

# 浊点萃取分光光度法测头发中锌的含量

徐春放,贺志丽

(大庆师范学院化学化工学院,黑龙江 大庆 163712)

**摘 要:**针对传统萃取分光光度法测定头发中的锌含量,需要使用苯、四氯化碳等有机毒性试剂萃取锌-双硫脲疏水配合物,存在污染环境和操作费时之弊端,采用浊点萃取法代替有机毒性试剂萃取锌-双硫脲红色疏水配合物,用分光光度法测定人发中的锌含量.选择湿法消化处理头发试样,选取非离子表面活性剂曲拉通 X-114 和硫酸铵作为浊点萃取体系,对锌-双硫脲红色疏水配合物进行浊点萃取;实验测定了浊点萃取物的最大吸收波长、萃取剂的浓度、萃取剂的测定、硫酸铵的用量及显色体系的 pH 和显色剂的用量对吸光度的影响,并进行回收率实验.实验结果表明浊点萃取的配合物最大吸收波长为 527 nm、质量分数 2% 的萃取剂为 0.3~1.0 mL、硫酸铵 1.2 g、pH 为 4.5、显色剂的用量为 0.2~0.8 mL,锌含量的线性范围为 0.2~1.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,线性回归方程为  $A=0.4359c(\mu\text{g}/\text{mL})+0.0148$ ,相关系数  $r=0.9973$ ,表观摩尔吸光系数为  $5.894\times 10\,000\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ,测定结果的相对偏差为 2.4%,回收率为 98.76%~102.2%.用该法测定头发中的微量锌,结果令人满意,对食品中微量锌的测定具有一定应用价值.

**关键词:**浊点萃取;分光光度法;锌;曲拉通 X-114

**中图分类号:**O657.32

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.004

## 0 引 言

锌是人体必须的 14 种微量元素之一,分布于人体各组织器官中,人体中锌含量异常可引发多种疾病,如脑梗<sup>[1]</sup>、糖尿病、高血压<sup>[2]</sup>.因头发中锌的含量较稳定不易受许多因素的影响,故将测定头发中锌含量作为检查人体健康状况的重要指标.正常人体内锌含量为 1.4~2.5 g,其中头发中锌的含量 140~250  $\mu\text{g}/\text{g}$ <sup>[3]</sup>.

分光光度法是测定锌常用的方法<sup>[4]</sup>,根据所用显色剂不同,测定方法有双硫脲法<sup>[5]</sup>、锌试剂法<sup>[6]</sup>、PAN-S 法<sup>[7]</sup>、4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚法<sup>[8]</sup>等.其中双硫脲法灵敏度较高,但双硫脲与  $\text{Zn}^{2+}$  形成的配合物不溶于水,须用苯、三氯甲烷、四氯化碳等有机溶剂进行萃取,分离过程复杂、环保性差.

浊点萃取法是近年发展起来的一种利用表面活性剂溶液的浊点现象,使水溶液中的疏水性物质与亲水性物质分离的新型萃取方法<sup>[9-11]</sup>.董树国研究了浊点萃取分光光度法测定茶叶中的痕量锌<sup>[12]</sup>,但用非离子表面活性剂 TX-114 浊点萃取法代替有机溶剂萃取 Zn-双硫脲红色疏水配合物,用分光光度法测定头发中的锌含量,至今未见报道.用该法测定头发中的锌含量具有操作简便、萃

取效率高、环境友好、准确度高等优点,可满足分析要求.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

721 分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)、电子分析天平(BS224S)、800 型离心机(金坛市顺华仪器有限公司)、烘箱.

氧化锌(PT,廊坊鹏彩精细化工有限公司);曲拉通 X-114(Triton X-114)、乙醇(质量分数 95%)、双硫脲、醋酸、醋酸钠、过氧化氢、硝酸、硫酸铵(以上试剂均为 AR 级).蒸馏水(二次).

### 1.2 实验方法

**1.2.1 锌标准工作液的配制** 准确称取 0.3125 g 氧化锌,置于小烧杯中,用 10 mL 2 mol·L<sup>-1</sup> HCl 加热溶解至蒸干,加二次蒸馏水溶解,并定容至 250 mL 容量瓶.得到浓度为 1.000 mg·mL<sup>-1</sup> 的锌标准储备液,使用时稀释成 10  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的锌标准工作液.按如下锌离子浓度 0.00、0.20、0.40、0.60、0.8、1.0、1.2  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,配制测定锌离子标准曲线工作液.

