

微波溶样-流动注射-导数火焰原子吸收光谱 测定人发中的铜和铁

陈兰菊 郑连义 孙汉文[#]

(河北科技大学 石家庄 050018 [#]河北大学 保定 071002)

摘 要 本文以微波消解人发样, 利用流动注射-导数火焰原子吸收法测定其中微量铜、铁的含量。微波溶样技术具有快捷、污染小、损失少、消化完全等优点; 流动注射进样技术可以克服常规火焰原子吸收法耗样量大和基体干扰严重的缺点; 导数技术应用于火焰原子吸收可提高方法的灵敏度和信号的选择性。微波溶样、流动注射与导数技术相结合应用于火焰原子吸收成功地测定了人发中的微量铜和铁。

关键词 微波消解 流动注射 导数火焰原子吸收 铜 铁

Microwave Digestion of Hair Samples in Closed Vessels for the Determinations of Copper and Iron by Derivative Flame Atomic Absorption Spectrometry using Flow-injection Technique

Chen Lanju, Zheng Lianyi

(Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Sun Hanwen

(Hebei University, Baoding 071002)

Abstract A new method was presented for the determinations of copper and iron in hair samples, which was based on the technique of microwave digestion in closed vessels, flow-injection and derivative flame atomic absorption spectrometry. The technique of microwave digestion is convenient, little of pollution, less in loss, and complete digestion. The flaws that sampling is large and matrix interference is serious in conventional flame atomic absorption spectrometry(FAAS) were overcome by flow-injection sampling technique. The sensitivity and signal selectivity were enhanced when derivative technique was used. This new method that derivative flame atomic absorption spectrometry combined with microwave digestion and flow-injection technique is simple and rapid with satisfactory results for determination of copper and iron in hair.

Key words Derivative atomic absorption spectrometry, Flow-injection, Microwave digestion, Hair, Copper, Iron

铜、铁是人体必需的微量元素, 具有重要的生理功能。人发是比较理想的活体检测材料, 其微量元素的含量能反映出人体内微量元素的储存、代谢及营养状况。通过人发中微量元素的

研究, 探讨微量元素的测定方法, 不论在分析化学上还是在医学上都具有重要的意义和价值。

微波溶样技术是近年来产生的一种样品预处理技术, 它综合了微波对样品的“内加热”与聚四氟乙烯压力罐全封闭的特点, 使样品在高温高压的消化罐中被溶解, 具有快捷、污染小、损失少、消化完全等特点; 流动注射技术是一种溶液处理和连续分离技术, 具有精密度高、通用性强、易于连续自动化操作、节省试剂和试液等优点; 常规火焰法灵敏度较低, 难于直接测定人发中的微量元素。文献^[1,2]以火焰原子吸收光谱测定了人发中的锌、铁、钙、镁。导数测量技术与火焰原子吸收分光光度计联用, 在提高灵敏度、降低检测限等方面体现了很大的优越性。本实验用微波溶样以自制的导数测量系统结合流动注射技术经火焰原子吸收法测定了人发中的微量铜和铁, 耗样量小, 灵敏度高, 重现性好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WYX-402 型火焰原子吸收分光光度计(沈阳分析仪器厂); Qwave-3000 微波消解系统(美国 Questron 公司); 2000-流动注射仪(沈阳分析仪器厂); 自制导数测量装置; 铜、铁空心阴极灯(衡水宁强光源厂); 台式自动平衡记录仪(上海大华仪器厂); 石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏金坛信达仪器厂)。

硝酸, 高氯酸(均为分析纯); 亚沸高纯水; 铜、铁标准溶液(1mg/mL)^[3]。

1.2 实验条件

实验条件见表 1, 表 2。

表 1 原子吸收系统参数

Tab.1 Parameter of FAAS system

元素	Cu	Fe
波长/nm	324.7	248.3
灯电流/mA	2	3
燃烧器高度/mm	6	6
空气/乙炔	4.5	5.0

表 2 流动注射系统参数

Tab.2 Parameter of flow-injection system

元素	Cu	Fe
采样时间/s	6	6
采样量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	150	150
进样频率/ $\text{n} \cdot \text{h}^{-1}$	120	180
反应管长/cm	10	10

1.3 样品处理

1.3.1 常规溶样法 准确称取后枕部离根 1~2cm 的人发 0.2~1.0g, 用 1% 中性洗涤剂搅拌 15min, 再用去离子水清洗, 在 80℃ 烘干后, 置于 100mL 的蒸馏烧瓶中, 加入 10mL 浓 HNO_3 , 小火加热到溶液呈浅黄色透明为止。冷却, 加入 2mL HClO_4 , 小火加热, 除色至溶液呈无色透明, 冷却, 移入 50mL 的容量瓶, 用亚沸高纯水定容, 备用。

