

夏昊云, 乔秋菊. 微波消解-浊点萃取原子吸收光谱法测定粮食中的铜[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(2): 250-252.

微波消解-浊点萃取原子吸收光谱法测定粮食中的铜

夏昊云¹, 乔秋菊²

(1. 南京理工大学泰州科技学院, 江苏泰州 225300; 2. 泰州疾病预防控制中心, 江苏泰州 225300)

摘要:建立以 8-羟基喹啉(8-HQ)为络合剂、TritonX-114 为表面活性剂的浊点萃取火焰原子吸收光谱法测定痕量金属铜的分析方法,对影响金属离子萃取率的主要试验条件进行优化。结果表明,在最佳条件下,该方法检出限为 0.60 $\mu\text{g/L}$,相关系数为 0.9986, *RSD* 为 3.1%,富集倍数为 15 倍。结合微波消解的预处理技术,将其应用于粮食中痕量铜(II)的测定,加标回收率为 97.6%~100.8%。

关键词:铜;微波消解;浊点萃取;火焰原子吸收光谱法;粮食

中图分类号: O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0250-03

铜是人体必需微量元素之一^[1],对人体内分泌、造血细胞的生长都有一定的生理作用,但摄入过量也会引起多种疾病。我国国家标准中规定粮食中铜含量不得高于 10 mg/kg,因此了解天然食物中含铜量对人们合理安排膳食具有重要意义。当非离子表面活性剂的水溶液加热超过某一温度时,溶液出现浑浊和相分离,这种现象称为浊点现象,此时的温度称为浊点温度。浊点萃取(cloud point extraction, CPE)以非离子表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础,通过改变试验参数引发疏水性物质和亲水性物质的分离。因为表面活性剂相的体积远小于水相,所以分析物在与基体分离的同

时也得到了一定程度的富集。与传统液-液萃取技术相比,它不使用挥发性有机溶剂,对环境无污染^[2],满足了绿色分析发展的需要^[3]。

目前测定微量铜的常见方法有分光光度法^[4]、火焰原子吸收光谱法^[5-7]、石墨炉原子吸收光谱法^[8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9]。火焰原子吸收光谱法操作简便、分析速度快,结合浊点萃取的预处理技术,大大提高了测定灵敏度,改善了分析性能。本研究以 8-羟基喹啉为络合剂,以 Triton X-114 为表面活性剂,采用浊点萃取与火焰原子吸收光谱联用法测定微波消解后粮食中的痕量铜,结果表明该方法能够获得较低的检出限和较高的萃取率,用于实际样品分析,结果令人满意。

收稿日期:2013-05-28

基金项目:江苏省高等学校大学生实践创新训练计划(编号:201313842014Y)。

作者简介:夏昊云(1980—),女,江苏泰州人,硕士,讲师,主要从事痕量分析及其应用研究。E-mail: xiahaoyun@163.com。

1 材料与方法

1.1 材料

大米、玉米、荞麦、绿豆样品,为市售。

用 SPSS 软件对底泥中的重金属含量与菱蒿中重金属的含量作了相关分析,结果表明,底泥中的镉、铅、汞、砷含量与菱蒿根、茎叶中的镉含量没有相关性,说明底泥环境中镉、铅、汞、砷的含量对菱蒿根茎叶的影响不显著;菱蒿根与茎叶中的镉含量达到了显著的相关性($P < 0.05$),相关系数为 0.915,其他金属元素之间没有达到显著的相关性。

3 小结

东洞庭湖区菱蒿根、茎叶中镉的含量分别是国家对农产品安全限量标准的 25.4~47.6、18.6~37.6 倍;菱蒿根、茎叶中砷的含量分别是国家对农产品安全限量标准的 26.48~30.24、3.90~6.68 倍;菱蒿根、茎叶中铅的含量分别是国家对农产品安全限量标准的 21.70~45.25、21.8~26.2 倍;菱蒿根、茎叶中汞的含量分别是国家对农产品安全限量标准的 0.096~0.153、0.121~0.125 倍。菱蒿中镉、铅、砷主要积累在根部,而汞在根和茎中的积累量相差不大。

洞庭湖区菱蒿对重金属镉、铅、汞、砷的富集能力较强,且同一植物的不同器官对各种重金属的吸收富集能力有明显差异,一般是根部的吸收富集能力大于茎叶部。

参考文献:

- [1] 潘静娟,戴锡玲,陆劭俊. 菱蒿重金属富集特征与食用安全性研究[J]. 中国蔬菜, 2006(1): 6-8.
- [2] 魏树和,周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 65-72.
- [3] Čeburnis D, Steinnes E. Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(25): 4265-4271.
- [4] Luckey T D, Venugopal B. Metal toxicity in mammals[M]. New York: Plenum Press, 1977.
- [5] Marchand C, Lallier - Vergès E, Baltzer F, et al. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana[J]. Marine Chemistry, 2006, 98(1): 1-17.
- [6] Sundby B, Vale C, Caçador I, et al. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: mechanism and rate of formation[J]. Limnology Oceanography, 1998, 43(2): 245-252.
- [7] 祝云龙,姜加虎,孙占东,等. 洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价[J]. 湖泊科学, 2008, 20(4): 477-485.

1.2 仪器

TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)及铜空心阴极灯;XT-9900 型智能微波消解仪(上海新拓微波溶样测试技术有限公司);AL204 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

1.3 试剂

1 000 μg/mL 铜标准储备液(北京有色金属研究总院);20 μg/mL 铜标准使用液(稀释铜标准储备液得到);磷酸系列缓冲溶液;Triton-114(上海凌峰化学试剂有限公司);8-羟基喹啉(中国医药集团上海化学试剂有限公司);硝酸甲醇溶液(体积比 1:9)。试验试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

Triton-114 配成 5% 的水溶液。0.010 mol/L 8-羟基喹啉溶液配置:称取 0.145 g 8-羟基喹啉,用 0.10 mol/L 盐酸溶液溶解后,以超纯水稀释至 100 mL。

1.4 试验方法

1.4.1 原子吸收分光光度计测定条件 波长 325.3 nm,灯电流 0.6 mA,狭缝宽度 0.5 nm,燃烧器高度 5 mm,光谱带宽 0.4 nm,乙炔流量 1.5 L/min,空气流量 6 L/min。

1.4.2 样品的预处理 称取约 0.500 0 g 粉碎均匀的粮食样品置于消解罐中,同时做试剂空白;加入 5mL 优级纯硝酸,充分混匀,再加入 2 mL 30% H₂O₂,装好外消解罐;调试好微波消解仪,选择消解条件进行消解,消解程序见表 1。消解完毕,取出消化罐冷却至室温后,加热赶酸至 2 mL,以 1% 硝酸溶液定量转移并定容至 25 mL,混匀后待用。

表 1 微波消解程序

阶段	压力(kg/cm ²)	时间(s)
1	2	120
2	5	80
3	8	70
4	11	70
5	15	70
6	20	70
7	25	300

1.4.3 浊点萃取和测定方法 取一定量铜工作溶液于 10 mL 离心管中(为使试验数据更加精确,先对离心管的刻度进行重新标定),加入 0.010 mol/L 8-羟基喹啉溶液 1.5 mL,用磷酸缓冲溶液调节溶液 pH 值为 7.5,静置 20 min 后,加入体积分数 5% 的 TritonX-114 溶液 0.5 mL,用去离子水稀释至 10 mL,摇匀,置于 50 ℃ 恒温水浴中,加热 25 min 后,趁热以 3 000 r/min 离心 5 min 使分相。分相后的溶液置于冰浴中冷却至接近 0 ℃,使表面活性剂相变成黏滞的液相,然后弃去水相,加入 0.2 mL 硝酸甲醇溶液,以降低表面活性剂相的黏度,并用超纯水定容至 2 mL,摇匀后直接使用原子吸收分光光度计(FAAS)对铜含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 萃取条件的选择

2.1.1 溶液 pH 值 溶液的 pH 值主要影响络合物的形成,合适的酸度条件有利于金属离子与络合剂形成稳定的螯合物,获得满意的萃取率。试验考察了 pH 值在 5.0~8.5 时体

系的萃取效果,发现铜的吸光度随 pH 值的升高而逐步增大,在 pH 值为 7.5~8.0 时吸光度达到最大且保持相对稳定(图 1),因此本试验选取的溶液 pH 值为 7.5。

