

间接原子吸收光谱法在有机分析中的应用

孙智敏 王德松 李雪艳 李发堂 罗青枝

(河北科技大学理学院 石家庄 050018)

摘 要 介绍了间接原子吸收光谱法(AAS)在有机分析领域中的应用。内容包括: 方法原理, 间接 AAS 在有机分析上的应用。

关键词 间接原子吸收光谱法 有机分析 应用

Application of Indirect Atomic Absorption Spectrometry in Organic Analysis

Sun Zhimin, Wang Desong, Li Xueyan, Li Fatang, Luo Qingzhi

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract The application of indirect atomic absorption spectrometry (AAS) has been introduced, including analysis principles, application of indirect AAS in organic analysis.

Key words Indirect atomic absorption spectrometry, Organic analysis, Application

原子吸收光谱法(AAS)自 1955 年问世以来, 由于其具有灵敏、简便、快速、准确和选择性高等优点, 在金属分析中得到了迅速发展和广泛应用^[1]。1968 年 Christian 和 Feldman 提出利用 AAS 可间接测定一些无机阴离子和有机化合物^[2]; 1973 年 Kirkbright 和 Johnson 总结了当时的工作进展, 论述了非金属、金属、阴离子和部分有机化合物的测定^[3]。此后间接 AAS 得到了较快发展并逐渐走向成熟^[4]。有关 AAS 的综述已有不少, 本文就近年来间接 AAS 在有机分析中的应用进行介绍, 以期拓宽 AAS 的应用范围, 充分发挥原子吸收分光光度计的使用效率。

间接 AAS 不是直接测定待测物质或组分本身, 而是测定能与待测物质或组分进行定量化学反应的其它元素的原子吸收信号, 间接确定待测物质或组分的含量。若有机化合物分子中含有金属元素, 则可直接测定, 如维生素 B₁₂ 分子中钴原子的含量为 4.35%, 将样品溶解后, 在 240.7 nm 处测定钴, 便可间接测出维生素 B₁₂ 的总量。叶绿素是含镁的卟啉环, 以 AAS 测定镁, 进而测定叶绿素的总量^[5]。大多数有机化合物不含金属元素, 但都含有可供氧化还原或配位的基团, 通过一定的化学反应使其与金属离子或金属的络离子形成络合物或离子缔合物, 经分离或萃取后, 用 AAS 测定沉淀溶解液或上层清液中的金属离子, 即可间接确定有机化合物的含量。依据间接 AAS 利用的化学原理不同, 可以分为六类: (1)利用沉淀反应的间接法; (2)利用络合或离子缔合反应的间接法; (3)利用氧化还原反应的间接法; (4)利用置换或分解反应的间接法; (5)利用干扰效应的间接法; (6)利用杂多酸的“化学放大效应”的间接法^[6]。

孙智敏 女, 28 岁, 硕士, 主要从事应用化学方面的研究。 E-mail: sunzhimin@hebust.edu.cn

2001-12-28 收稿, 2002-09-28 修回

1 利用沉淀反应的间接法

加入某种试剂,使之与待测有机化合物作用形成难溶性化合物,离心分离或在线分离后,AAS 测定沉淀溶解液或上层清液中的金属离子,即可间接确定有机化合物的含量。例如,在碱性介质中维生素 B₁ 与 Pb²⁺反应,定量生成 PbS 沉淀,通过测定铅,即可求出维生素 B₁ 的含量^[7]。间接 AAS 常用的沉淀剂有 Ba、Ag、Cu、Pb、Fe、Hg 等盐类溶液。为使沉淀完全,所加试剂往往要过量数倍。加入 NH₄Cl 之类的电解质能有效改变沉淀物质的晶体类型^[8]。

在 pH=9 的磷酸盐缓冲溶液中,半胱氨酸、胱氨酸和蛋氨酸等含硫基团的氨基酸和组氨酸分别与 HgCl₂ 定量生成沉淀^[9];组氨酸与 Fe³⁺在中性介质中产生沉淀^[10];氟芬那酸、凝血酸在中性醇溶液中分别与 AgNO₃、CuAc₂ 或 FeCl₃ 生成沉淀^[11,12];心得平和桉丹帕酰胺是含氯的抗血管紧张类药物,可与 Ag⁺形成银盐沉淀^[13];安塔唑啉、胍苯吡啶、盐酸氨基吡啶及奎宁硫酸盐与 Co(SCN)₄²⁻和 Co(NO₂)₆³⁻生成沉淀^[14];含硫元素的有机化合物一般通过预处理,使之转化为 SO₄²⁻,SO₄²⁻与 Pb²⁺、Ba²⁺反应,生成沉淀^[15];雷氏盐(Reineckate)与含氮杂环化合物^[16]、尼古丁^[17]等定量生成沉淀。通过以上方法形成的沉淀,经离心分离或在线分离后,AAS 测定沉淀溶解液或上层清液中的金属离子,即可间接确定待测有机化合物的含量。另外,利用沉淀反应的间接法还可以测定茶叶中的单宁^[18]和针剂中的硫酸庆大霉素^[19]。

