

浊点萃取-火焰原子吸收光谱法 测定微量锌

仓金顺^{a, b} 朱霞石^a

^a(扬州大学化学化工学院 江苏省扬州市四望亭路 180 号 225002)

^b(盐城纺织职业技术学院化工系 江苏省盐城市解放南路 265 号 224005)

摘 要 研究了浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定微量锌的新方法。实际样品采用微波消解, 利用非离子表面活性剂 Triton X-100、络合剂 5-Br-PADAP 浊点萃取试样中微量锌(II)。探讨了溶液 pH、试剂浓度等实验条件对浊点萃取及测定灵敏度的影响。在最佳条件下, 富集 10.0 mL 的 Zn²⁺ 溶液, 用火焰原子吸收光谱法测定, 锌的检出限为 4.4 ng/mL (3 σ), 富集倍数为 10 倍, RSD 为 1.21% [C = 0.20 ($\mu\text{g}/\text{mL}$), n = 5], 线性范围为 0.15—1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法用于中药及黄豆试样中锌含量的测定, 结果令人满意。

关键词 锌, 微波消解, 浊点萃取, 火焰原子吸收光谱法。

中图分类号: O 657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)06-1235-04

1 前言

锌是人体所必需的微量元素之一, 人体内有 200 多种酶的活性与锌有关。人体缺锌会引起食欲不振、血糖升高、生长发育迟缓、营养性侏儒症等症状。但是, 人体摄入过量的锌会引起慢性或急性中毒^[1]。因此, 建立灵敏、准确、安全、快捷的新方法测定微量锌, 有着十分重要的现实意义。

生物、环境样品中锌含量低, 往往需要进行富集, 以达到更低的检出限。浊点萃取是近年新兴的一种液-液萃取技术, 它以表面活性剂的浊点现象为基础, 通过改变实验参数(如 pH、温度)引发相分离。因其具有萃取率高、富集倍数大, 操作简便、安全、经济、可实现联用化等优点, 已在生物大分子分离纯化、有机小分子分离测定及金属离子分离富集等方面得到广泛应用^[2, 3]。

目前测定锌使用较多的分析方法有中子活性分析(NAA)^[4]、ICP-MS^[5]、ICP-AES^[6]、GFAAS^[7]、FAAS^[8]等。上述方法中 NAA 非常耗时, 而且对设备有特殊要求。ICP-MS、ICP-AES 等方法虽然分析性能很好, 但是设备昂贵、操作复杂、分析成本高, 一般的实验室很难配备。与之相比, FAAS 具有操作简单、分析成本低、结果稳定的优点。

本文中生物样品经微波消解, 浊点萃取锌后, 采用火焰原子吸收法检测。详细研究了以 5-Br-PADAP 为络合剂, 用 Triton X-100 为非离子表面活性剂浊点萃取微量锌(II)的各种条件, 建立了测定微量锌的新方法, 并用于黄豆粉及甘草锌胶囊中微量锌的测定, 结果令人满意。

江苏省国家重点学科培育点科研项目开放基金资助

联系人, E-mail: xszhu@yzu.edu.cn

作者简介: 仓金顺(1973—), 男, 江苏省盐城市人, 讲师, 硕士, 主要从事分析化学的教学和科研。

收稿日期: 2008-08-26; 接受日期: 2008-09-19



2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mo^{6+} 、 K^{+} 储备液 (1mg/mL), 试验所用是经适当稀释的工作液; 2[(5-溴-2-吡啶)-偶氮]-5-(二乙氨基)苯酚 (5Br-PADAP) 溶液: $5.00 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 无水乙醇溶液; 非离子表面活性剂 Triton X-100 溶液: 10% (w/w) 水溶液; $NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$ ($pH=9.0$) 缓冲溶液, 以上试剂均为分析纯 (国药集团)。黄豆粉 (GBW 10013); 甘草锌胶囊 (江苏兴化制药厂)。实验用仪器: GBC93-AAA 型原子分光光度计 (澳大利亚 GBC 科学仪器公司), MK-2 型压力自控微波消解溶样系统 (上海新科微波技术应用研究所)。