1.3.2 微波溶样法 在压力罐内衬杯中放入准确称取并处理好的人发样 0.2~1.0g, 加入 10mL HNO_3 , 2mL HClO_4 , 将其一置于监视罐, 其他放入压力罐中。打开 QWave 3000 型微波消解系统的控制微机, 启动系统。运行中随时注意控制微机上显示的实时温度和压力参数。消化完毕后, 将消化液置于 50mL 的容量瓶, 定容待用。

1.4 样品的分析

将常规法消化的样品、微波溶样法消化的样品及配制好的标准系列溶液一起按表 1、2 的条件测定。根据标准系列线性的回归方程计算样品的含量。

2 结果与讨论

2.1 导数原子吸收光谱分析的原理及信号特征

2.1.1 导数原子吸收光谱分析的原理 导数测量装置是一种电子微分器，其输出信号与输入信号之间存在着严格的导数关系。当输入信号变化率为零时，导数测量装置输出维持在基线上；当输入信号变化时，导数测量装置有相应的极性信号输出，输出信号的大小正比于输入信号变化率的大小。上峰和下峰的峰高均与溶液浓度成正比。

2.1.2 导数原子吸收信号的特征 将导数测量装置接于原子吸收信号输出端和双笔记录仪之间，由双笔记录仪同时记录常规原子吸收信号和导数原子吸收信号。其测量系统如图 1 所示。

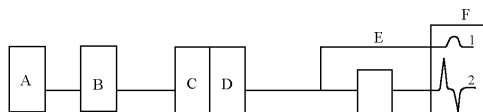


图 1 导数原子吸收测量系统

Fig.1 Derivative atomic absorption measurement system

A-光源, B-火焰, C-单色器, D-检测器, E-导数测量装置, F-双笔记录仪

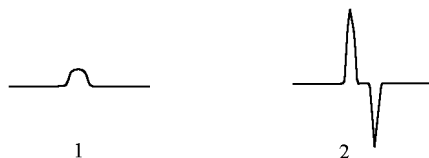


图 2 原子吸收信号示意图

Fig.2 Atomic absorption signal character
常规原子吸收信号, 2-导数原子吸收信号

双笔记录的信号如图 2 所示。导数原子吸收信号由上峰和下峰组成，其分别对应于常规吸收信号的上升边和下降边，二峰之间的基线部分对应于常规吸收信号的平台。

2.2 流动注射条件的选择

2.2.1 流速的选择 在流动注射仪与原子吸收分光光度计串联的流路体系中，上游有蠕动推动载流前进，下游有喷嘴处形成的负压；二者的速度基本匹配才能保证液流平稳进入雾化器。实验表明，载流以 6.3 mL/min 的速度推动样品前进时，基本与负压吸引液流的速度相匹配，测得结果重现性好。

2.2.2 管长的选择 管长是影响分散度的重要因素。本实验不涉及化学反应，只是利用流动注射仪采样量少，重现性好的特点，所以管长应尽可能的短。实验证明，选取 10 cm 的管长，效果最佳。

2.2.3 采样量的选择 采样量是改变分散的有效途径，增大采样量可提高灵敏度，但采样量太大，可能会发生交叉干扰。实验证明，采样量在 $30\sim 150\mu\text{L}$ 时，随采样量的增大导数吸收值近似呈线性增大。如图 3 所示。

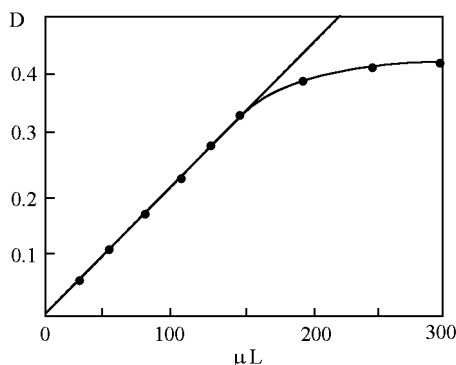


图 3 导数吸收值随采样量的变化

Fig.3 Sampling quantity and derivative atomic absorption single

2.3 密封微波溶样条件的选择

样品消化过程的运行参数选择非常重要,要全面考虑样品用量、酸用量、消化的温度、压力及微波的输出功率等因素。样品量、酸量过大,会使消化罐中压力过高。起始温度、升温时间、保温时间及磁控管的最大输出功率选择,应根据样品与酸液之间反应的剧烈程度而定。本实验选择 0.5g 样品+10mL NH_4OH + 2mL HClO_4 的微波消化体系。