**1.2.2 其它辅助试剂的配制** HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=4.5);质量分数 2% 的曲拉通 X-114;双硫脲-乙醇溶液(质量分数 0.03%).

收稿日期:2013-03-15

作者简介:徐春放(1963-),女,吉林长岭人,教授,硕士.研究方向:分析化学理论、实验教学和科研.

**1.2.3 头发试样的制备** 由于干法消化头发试样锌在灰化时有所损失<sup>[13]</sup>, 本实验采用湿法消化法. 将待测头发试样用质量分数 10% 的洗洁精浸泡 0.5 h, 搅拌洗涤、自来水冲净泡沫、蒸馏水洗 5 次、再用二次蒸馏水洗 3 次, 于烘箱中在 85 ℃ 烘干 4 h. 准确称取经洗涤烘干的发样 0.200 0 g, 用不锈钢剪刀剪成 1 cm, 置于洁净、干燥的 125 mL 锥形瓶中, 先加入 4 mL 浓  $\text{HNO}_3$ , 稍冷后缓慢滴加 2 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 待溶液反应稳定后置于电热板上加热消解, 加热温度控制在中档, 消解至溶液澄净透明. 若消解后呈深棕色, 应再加少许  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 继续加热使之变浅, 最后蒸至溶液剩余 1~2 mL. 用二次蒸馏水定容至 100 mL 容量瓶中. 用同样方法制备试剂参比溶液.

**1.2.4 试样的测定** 取 5 mL 头发试样溶液于 15 mL 刻度离心试管中, 依次加入 1.0 mL  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液 ( $\text{pH}=4.5$ )、0.3 mL 双硫腙-乙醇溶液、2% 的曲拉通 X-114 溶液 0.8 mL, 混合均匀后用二次蒸馏水稀释到 10 mL, 放置 20 min, 加硫酸铵 1.2 g, 溶解, 用离心机离心分离 8 min 使其分相, 弃水相, 用蒸馏水将表面活性剂相定容至 5 mL, 试剂为参比溶液, 选 0.5 cm 比色皿在 721 分光光度计上于 527 nm 处测吸光度. 按上述步骤依次取浓度为 0.00、0.20、0.40、0.60、0.8、1.0、1.2  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的锌离子系列标准工作液 5 mL 测吸光度. 由测定值计算得出线性回归方程, 根据回归方程计算出头发试样中锌的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浊点萃取剂的选择

根据文献<sup>[14]</sup>, 曲拉通 TX-114 较 TX-100 对显色反应增效作用好, 在分光光度法中可使表观摩尔吸光系数提高 50%, 且粘度较高表现出更高的增效作用. 故选择曲拉通 X-114 作为实验的浊点萃取剂.

### 2.2 波长的选择

取浓度为 0.8  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  锌标准溶液, 按 1.2.4 实验方法, 于波长 470~580 nm 范围用 721 分光光度计测吸光度, 绘制  $A \sim \lambda$  曲线, 结果见图 1, 由曲线可知, 锌离子-双硫腙配合物表面活性剂相在 527 nm 处吸光度最大, 选择 527 nm 为测定波长.

### 2.3 缓冲溶液 pH 及用量

不改变其它条件, 测定吸光度随 pH 的变化, 结果见图 2. 图 2 实验结果表明, pH 为 4.5 时吸光度值最大, 故选择 pH 为 4.5 的缓冲溶液; 测定缓

冲溶液加入量对吸光度的影响, 结果见图 3. 由图 3 可知缓冲溶液加入 0.8~2.0 mL 时, 吸光度具有稳定的最大值, 故实验中选择加入 pH 为 4.5  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液 1.0 mL.