2 利用络合或离子缔合反应的间接法

将样品中的待测有机物与一些金属离子或试剂反应形成金属络合物或离子缔合物,经过滤或萃取等手段分离后,由 AAS 测定金属离子,即可确定有机化合物的含量。

生物碱(盐酸小檗碱、盐酸布比卡因等)与 Co(SCN)₄²⁻形成稳定的离子对缔合物,用有机溶剂萃取,AAS 测定有机相中的钴以间接确定生物碱的含量^[20,21]。水相中质子化的临床麻醉剂(利多卡因、的卡因等)与 Zn(SCN)₄²⁻形成离子对缔合物,适宜条件下以 1,2-二氯乙烷萃取,用 AAS 测定有机相中的锌,以间接得出麻醉剂含量^[22];脂肪仲胺^[23]的测定方法有以下两种:一种为在碱性介质中,仲胺与 CuSO₄ 和 CS₂ 生成相应的硫代氨基甲酸铜络合物,用 CHCl₃ 萃取,然后蒸发掉萃取剂,以 AAS 测定铜的含量,间接求得脂肪仲胺的含量,但对羟胺和有位阻的胺的测定结果偏低;另一方法是利用仲胺与 Ag⁺和 CS₂ 生成相应的硫代氨基甲酸银络合物的方法测定微量的仲胺。以氯仿-正己烷-甲醇混合液萃取样品中游离脂肪酸,用铜溶液与游离脂肪酸形成“铜皂”,进入有机相,未反应的铜离子进入水相,用 AAS 测定有机相中铜,可间接求得游离脂肪酸的含量^[24]。在 pH=9~10 的碱性介质中,邻苯二酚与 Fe³⁺生成暗红色阴离子络合物,此络合物与强碱性阴离子树脂发生离子交换,并与过量的 Fe³⁺分离,利用 AAS 测定 Fe³⁺,从而达到测定邻苯二酚的目的^[25]。王吉德等^[26]用甲基异丁基酮-丁醇的混合溶剂萃取茶汤中的杂多酚,使其与氨基酸分离,加入碱性 Cu₃(PO₄)₂ 悬浮液反萃取,生成水溶性 Cu-杂多酚络合物转入水相,离心分离未反应的 Cu₃(PO₄)₂,间接定量杂多酚,回归分析表明,茶叶品级与杂多酚含量之间有很好的相关性,利用类似的方法测定了氨基酸^[27]、乳酸^[28]。利用硝基苯为萃取剂,萃取有机氯酸与 2,2'-联吡啶铜(II)、菲咯啉铜(II)形成的离子对缔合物,此法可测定杀虫剂中三氯乙酸和 2,2'-二氯丙酸的含量^[29]。Elnemma 等^[30]利用阿米替林、丙米嗪、邻甲苯海明与雷氏盐的氨溶液反应,生成离子缔合物,用丙酮溶解后,AAS 测定铬的含量,间接测定了上述抗抑郁药中的有效成分。

利用二甲氧基二硫代磷酸酯(DDTP)与 Cu^{2+} 可生成 Cu(DDTP)_2 络合物, 用 CHCl_3 萃取, 以 AAS 测定有机相中的铜, 间接得到 DDTP 的含量, 检出限为 $0.39\mu\text{g/mL}$, 适用于有机磷农药中 DDTP 的测定^[31]。在 $\text{pH}=10$ 的介质中, EDTA 与 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 形成络合物, 过量的金属离子被阳离子交换柱吸附, AAS 测定柱后流出液中钙或镁的浓度, 间接得出 EDTA 的含量^[32]。Hassan 等^[33]利用肉桂苯哌嗪阳离子与 Co(SCN)_4^{2-} 形成离子对络合物, 以硝基苯萃取, 测定了不同药物制剂中肉桂苯哌嗪的含量, 赋形剂和稀释剂不干扰测定。在 $\text{pH}=5.0$ 的缓冲溶液中, 曲通-100(Triton X-100)与 Cd(SCN)_4^{2-} 生成中性离子缔合物, 被二甲苯选择萃取, FAAS 测定二甲苯中镉的吸光度, 间接测定曲通-100 的含量^[34]。苦杏仁苷在酶作用下水解为苯甲醛、葡萄糖和氢氰酸, 水解产物流经装有 CuS 柱的流动注射流路时, CN^- 与 CuS 作用, 生成 Cu(CN)_4^{3-} 可溶性离子, 进入原子化器, 通过测定铜的吸光度, 间接定量苦杏仁苷^[35]。