2.1.1 仪器的工作条件

本次实验所用仪器的工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器的工作条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	HCL 电流 (mA)	乙炔流量 (L/min)	空气流量 (L/min)	燃烧器高度 (mm)
Zn	213.9	0.2	4	1.2	10	10

2.2 实验方法

2.2.1 浊点萃取和测定方法

取一定的工作液于 10mL 的离心管中, 加入 5Br-PADAP 溶液 0.20mL, 10% Triton X-100 溶液 0.50mL, $pH=9.0$ 的缓冲溶液 1.00mL, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 于 80 的恒温水浴中加热 20min, 以 4000r/min 离心 3min, 分离水相后, 胶束相用 0.50mol/L 的稀硝酸定容至 1.0mL, 摇匀后, 直接用原子吸收分光光度计测定。

2.2.2 样品处理

黄豆粉: 准确称量黄豆粉样品 0.5000g 于消解罐中, 加入 5.0mL 的 HNO_3 浸泡 4h, 再加入 2.0mL 的 30% H_2O_2 , 在 $15 \times 10^5\text{Pa}$ 下微波消解 10min, 平行做 4 份。反应结束, 把所得的样品溶液在 250mL 烧杯中混合后, 置于 150 电热板上加热, 使氮氧化物得到充分挥发, 冷却过滤, 将样品定容于 25mL 的容量瓶中。甘草锌: 同样采用微波消解法, 将 0.2000g 甘草锌粉末处理成 50mL 溶液, 待用。

3 结果与讨论

3.1 pH 对浊点萃取的影响

pH 主要影响络合物的形成, 当酸度过高时, 金属离子与络合剂形成的络合物不稳定, 影响了萃取率。本实验考察了 pH 值为 6.0—10.0 的不同缓冲体系对萃取率的影响 (见图 1)。结论表明: pH 为 8.5—9.5 时, 萃取率最大且相对稳定。因此, 本试验选择 pH 为 9.0 的 $NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$ 缓冲溶液。实验中还考察了缓冲溶液用量对萃取率的影响, 1.0mL 以后继续增加用量, 萃取率基本不变。所以, 选择的缓冲溶液用量为 1.0mL。

3.2 5-Br-PADAP 用量对浊点萃取的影响

加入络合剂 5Br-PADAP 的主要作用是金属离子形成络合物。其用量对萃取率影响较大, 用量少, 金属离子络合不完全, 萃取率低; 用量过多, 由于 5Br-PADAP 的疏水性较 $Zn(II)$ -5Br-PADAP 络合物强, 表面活性剂的量一定时, 竞争进入富胶相中的 5Br-PADAP 量增加, 络合物溶解量反而减小^[3], 导致萃取率减小。不同 5Br-PADAP 用量对萃取率的影响如图 2 所示, 结论表明: 当 5Br-PADAP 溶液用量为 0.20mL 时, 萃取率最大。因此, 本实验选择的 $5.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 5Br-PADAP 溶液的用量是 0.20mL。