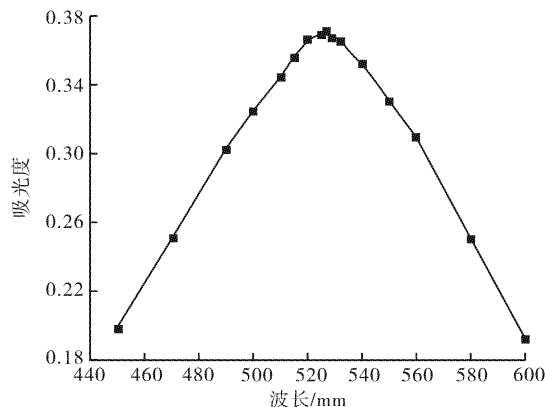


图 1 锌离子-双硫腙配合物的吸收曲线

Fig. 1 The absorption curve of zinc-dithizone complex

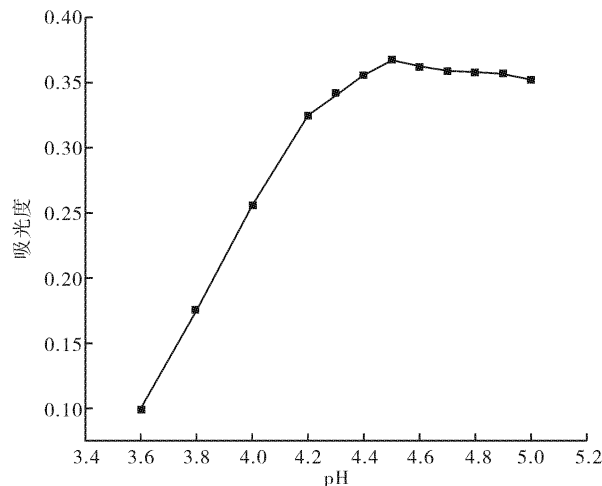


图 2 pH 值对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of pH on the absorbance

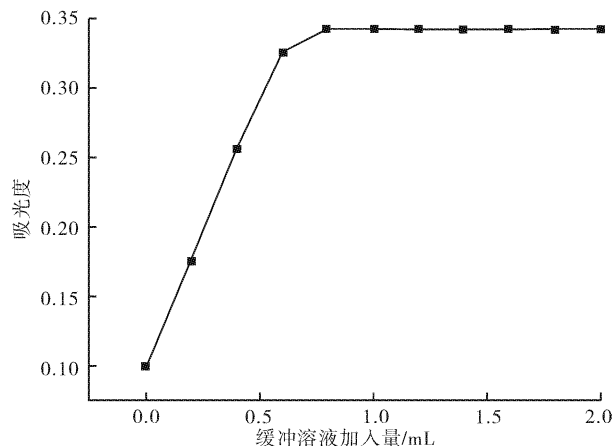


图 3 缓冲溶液加入量对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of buffer solution dosage on the absorbance

### 2.4 曲拉通 X-114 的浓度与用量

因非离子表面活性剂的浊点与其分子结构有关, 而与浓度无关<sup>[15]</sup>, 考虑曲拉通的浓度过大萃取

效率低,按文献[16]选择质量分数 2% 的曲拉通 X-114 进行实验,在其它条件不变的情况下,测加入量对吸光度的影响,结果见图 4。图 4 结果表明当质量分数 2% 的曲拉通 X-114 加入量在 0.3~1.0 mL 吸光出现稳定的最大值,故选择加入质量分数 2% 的曲拉通 X-114 为 0.8 mL。

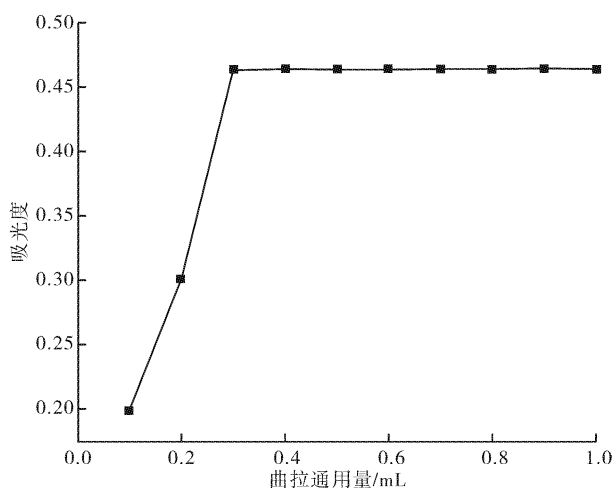


图 4 曲拉通加入量对吸光度的影响

Fig. 4 Effect of triton dosage on the absorbance

## 2.5 硫酸铵用量

参照文献[17]的研究结果,曲拉通 X-114 的浊点为 23.1 °C,但在实际测定中浊点温度高于此文献值,如果在冬季测定需要对萃取体系加热。文献[18]研究表明:加入盐析型电解质可降低曲拉通 X-114 的浊点。本实验选用硫酸铵降低曲拉通 X-114 的浊点。在其它条件不变下,硫酸铵加入量大于 1.2 g 时,萃取体系可以在 20 °C 室温下分相,吸光度具有最大值,结果见图 5,故实验中选择硫酸铵用量为 1.2 g。