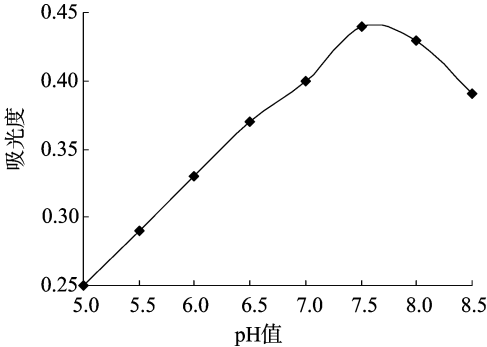


图 1 溶液 pH 值对吸光度的影响

2.1.2 络合剂 8-羟基喹啉用量 络合剂的用量对浊点萃取的效率有很大影响,络合剂用量过大会使溶液产生一定沉淀,影响原子吸收光谱的测定;而用量过少则铜不能被完全络合。试验考察了 0.010 mol/L 8-HQ 溶液的用量对萃取率的影响,当 8-HQ 用量大于 1.5 mL 时,铜的吸光度达到最大且保持相对稳定(图 2),因此本试验选取的 8-HQ 用量为 1.5 mL。

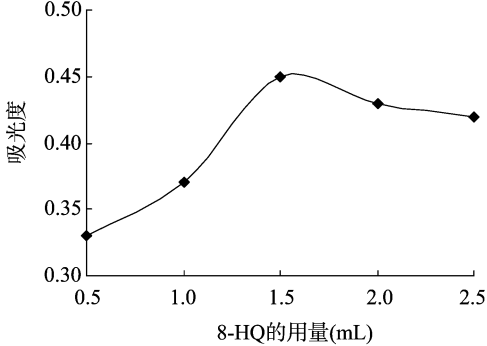


图 2 8-羟基喹啉用量对吸光度的影响

2.1.3 表面活性剂 TritonX-114 用量 浊点萃取的富集效果取决于水相与表面活性剂相两相的体积比,在保证萃取完全的前提下,扩大相比,可提高萃取效率和富集能力,而 TritonX-114 浓度的大小决定了表面活性剂相体积的大小。试验考察了表面活性剂用量为 0.3~2.5 mL 时对萃取率的影响,结果表明当 5% TritonX-114 用量为 1.0 mL 时,铜的吸光度达到最大(图 3),因此选取 TritonX-114 的用量为 1.0 mL。

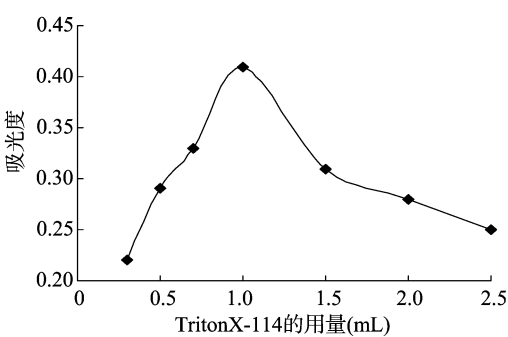


图 3 TritonX-100 的用量对吸光度的影响

2.1.4 平衡温度和时间 合适的平衡温度和时间对反应的

完成、相分离和萃取效率都很重要。为了在尽可能低的平衡温度和最短的时间达到完全萃取,试验了不同温度和时间对萃取率的影响。试验发现 50 ℃ 时溶液出现明显的相界面,平衡时间 25 min 时可以萃取完全(图 4),因此本试验选择在 50 ℃ 中加热 25 min。

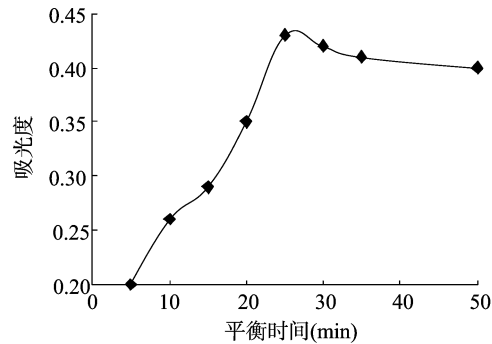


图4 平衡时间对吸光度的影响

2.1.5 黏度 浊点萃取后得到的表面活性剂相是黏稠的液体,为了方便地把表面活性剂富集相引入原子吸收分光光度计的雾化器,在相分离后可加入硝酸甲醇溶液来降低黏度。本试验发现,当加入硝酸甲醇溶液体积为 0.2 mL 时,铜的吸光度最大;当加入体积小于 0.2 mL 时,由于溶液黏度下降,吸收信号减小(图 5)。因此试验中选取 0.2 mL 为最佳黏度调节剂用量。