3 利用氧化还原反应的间接法

利用某些有机化合物所具有的氧化还原性质, 使其与金属或含有金属离子的化合物反应, 以 AAS 测定生成物或未反应的金属离子, 间接测定有机化合物的含量。如维生素 B_2 能将 HIO_4 还原为 HIO_3 , HIO_3 与 AgNO_3 反应生成 AgIO_3 沉淀, AAS 测定沉淀或溶液中银的含量, 间接得到维生素 B_2 的含量^[36]。在弱酸性介质中维生素 C 能将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 、将 Ag^+ 还原为 Ag , 以 AAS 测定沉淀溶解液或未反应的金属离子, 间接测定维生素 C 在不同样品中的含量^[37]。还原糖与费林试剂(Fehling)生成 Cu_2O 沉淀, 间接得到还原糖的含量^[38]。若将样品预处理, 使非还原糖转化为还原糖, 再利用上述原理, 便可测定总糖的含量^[39]。硝基化合物用锌粉还原为羟胺, 加入托伦试剂(Tollen), 所得的银用 HNO_3 溶解后测定, 根据 $n_{(-\text{NO}_2)} : n_{(\text{Ag}^+)} = 1:2$ 的关系, 求出硝基化合物的含量及硝基数目^[40]。Montero 等^[41]利用镉或锌将氯霉素的 $-\text{NO}_2$ 还原为 $-\text{NH}_2$, 而金属被氧化为二价离子进入溶液, 以 AAS 测定填充柱流出液中的锌或镉离子, 间接测定了针剂中氯霉素的含量。异烟肼的测定方法如下, 在流动注射装置上装入填有 MnO_2 的反应床, 样品溶液流经反应床, MnO_2 被异烟肼还原为 Mn^{2+} , AAS 测定流出液的 Mn^{2+} , 该方法用于药物制剂中异烟肼的测定, 赋形剂不产生干扰^[42]。锌或镉可将美沙酮的羰基还原为羟基, 金属被氧化为二价离子进入溶液, 以 AAS 测定溶液中 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} 的含量, 间接确定美沙酮的含量^[43]。

4 利用置换或分解反应的间接法

利用难溶化合物溶度积或络合物稳定常数的不同, 加入一种试剂置换出易测定的金属离子, 由此可求得被测有机化合物的含量。含硫有机化合物经过湿法消化后, 消化液中的 SO_4^{2-} 与 BaCrO_4 悬浊液定量反应生成 BaSO_4 沉淀, 用 AAS 测定释放到溶液中 CrO_4^{2-} , 从而间接确定含硫有机化合物的含量^[44]。

5 利用干扰效应的间接法

某些有机化合物对易测金属吸收信号有增感的影响, 其影响强度与该化合物的浓度成比例, 通过测定易测金属元素即可间接确定待测有机化合物的含量。如在空气-乙炔火焰中, 发现葡萄糖的浓度在 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 范围内时, 可使钙的吸收信号成线性增感, 测定钙的吸收值

变化,即可确定葡萄糖的含量;含氮药物对铝、锆的吸收也有增感作用^[8]。

6 利用杂多酸的“化学放大效应”的间接法

某些元素与钼酸盐、磷酸盐生成二元或三元杂多酸,经溶剂萃取后,AAS 测定钼,可间接测定某些元素的含量。非离子型表面活性剂一般都具有聚氧乙烯(PEO)基团,PEO 与 Ba^{2+} 和磷钼酸铵定量反应生成络盐沉淀,该沉淀中钼与 PEO 物质的量之比值较大,AAS 测定钼,间接测定水中微量 PEO 型非离子表面活性剂的含量^[45]。

利用间接 AAS 测定有机化合物,既拓宽了 AAS 的分析功能及应用领域,也为有机化合物的分析提供了新手段,同时还可以金属离子为标准,弥补了某些有机化合物标准样品缺乏的困难。但这方面的研究还有待于深入,特别在以下几个方面:

(1)寻找灵敏度高、选择性好的反应体系(络合、沉淀等),这是决定间接 AAS 能否应用的关键;

(2)FIA-AAS 体系中的在线预分离/富集技术研究及应用;

(3)多组分的同时检测或连续测定;