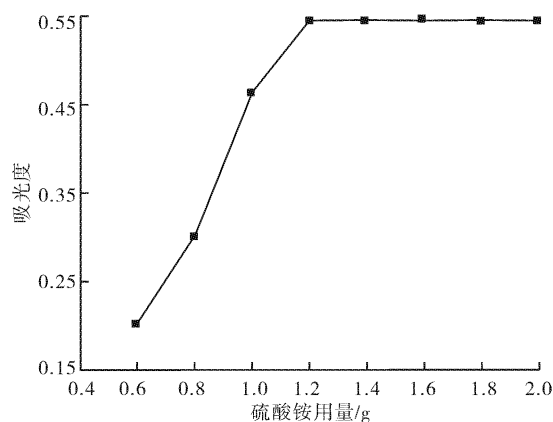


图 5 硫酸铵用量对吸光度的影响

Fig. 5 Effect of ammonium sulphate dosage on the absorbance

## 2.6 显色剂用量

不改变其它条件,只改变显色剂的用量,测定

吸光度,结果见图 6。图 6 结果表明双硫脲-乙醇溶液的用量在 0.2~0.8 mL 之间吸光度基本不变,为使显色反应完全,选择双硫脲-乙醇溶液用量为 0.3 mL。

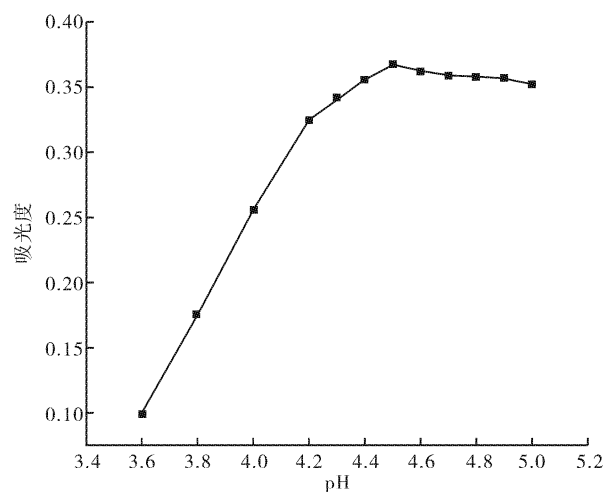


图 6 显色剂加入量对吸光度的影响

Fig. 6 Effect of visualization reagent dosage on the absorbance

## 2.7 测量的线性范围

通过对锌标准系列工作液吸光度的测定,结果见图 7。图 7 结果表明锌含量在 0.2~1.2  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内服从比尔定律,吸光度(A)与锌浓度(c)的线性回归方程为  $A=0.4359c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0148$ ,表观摩尔吸光系数为  $5.894 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,相关系数  $r=0.9973$ 。

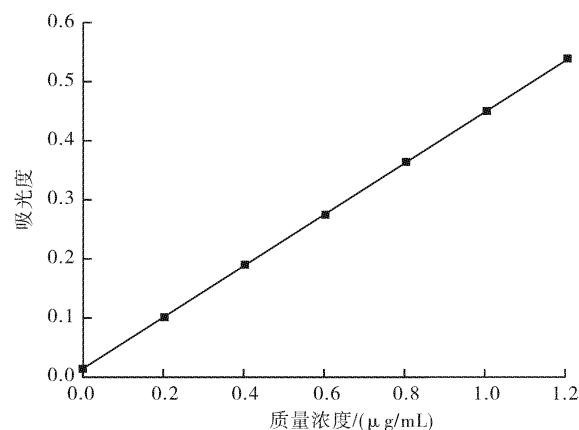


图 7 锌溶液的标准曲线

Fig. 7 The standard curve of zinc solution

## 2.8 样品的测定及回收实验

头发试样按 1.2.4 方法测定吸光度,平行测定 6 次,取平均值,同时做回收实验。结果见表 1。由表 1 可知,该方法的相对标准偏差 2.4%,加标回收实验结果为 98.76%~102.2%,符合分光光度法的要求,说明该法可行。

表 1 发样中锌含量的测定结果及加标回收实验

Table 1 Determination of zinc in hair sample and the recovery experiment /n=6						
测定值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD /%	添加量 / $\mu\text{g}$	测定总量 / $\mu\text{g}$	回收率 /%	
1	641.6		20	261.32	98.76	
2	648.2		40	81.47	98.90	
3	647.8	2.4	60	304.90	100.1	
4	645.6		100	351.49	102.2	
5	647.2					
6	646.4					