2.4 动态范围、灵敏度、检出限、精密度

以流动注射导数火焰原子吸收法测定铜和铁的标准系列溶液,分别得到如下线性方程:

$$D_1 = 1.22c + 0.003333, g = 0.9999, \text{线性范围为 } 0 \sim 1.6 \mu\text{g/mL}.$$

$$D_2 = 0.7111c - 0.005632, g = 0.9997, \text{线性范围为 } 0 \sim 1.0 \mu\text{g/mL}.$$

通过实验比较了常规火焰法与导数火焰法的灵敏度、检出限、精密度,其结果见表 3。

表 3 灵敏度、检出限、精密度
Tab.3 Sensitivity, detection limit and precision

元素	方法	Cu	Fe
特征浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	常规火焰法	0.048	0.14
	导数火焰法	0.0036	0.0062
检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	常规火焰法	0.032	0.020
	导数火焰法	0.0017	0.0024
相对标准偏差/%	常规火焰法	2.7	3.3
	导数火焰法	1.8	2.1

表 3 的实验结果表明,导数火焰原子吸收法较常规火焰原子吸收法,其灵敏度提高了 13.3~22.5 倍,检出限降低了 8.3~18.8 倍。

2.5 样品分析

利用标准曲线法测定人发中微量铜和铁,平行测定 7 次,其相对标准偏差分别为 2.0%~3.6%;往样品中加入不同浓度的铜、铁标准溶液,其回收率在 96.4%~98.5% 范围内。结果见表 4。

表 4 样品中铜、铁的测定
Tab.4 Determinations of copper and iron in samples

元素	常规法消化		微波法消化	
	Cu	Fe	Cu	Fe
平均含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	8.3	15.8	8.5	16.9
RSD/%	2.5	3.6	2.0	2.9
标准加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	10.0	20.0	10.0	20.0
回收率 (%)	98.5	98.6	96.4	98.1

2.6 密封微波溶样的特点

2.6.1 密封微波溶样的准确性 密封微波溶样仅需几十分钟,且比常规消化法(几十小时)的效果要好。本实验的结果表明,在同样的测定方法下,密封微波溶样的准确度较常规消化法优越。这是由密封微波溶样的特点决定的。首先,由于密封微波溶样对样品及酸液的加热是瞬间完成的分子“内加热”,离子传导和偶极旋转机理同时起作用,使样品与酸液(通常还有氧化剂)在短时间内便可升温到预定温度,样品在高温高压下被氧化分解。其次,密封微波溶样在全封闭状

态下完成,样品在消化过程中的污染和被测成分的损失大大减少;同时聚四氟乙烯内衬杯具有特殊水性,也可减少交叉污染。另外,微波溶样是均匀加热,不会出现传统溶样过程中出现的局部过热现象,避免了局部碳化及结块的可能。这也是溶样速度和溶样效果得到改善的主要原因。

2.6.2 密封微波溶样的实用性 微波消解系统由微机控制,其操作软件中存有大量的溶样方法,每个方法都对样品量、酸量、氧化剂的配制、微波发射功率、消化时间等作了详细描述。操作者只需选定方法,按要求称样、加酸,消化过程便可自动运行。使用者也可根据样品的特点自行设定运行参数。运行中微波消解系统可通过微机随时对温度和压力进行实时监测,监测的数据反馈到主机可以控制磁控管发射微波。另外,这一技术可批量消化样品,如 Qwave3000 型密封微波消解系统具有 12 个罐位,一次可同时处理 12 个样品。这些特点都使密封微波溶样具有极强的实用性。

2.6.3 密封微波溶样的安全性 常规消化法需要在加热过程中随时加入浓 HNO_3 、 HClO_4 等,劳动强度和工作的危险性较大。微波溶样一次加入浓酸,且操作系统具有自动监视温、压和过压报警保护功能,使可能出现的危险性减小。

3 结论

密封微波溶样技术为原子吸收光谱分析提供了快速、准确的样品处理方法,流动注射技术使原子吸收光谱分析过程快速、准确,与常规火焰原子吸收法相比,导数火焰原子吸收技术大大提高了测定的灵敏度和方法的准确度。这三种技术相结合,大大缩短了样品分析时间,提高了灵敏度,降低了检出限,改善了精密度,在测定微量元素方面具有很大的发展潜力和广阔的推广前景。

参考文献

- [1] 董银根, 沈惠军, 翁敏慧 等. 光谱学与光谱分析, 1995,15(2):95.
- [2] 孙汉文, 邵建辉, 高银芳 等. 光谱学与光谱分析, 1992,12(5):91.
- [3] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术. 北京:中国科学技术出版社,1992.