(4)利用间接 AAS 提高某些阳离子的测定灵敏度。

总之,间接 AAS 是一种很有发展前途的分析方法,相信随着研究的进一步深入,它将在有机化合物的分析中发挥更大的作用。

参考文献

- [1] M G Vargas, M Milla, Bustamante P J A. *Analyst*, 1983, 108: 1417~1449.
- [2] G D Christian, F J Feldaman. *Anal. Chim. Acta*, 1968, 40: 173~179.
- [3] G F Kirkbright, H N Johnson. *Talanta*, 1973, 20(5): 433~442.
- [4] E R Clark, A K Yacoub. *Talanta*, 1984, 31(1): 15~27.
- [5] 钟爱国. *光谱实验室*, 2001, 18(5): 651~652.
- [6] 孙汉文. *原子吸收光谱分析技术*. 北京:中国科技出版社, 1992, 71~74.
- [7] 谢志海, 郎惠云, 王 毅. *西北大学学报*, 1992, 22(增刊): 35~138.
- [8] 杨光, 郎惠云. *分析科学学报*, 2000, 16(1): 76~81.
- [9] A M El-Brashy, S M Al-Ghannam. *Anal. Lett.*, 1996, 29(15): 2713~2726.
- [10] A M El-Brashy, S M Al-Ghannam. *J. AOAC. Int.*, 1997, 80(4): 741~745.
- [11] S Hesham, A K Afaf. *Anal. Lett.*, 1995, 28(10): 1833~1843.
- [12] A L Shalby. *Chin. Pharm. J. (Taipei)*, 1997, 49(4): 229~237.
- [13] M Y Ebeid, B A Moussa, A A Nasr et al. *J. Pharm. Sci.*, 1994, 35(1~6): 587~603.
- [14] Y M Issa, H Ibrahim, A F Shoukry et al. *Mikrochim. Acta*, 1995, 118(3~4): 257~263.
- [15] M C Yebra, P Bermejo. *Talanta*, 1998, 45: 1115~1122.
- [16] A A Monaa, E Menna. *Anal. Lett.*, 1995, 28(14): 2535~2545.
- [17] 焦传英, 王光明, 孙震宇. *光谱实验室*, 1998, 15(12): 58.
- [18] 杜晓燕, 管春梅, 史忠诚 等. *分析实验室*, 1998, 17(2): 84~86.
- [19] 焦更生, 李 媛, 郎惠云. *分析实验室*, 2001, 20(6): 55~57.
- [20] 邓世林, 李新风. *分析化学*, 1998, 26(2): 246.
- [21] 杨 光, 郎惠云. *分析化学*, 1998, 26(9): 1105~1107.
- [22] 雷光继, 林树昌, 迟锡增. *光谱学与光谱分析*, 1991, 11(6): 57~60.
- [23] 顾志澄, 谢建树. *同济大学学报*, 1992, 20(3): 285~290.
- [24] 刘英忠, 胡秀丽, 金贞燕 等. *分析化学*, 1993, 21(4): 446~448.
- [25] 陈奕卫, 曹永生, 朱金林 等. *光谱实验室*, 2001, 18(4): 559~561.
- [26] 王吉德, 田笠卿, 王连生. *高等学校化学学报*, 1995, 16(4): 536~539.

- [27] 孙智敏, 张德强, 孙汉文. 分析仪器, 2000, (3): 33~35.
- [28] 孙为惠, 王 伟. 食品与发酵工业, 1997, 23(4): 53~58.
- [29] V Stuzka, Z Sevcikova. Chem. Pap., 1996, 50(1): 12~14.
- [30] E M Elnemma, F M El Zawawy. Mikrochim Acta, 1993, 110(1/3): 79~88.
- [31] de B O Jimenez, de P J L Pereda, M J Hernandez. Talanta, 1991, 38(8): 857~861.
- [32] F Belal, F A Aly, M I Walash et al. Farmaco., 1998, 53(5): 365~368.
- [33] S M Hasssan, A B Abbas, A F Elmoisallamy. Mikrochim. Acta, 1998, 128(1-2): 69~74.
- [34] 张继伦, 姚廷伸, 李华斌. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(1): 121~124.
- [35] 欧阳律. 分析化学, 1993, 21(11): 1361.
- [36] 熊 强, 郎惠云, 席迎新 等. 西北大学学报(自然科学版), 1997, 27(4): 316~319.
- [37] M C Yebra-Biurrun, R M Cespon-Romero. Mikrochim. Acta, 1997, 126 (1/2): 53~58.
- [38] M C Yebra, M Gallego, M Valcarcel. Anal. Chim. Acta, 1993, 276(2): 385~391.
- [39] 刘国胜. 河北大学学报(自然科学版), 1994, 14(2): 72~75.
- [40] 杨文炳. 分析化学, 1991, 19(11): 1276~1278.
- [41] R Montero. Talanta, 1990, 37(12): 1129~1132.
- [42] Z L Lahuerta, J V Garcia. Anal. Chim. Acta, 1992, 265(1): 81~86.
- [43] R Montero. Anal. Chim. Acta, 1990, 234(2): 433~437.
- [44] 何承顺. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(2): 223~226.
- [45] 陈昭国. 分析测试学报, 1998, 17(2): 75~76.