### 3 结 语

a. 用 AAS 法测定头发中锌的含量需要使用价格昂贵的仪器,限制了方法的使用范围;双硫脲-有机溶剂萃取分光光度法,由于萃取过程使用有毒的有机试剂,且分离、富集操作复杂,使该法测定繁琐、费时。利用非离子表面活性剂浊点萃取技术联合分光光度法进行头发中锌含量的测定可以有效解决上述方法遇到的问题。

b. 非离子表面活性剂浊点萃取分光光度法实验条件为:pH 值为 4.5、少量盐析电解质硫酸铵存在、室温条件下,用质量分数 2%的曲拉通 X-114 浊点萃取双硫脲-锌疏水红色配合物,在波长为 527 nm 处,用 0.5 cm 比色皿于 721 分光光度计上测吸光度。

c. 用曲拉通 X-114 表面活性剂浊点萃取分光光度法测定头发中微量锌,具有环境友好、灵敏度高、操作简单、快速等特点,测定结果令人满意。

### 致 谢

本实验的顺利完成,得益于参考文献中的作者和化学化工学院油田结垢与腐蚀研究所全体成员,在此一并表示衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] 池华,张华,郝子峰. 脑梗死患者头发中锌-铜-铬-镍含量测定[J]. 黑龙江医学,2003,27(2):131.  
CHI Hua,ZHANG Hua,HE Zi-feng. Determination of total contents of Zn, Cu, Cr and Ni in hair of people [J]. Hei Long Jiang Medical Journal, 2003, 27(2): 131. (in Chinese)
- [2] 江天,姜怡帆,陈明石,等. 人发中锌铬镁元素与代谢综合征相关疾病的研究分析[J]. 微量元素与健康研究,2008,25(4):54-55.  
JIANG Tian, JIANG Yi-fan, CHEN Ming-shi, et

al. The relationship between zinc, chromium, magnesium in hair and MS diseases [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2008, 25(5): 54-55. (in Chinese)

- [3] 秦俊法,李增禧,楼蔓藤,等. 头发元素分析的科学意义及医学应用价值[J]. 广东微量元素科学,2005,12(5):21-60.  
QIN Jun-fa, LI Zeng-xi, LOU Man-teng, et al. Scientific value and medical application of hair element analysis[J]. Trace Elements in Guangdong Science, 2005, 12(5): 21-60. (in Chinese)
- [4] Säbel C E, Neureuther J M, Siemann S. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using zincon [J]. Analytical Biochemistry, 2010, 397(2): 218-226.
- [5] 司文会,朱金坤. 双硫脲萃取光度法测定锌的研究[J]. 分析科学学报,2002,18(6):522.  
SI Wen-hui, ZHU Jin-kun. A study on spectrophotometric determination of zinc with dithizone extraction [J]. Journal of Analytical Science, 2002, 18(6): 522. (in Chinese)
- [6] 郭虹,王宝旺. 锌试剂-环己酮分光光度法测定乳制品奶粉中的锌[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(6): 673-674.  
GUO Hong, WANG Bao-wang. Determination of zinc dairy products in milk powder with zincon-cyclohexanone spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2006, 16(6): 673-674. (in Chinese)
- [7] 赵小波,王京平,费正皓,等. 人发中微量锌的 PAN-S 分光光度法测定研究[J]. 化学世界,2011,52(9): 519-522.  
ZHAO Xiao-bo, WANG Jing-ping, FEI Zheng-hao, et al. Spectrometric analysis of microelement zinc in human hairs [J]. Chemical World, 2011, 52(9): 519-522. (in Chinese)
- [8] 赵桦萍,靳凤丹,于岩. 人发中锌的分光光度法测定[J]. 齐齐哈尔大学学报,2012,28(6):39-40.  
ZHAO Ye-ping, JIN Feng-dan, YU Yan. Determination of zinc in hair by spectrophotometry [J]. Journal of Qiqihar University, 2012, 28(6): 39-40. (in Chinese)
- [9] Gao Y, Wu P, Li W, et al. Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination [J], Talanta, 2010, 81 (1-2): 586-590.
- [10] Sang H, Liang P, Du D. Determination of trace aluminum in biological and water samples by cloud

