mg/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为基体改进剂。

表 3 基体改进剂实验

基体改进剂	吸光度(A)
不加基体改进剂	无信号
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.3845
PdCl_2	0.1321
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	无信号
H_3PO_4	无信号

在选定实验条件下,测定不同体积的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液对的吸光度的影响,结果见图 1。实验选用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 改进剂的用量选择为 4 μL 。

3.3 石墨炉升温程序

干燥阶段采用斜坡升温程序,实验选定为 85—120℃,时间 55s,为使原子化背景吸收尽量减小,在高出沸点 20℃ 的温度下保持 10s。

选择灰化温度在 400—1100℃ 范围内,分别测定标准溶液的吸光度。结果见图 2。实验选用 700℃ 为最佳灰化温度。

在灰化温度 700℃ 时,选择原子化温度在 2100—2600℃ 之间,分别测定标准溶液的吸光度,结果见图 3。实验选用原子化温度为 2300℃。

3.4 校准曲线与检出限

按实验方法用自动进样器软件稀释系统将含锆 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的母液稀释成 1.0, 5.0, 20.0, 50.0, 80.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列,按校准曲线的绘制方法测定各标准系列的吸光度,得线性方程为: $A = 0.0055C + 0.0124$, 线性相关系数 $r = 0.9999$, 线性范围: 0.40—100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。按照实验条件对空白溶液重复测定 11 次,以 11 次空白溶液测定值的相对标准偏差的 3 倍除以线性方程的斜率 ($3s/k$) 所得检出限为 0.30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

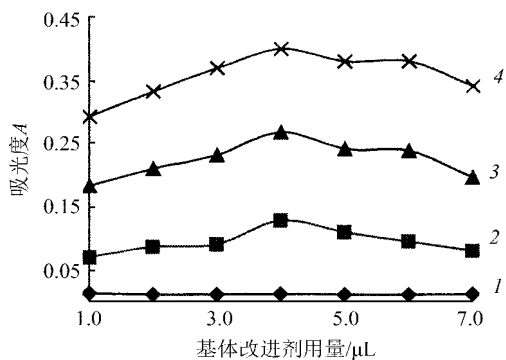


图 1 基体改进剂用量对吸光度的影响

1——标液空白; 2——20 $\mu\text{g}/\text{L}$ (锆标液);
3——50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (锆标液); 4——80 $\mu\text{g}/\text{L}$ (锆标液)。

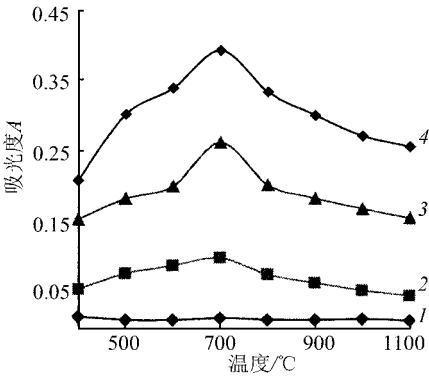


图 2 灰化温度对吸光度的影响

1——标液空白; 2——20 $\mu\text{g/L}$ (锆标液);
3——50 $\mu\text{g/L}$ (锆标液); 4——80 $\mu\text{g/L}$ (锆标液)。

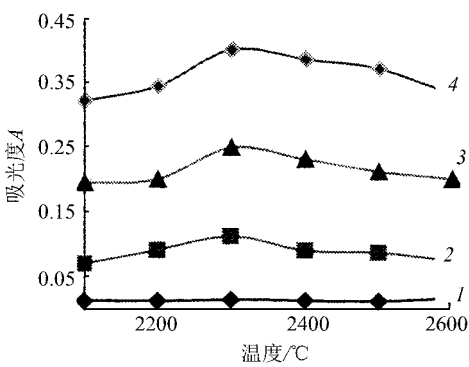


图 3 原子化温度对吸光度的影响

1——标液空白; 2——20 $\mu\text{g/L}$ (锆标液);
3——50 $\mu\text{g/L}$ (锆标液); 4——80 $\mu\text{g/L}$ (锆标液)。