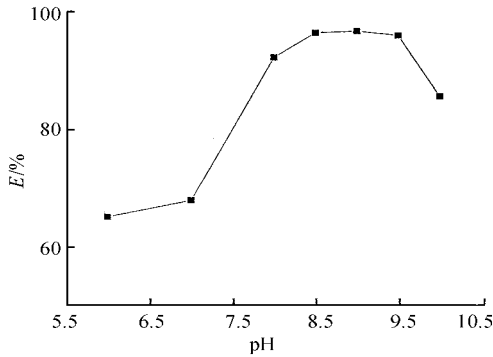


图 1 pH 对萃取率影响

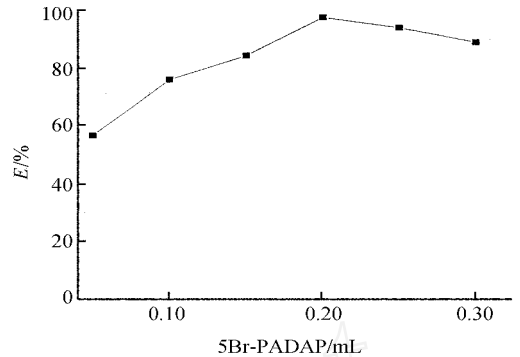


图 2 5Br-PADAP 用量对萃取率影响

3.3 Triton X-100 用量对浊点萃取的影响

Triton X-100 用量大小不仅决定了萃取分离的效果,也决定了富胶束相体积的大小,影响富集倍率(富集倍率=浊点萃取前溶液体积/浊点萃取后胶束相体积)。不同Triton X-100 用量对萃取率的影响如图 3 所示,结果表明:当 Triton X-100 的用量为 0.5mL 时,萃取率大且稳定。因此,本实验选择的 10% 的 Triton X-100 用量为 0.5mL。

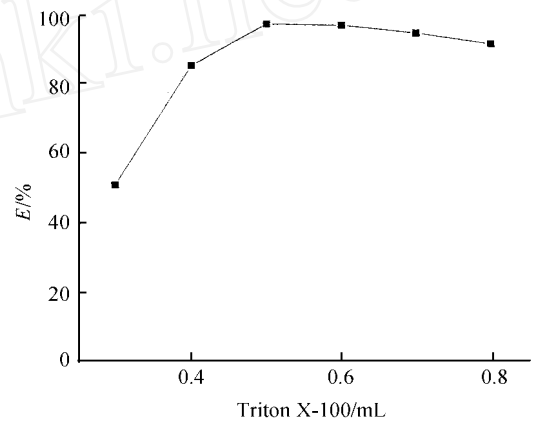


图 3 Triton X-100 用量对萃取率影响

3.4 温度和时间对浊点萃取的影响

为了在尽可能低的平衡温度和最短时间内达到尽可能大的萃取率,按照实验方法研究了不同萃取温度和时间对萃取率的影响(图4,图5)。结果表明:当萃取温度在 75—85、萃取时间达 15min 以后,萃取率大且稳定。因此,本实验选择的浊点萃取温度为 80,萃取时间为 15min。实验中运用同样实验方法选择了离心时间为 3min。

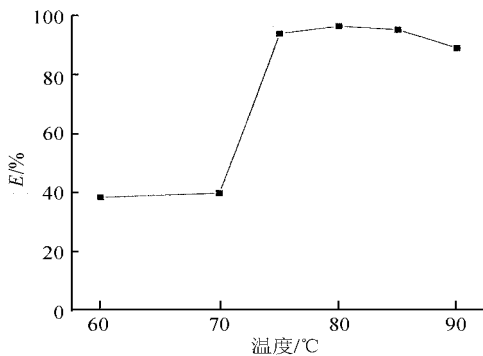


图 4 温度对萃取率影响

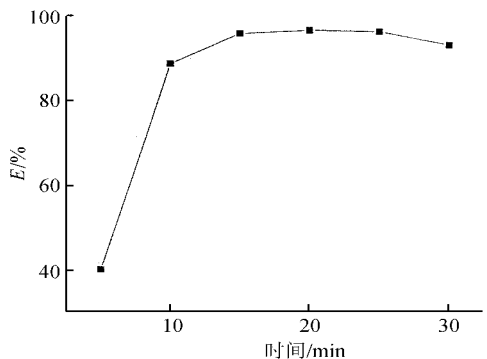


图 5 时间对萃取率影响

3.5 干扰试验

按实验方法,在 0.20μg/mL Zn²⁺ 存在下,相对误差 ±5% 范围内,共存离子的允许倍率(w/w Zn²⁺)为:Na⁺ (2000),Ca²⁺ (2000),Cu²⁺ (1000),K⁺ (1000),Mg²⁺ (200),Al³⁺ (100),Ba²⁺ (100),Co²⁺ (20),Ni²⁺ (20),Fe³⁺ (10),Cd²⁺ (10),Mn²⁺ (10),Mo⁶⁺ (5)。常见的NH₄⁺,SO₄²⁻,Ac⁻,Cl⁻,NO₃⁻ 离子对本实验基本没影响。