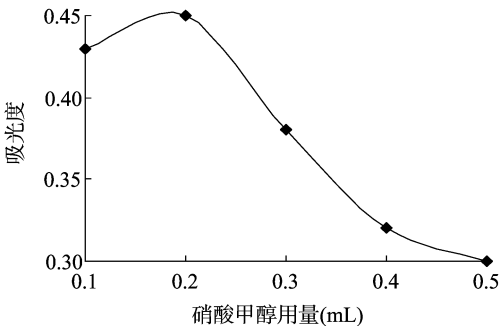


图5 硝酸甲醇用量对吸光度的影响

2.2 分析特性

在最佳试验条件下,加入 0.02、0.04、0.08、0.12、0.16 mg/L 铜离子标准溶液系列经浊点萃取后可得到吸光度(D)与铜离子浓度(C)的校正曲线 $D = 0.975 1C + 0.039$ (校正曲线的线性范围为 0 ~ 0.2 mg/L),相关系数为 0.998 6。连续测定 11 次空白溶液求得检出限(3σ)为 0.60 $\mu\text{g/L}$,对 100 $\mu\text{g/L}$ 铜平行富集测定 11 次,得到相对标准偏差 RSD 为 3.1%。用常规火焰原子吸收法测定铜离子含量所得的校正曲线为 $D = 0.065C - 0.002$ 。由对比可知,浊点萃取富集后铜测定灵敏度约是原来的 15 倍。

2.3 共存离子干扰试验

试验考察了常见干扰离子对铜(100 $\mu\text{g/L}$)的浊点萃取效率的影响,结果表明:当相对误差绝对值不大于 5% 时,质量倍数 200 倍的 Na^+ 、 K^+ ,80 倍的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} ,50 倍的 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{2+} ,10 倍的 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Ac^- ,3 倍的 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 对测定无干扰; Fe^{3+} 对测

定有干扰,可加入抗坏血酸消除干扰。

2.4 实际样品测定

按本试验“1.4”方法对市售粮食样品中的铜含量进行测定,加标回收试验结果表明,回收率在 97.6% ~ 101.8% 之间(表 2)。

表 2 粮食样品中 Cu^{2+} 含量测定的加标回收试验结果

样品	加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
大米	0	0.368 0	
	0.4	0.761 2	98.3
	0.8	1.164 8	99.6
玉米	0	0.413 6	
	0.4	0.834 8	101.8
	0.8	1.215 2	100.2
荞麦	0	0.419 2	
	0.4	0.809 6	97.6
	0.8	1.204 0	98.1
绿豆	0	0.756 0	
	0.4	1.160 4	101.1
	0.8	1.548 8	99.1

3 结论

浊点萃取是一种简单、安全、快捷的分离富集痕量金属的方法。Triton X-114 作为浊点萃取剂具有低浊点温度、高密度等优点。本研究以 8-羟基喹啉为络合剂,以 Triton X-114 为萃取剂测定铜含量,确定了试验最佳条件,并成功地与火焰原子吸收分光光度法联用测定了微波消解后粮食样品中的铜含量。该法具有分析快速、成本低廉和操作简便等优点。

参考文献:

[1] 中国预防科学医学院. 食物成分表[M]. 北京:人民卫生出版社,1992:54.
[2] 马岳,阎哲,黄骏雄. 浊点萃取在生物大分子分离及分析中的应用[J]. 化学进展,2001,13(1):25-32.
[3] Keith L H, Gron L U, Young J L. Green analytical methodologies[J]. Chem Rev,2007,107(6):2695-2708.
[4] 金洪株,张晓霞,张敏. 浊点萃取-分光光度法测定水样中痕量铜的研究[J]. 长春理工大学学报:自然科学版,2009,32(1):154-156.
[5] 胡艳,贾文平. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定某些中药中的铜含量[J]. 化学研究与应用,2010,22(5):648-651.
[6] Citak D, Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry[J]. Food and Chemical Toxicology,2010,48(5):1399-1404.
[7] 杨方文,王洪波,张波. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定荔枝和桂圆肉中痕量铜[J]. 化学研究与应用,2011,23(7):951-954.
[8] 韩平,马智宏,付伟利,等. 原子吸收光谱法测定芦苇中重金属(铜、锌、铅、镉)[J]. 分子科学学报,2010,26(1):33-36.
[9] 李文东,张林,王琼,等. ICP-AES 测定高含量锌、镉和铜[J]. 光谱实验室,2011,28(5):2310-2312.