3.5 干扰离子的影响

在满足相对标准偏差 $\leq \pm 5\%$ 的情况下, 按实验方法测定了下列倍量的元素不干扰 50 $\mu\text{g/L}$ 锆的测定: 1000 倍的 K、Na、Ca、Mg、Al; 500 倍的 Cu、Zn; 200 倍的 Mn、Hg; 50 倍的 Ni、Fe、Sn。而样品中干扰离子的浓度远未达到影响的界限值, 因此, 使用本法对共存组分的干扰可不予考虑。

3.6 样品测定结果与回收率实验

按实验方法, 分别测定了 4 种全蝎中锆的含量, 并采用标准加入法测定了锆的回收率, 即在测试样品中加入适量的锆标准溶液, 本实验分别按每千克试样加入 400 μg 锆标准溶液, 并按样品处理方法进行前处理和含量测定, 计算加标回收率, 其结果如表 4。

表 4 样品分析结果与回收率 (n= 6)

样品	锆平均含量 ($\mu\text{g/k g}$)	加入量 ($\mu\text{g/k g}$)	测得总量 ($\mu\text{g/k g}$)	回收率 (%)	RSD (%)
蒙山全蝎 1 [#]	658. 2	400. 0	1013. 8	88. 9	1. 2
蒙山全蝎 2 [#]	598. 4	400. 0	959. 5	90. 3	2. 5
全蝎 1 [#]	354. 6	400. 0	713. 8	89. 8	3. 1
全蝎 2 [#]	451. 2	400. 0	869. 1	104. 5	1. 9

由表 4 可以看出, 蒙山全蝎的锆含量明显高于普通全蝎, 这给人体科学补锆提供了良好的依据。

4 结论

本法灵敏度高, 线性范围宽, 选择性好, 操作简便。利用基体改进剂稳定锆, 减少了测定时锆的挥发损失, 可用于中草药中痕量锆的测定, 也可应用于食品、环境样品中痕量锆的测定。

参考文献

[1] 韩亮 特产“黑马”十足全蝎酒全国招商策划纪实[J]. 农产品市场周刊, 2006, (26): 22.
[2] 苗健, 高琦, 许恩来. 微量元素与相关疾病[M]. 郑州: 河南医科大学出版社, 1997. 154—158.
[3] 康新平, 潘教麦. 二甲氧基经基苯荧光酮光度法测食品中微量锆[J]. 新疆医科大学学报, 2003, 26(6): 550.
[4] 李岱, 李永波, 陈敏芳. 分光光度法测定食品中的锆[J]. 光谱实验室, 2000, 17(3): 367.
[5] 余煌棉, 陈毓芳, 邹小红. 用罗丹明 B-锆钼蓝分光光度法测定植物性中药和食品中微量锆的研究[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(9): 49.
[6] 宋伟明, 倪刚, 胡奇林等. 氢化物-原子荧光光谱法测定保健食品中痕量锆[J]. 光谱仪器与分析, 2001, (2): 50.

Determination of Germanium in Mengshan Scorpion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Digestion

ZHANG Chuan-Ke WANG Yun^a JIA Rui-Bao YANG Lan XU Wen-Jun

(School of Chemistry and Resource Environment, Linyi Normal University, Key Laboratory of Resources and Environmental Analytical Chemistry Shandong Province Higher School, Linyi, Shandong 276005, P. R. China)

^a(Bureau of Environmental Protection of Linyi, Linyi, Shandong 276000, P. R. China)

Abstract The samples were digested by temperature-controlled and pressure-controlled microwave. The amount of germanium was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ as matrix modifier. Deuterium lamp was used to remove the background for determination of trace elements germanium in Mengshan scorpion under the wavelength of 265.2nm. Under the optimum conditions, the detection limits was found to be $0.30\mu\text{g/L}$ for germanium. RSD of the method was in the range of 1.2%—3.1%, and recoveries were in the range of 88.9%—104.5%. The use of matrix modifier makes germanium stabilize, the germanium loss has decreased, graphite furnace process is optimized, the method is precise.

Key words GFAAS; Microwave Digestion; Matrix Modifier; Germanium; Mengshan Scorpion

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊 《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50%—75%)为5—9个月,

少数(20%—45%)为1—5个月,极少数(0—7%)为15—30天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”;而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在3日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后7日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是学术交流,提倡“高效、保质、宽容”精神,而不是应付“评职称”、“拿文凭”等。

《光谱实验室》编辑部