- point extraction preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154 (1/2/3): 1127-1132.
- [11] Silva M, Cerutti E, Martinez L. Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis [J]. *Microchimica Acta*, 2006, 155(3/4): 349-364.
- [12] 董树国. 浊点萃取-分光光度法测定茶叶中的痕量锌[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(6): 3124-3127.  
DONG Shu-guo. Determination of trace zinc in tea by spectrophotometry with cloud point extraction [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(6): 3124-3127. (In Chinese)
- [13] 李印龙, 公维磊, 宋爱芹, 等. 不同消化法测定头发铜铁锌含量效果比较[J]. *济宁医学院学报*, 2010, 33(1): 57-58.  
LI Yin-long, GONG Wei-lei, SONG Ai-qin, et al. Study on different digestion methods for determination of Cu, Fe and Zn content in hair [J]. *Journal of Jining Medical University*, 2010, 33(1): 57-58. (in Chinese)
- [14] 高琳, 陈圣洁, 石红, 等. 非离子表面活性剂在浊点萃取及光度分析中的应用研究[J]. *胶体与聚合物*, 2012, 30(3): 130-132.  
GAO Lin, CHEN Sheng-jie, SHI Hong, et al. Application of nonionic surfactant in cloud point extraction and spectrophotometry [J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2012, 30(3): 130-132. (in Chinese)
- [15] 孟庆华, 孙志成, 王鸣华, 等. 利用紫外-可见光谱仪测定表面活性剂浊点的新方法[J]. *实验室研究与探索*, 2006, 25(2): 163-165.  
MENG Qing-hua, SUN Zhi-cheng, WANG Ming-hua, et al. A new determination method of surfactant's cloud point by UV-vis spectrometer [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2006, 25(2): 163-165. (in Chinese)
- [16] 黄晖, 杨大雨. 浊点萃取分光光度法测定水样中的痕量锌(II)[J]. *广东微量元素科学*, 2008, 15(6): 61-65.  
HUANG Hui, YANG Da-yu. Determination of trace amount of zinc in river water by spectrophotometry after cloud point extraction [J]. *Trace Elements in Guangdong Science*, 2008, 15(6): 61-65. (in Chinese)
- [17] 黄炎, 秦炜, 丁昱文, 等. 非离子表面活性剂 TX-114 浊点萃取 D2EHPA 的规律[J]. *化工学报*, 2008, 59(2): 393-397.  
HUANG Yan, QIN Wei, DING Yu-wen, et al. Cloud point extraction of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid utilizing non-ionic surfactant TX14 [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(2): 393-397. (in Chinese)
- [18] 张桂平, 秦炜, 戴猷元. 浊点萃取及应用[J]. *中国科技论文在线*, 2007, 2(12): 1-4.  
ZHANG Gui-ping, QIN Wei, DAI You-yuan. The cloud point extraction and its applications [J]. *Sciencepaper online* (<http://www.paper.edu.cn>), 2007, 2(12): 1-4. (in Chinese)

## Measuring content of zinc in hair by cloud point extraction spectrophotometry

*XU Chun-fang, HE Zhi-li*

(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Daqing Normal University, Daqing 163712, China)

**Abstract:** For the drawbacks that measuring the zinc content in hair with traditional extraction spectrophotometric method need to use benzene, carbon tetrachloride and other organic toxic reagent to extract Zn-dithizone red hydrophobic complexes leads to a result of pollution of the environment and time-consuming extraction operation, cloud point extraction method was used to extract Zn-dithizone red hydrophobic complexes in stead of organic toxic reagent and the content of zinc in hair is measured with spectrophotometric method. Selecting wet digestion processing hair samples and non-ionic surfactant Triton X-114 and ammonium sulfate as the cloud point extraction system, Zn-dithizone red hydrophobic complexes are carried on the cloud point extract. The experiment determines the influences of the maximum absorption wavelength of the complexes, the density of the extracting agent, the determination extracting agent, the amount of ammonium sulfate, the pH of colored system, the amount of chromogenic agent on absorbance, and carries on the returns-ratio experiment. Experimental results show that the maximum absorption wavelength of the complexes is 527 nm, the extractant of 2% is 0.3~1.0 mL, the amount of ammonium sulfate is 1.2 g, the determination of pH is 4.5, the dosage range of chromogenic reagent is 0.2—0.8 mL, the proportional range of zinc content is 0.2—1.2  $\mu\text{g/mL}$ , the equation of linear regression  $A = 0.4359c(\mu\text{g/mL}) + 0.0148$ , the coefficient of correlation  $r = 0.9973$ , the apparent molar absorptivity is  $5.894 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$  and relative deviation of the test result is 2.4%. Determining the micro zinc in the hair in this way can get a satisfying result; coefficient of recovery is 98.76%—102.2%, which has a certain application value for determining micro zinc in food.

**Key words:** cloud point extraction; spectrophotometric method; Zinc; triton X-114

本文编辑:张 瑞