3.6 校准曲线

分别取 0—10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的锌工作液,按实验方法,在选定的最优条件下,用火焰原子吸收光谱法测定相应的吸光度 A 值,绘制校准曲线。线性范围 0.15—1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$,线性方程为 $A = 0.14378C + 0.07783$,相关系数 r 为 0.9990。检出限为 4.4 ng/mL (3σ),RSD 为 2.8% ($C_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($n = 5$))。

3.7 样品测定

用本法测定了标准黄豆粉样以及甘草锌胶囊中的 Zn^{2+} 含量。所得结果如表 2、表 3 所示。结果表明:所测标准黄豆粉样结果与标准值吻合得较好,甘草锌胶囊分析结果也令人满意。

表 2 黄豆粉样品测定结果

样品	标准值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD ($n = 5$)
黄豆粉	38.0 \pm 2	36.6 \pm 1.5	1.21%

表 3 甘草锌测定结果

样品	测定值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD ($n = 5$)
甘草锌	2.387 2.234 2.391 2.445 2.310	2.353	3.50%

4 结论

浊点萃取是一种简单、安全、快捷的分离富集微量金属离子的方法。Triton X-100 作为浊点萃取剂具有萃取效果好、易于分离、且价格低廉的优点。5-Br-PADAP 是一个非常稳定、选择性好的络合试剂。富胶束相经稀释后可直接用火焰原子吸收光谱法进行测定,结果稳定、检出限低。本方法用于黄豆粉和甘草锌中微量锌的测定,结果令人满意。

参考文献

- [1] 赵钦. 基础医学化学[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999. 241—246
- [2] 薛秀玲, 樊国峰, 陈虹丽, 林敏丹. 浊点萃取-分光光度法测定水环境中的痕量钴[J]. 光谱实验室, 2008, 25(2): 263—268
- [3] 朱霞石, 朱小红, 封克. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境样品中的痕量镉[J]. 分析化学, 2006, 34(7): 951—954
- [4] 江冬青. 浊点萃取在金属离子分析中的应用[J]. 现代仪器, 2003, (4): 8—11.
- [5] 王明海. ICP-MS 法测定金属铝中铜、钛、锌、锰、钴 5 种痕量杂质元素[J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 19—22
- [6] 龚思维, 楚民生, 沈泽敏, 蒋海宁. ICP-AES 法测定铝中铁、硅、铜、镓、镁、铈、镉和钽[J]. 分析实验室, 2004, 23(1): 40—42
- [7] 张源, 罗文鸿, 李慧. 石墨炉原子吸收法测定水样中的痕量锌[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(6): 1188—1190
- [8] 崔振峰. 微波消解火焰原子吸收光度法测定人参中的锌[J]. 化学工程师, 2005, 14(3): 182—191.

Determination of Trace Zinc in Samples by Flame Atomic Absorption Spectroscopy with Cloud Point Extraction

CANG Jin-Shun^{a,b} ZHU Xia-Shi^a

^a(College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, P. R. China)
^b(Department of Chemical Engineering, Yancheng College Textile Technology, Yancheng, Jiangsu 224005, P. R. China)

Abstract A new analytical method for trace zinc by flame furnace atomic absorption spectroscopy (FAAS) coupled with cloud point extraction (CPE) as separation/preconcentration method was developed. The CPE behavior of zinc using 5-Br-PADAP as complex agent and Triton X-100 as surfactant was investigated systematically. Under the optimized conditions, The detection limit (DL) is 4.4 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (3σ) for zinc with the enhancement factor of 10, and the relative standard deviation is 1.21% for zinc ($C = 0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$, $n = 5$), and the range of linear for Zinc is 0.15—1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The proposed method was applied to the analysis of zinc in certified reference materials and Chinese traditional medicine samples. The results obtained were in good agreement with the reported values.

Key words Zinc, Microwave Digestion, Cloud Point Extraction, Flame Atomic Absorption Spectrometry.