

文章编号:1674-2869(2018)04-0391-04

# 浊点萃取分光光度法测定黄芪水煎液中的痕量铜

要如磊,王尚芝

阳煤集团太原化工新材料有限公司,山西 太原 030040

**摘要:**为了建立一种测定痕量铜的新方法,选用8-羟基喹啉为铜的络合剂,Triton X-114为萃取剂,并将Cu(II)与8-羟基喹啉形成的络合物萃取到表面活性剂相,采用分光光度法进行测定。通过系列实验得出最优实验条件:铜Cu(II)与8-羟基喹啉络合物测定波长412 nm,缓冲溶液pH=7.0、用量为3.50 mL,8-羟基喹啉络合剂用量为0.70 mL,Triton X-114萃取剂用量为0.60 mL,选择平衡温度为45 ℃、时间为20 min。在最优实验条件下,检出限为0.014 mg/L,相对偏差为4.01 %。该法用于黄芪水煎液中痕量铜的测定,回收率为95.5%~98.3%,结果令人满意。

**关键词:**铜;黄芪;浊点萃取;分光光度法

中图分类号:O652.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.008

## Determination of Trace Copper in Radix Astragali Water Decoction by Cloud Point Extraction Spectrophotometry

YAO Rulei, WANG Shangzhi

Yangquan Coal Group Taiyuan Chemical New Material Co., LTD, Taiyuan 030040, China

**Abstract:** To establish a new method for determination of trace copper, this article uses 8-hydroxyquinoline as a complexing agent and Triton X-114 as a extraction agent. The 8-quinolinol copper was extracted to the phase of nonionic surfactant and determined by spectrophotometry. The optimal experimental conditions were shown as: the maximum absorption wavelength was 412 nm, the dosage of buffer solution was 3.50 mL with pH=7.0, the dosages of 8-hydroxyquinoline and Triton X-114 were 0.70 mL and 0.60 mL respectively, the equilibrium temperature was 45 ℃, and equilibrium time was 20 min. Under the optimal conditions, the detection limit was 0.014 mg/L, and the relative standard deviation was 4.01%. The proposed method had been used to determine trace copper in Radix Astragali water decoction with the satisfactory recovery rates of 95.5%–98.3%.

**Keywords:** copper; Radix Astragali; cloud point extraction; spectrophotometry

铜为人体所必需的微量元素之一,铜元素的缺乏和过量储积都会造成严重的疾病<sup>[1-2]</sup>,而限制饮食中铜含量过少或过多则是预防和治疗铜中毒的方法之一。测定铜通常采用电化学分析法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、分光光度法、原子荧光光谱法等。相对于前几种分析方法,分光光度法具有操作简单、价格低的优点。黄芪是临床常用中药之一,含有皂苷、黄酮、

多糖、氨基酸以及铜、锌等多种人体所需的微量元素。由于多数黄芪采用水煎工艺服用,故实际服用水煎剂中的铜含量比原药材中的铜含量重要的多<sup>[3]</sup>。本文选用山西省浑源县恒山产的地道黄芪,按常规煎制后,采用分光光度法对其铜含量进行了分析。

由于铜在黄芪中的含量极低,因此为了分析结果准确、可靠,在测定前需对样品中痕量铜进行

收稿日期:2018-01-02

作者简介:要如磊,硕士。E-mail:yao\_rulei@163.com

引文格式:要如磊,王尚芝. 浊点萃取分光光度法测定黄芪水煎液中的痕量铜[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(4): 391-394.

分离富集。浊点萃取法<sup>[4-5]</sup>是一种新兴的液-液萃取技术,以非离子表面活性剂<sup>[6-7]</sup>为萃取剂,通过改变实验参数,如温度、压力、pH值、电解质等,溶解在溶液中的金属螯合物等疏水性物质与非离子表面活性剂<sup>[8]</sup>的疏水基团结合,一起沉积为富胶束相,与水相分离得到富集<sup>[9]</sup>。与常规溶剂萃取方法相比,浊点萃取法不需使用有机溶剂<sup>[10-11]</sup>,是一种环保友好型的分离浓缩方法<sup>[12-13]</sup>。

本文以8-羟基喹啉为Cu(II)的络合剂、显色剂<sup>[14]</sup>,以Triton X-114为萃取剂<sup>[15-16]</sup>,利用浊点萃取法和分光光度法建立了测定黄芪中的痕量铜分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TU-1901型紫外可见分光光度计。

铜标准溶液(1.0 mg/mL):准确称取1.000 g金属铜(99.99%),将质量分数26%的硝酸按体积比(4:6,总体积不超过37 mL)分次加入溶解铜,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

铜工作溶液(10 mg/L):准确量取2.50 mL铜标准溶液,用蒸馏水定容到250 mL容量瓶中。

8-羟基喹啉(0.1 g/L):准确称取1.451 6 g 8-羟基喹啉,用无水乙醇定容到100 mL容量瓶中。

25 g/L Triton X-114溶液;氢氧化钠-磷酸二氢钾缓冲体系;0.3 mol/L硝酸乙醇溶液;山西省大同市浑源县恒山黄芪。

其他试剂均为分析纯试剂,所用容器均用稀硝酸浸泡处理后使用,实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

准确移取一定量的铜工作溶液置于10 mL离心管,依次加入3.50 mL pH=7.0的缓冲溶液、0.70 mL 8-羟基喹啉溶液、0.60 mL Triton X-114,用

二次蒸馏水定容至10 mL,摇匀。置于45 ℃的恒温水浴锅中,加热20 min。趁热离心(2 000 r/min)15 min使其分层,在冰水浴中冷却至0 ℃,使表面活性剂变成粘滞的液相后弃去水相。再用0.3 mol/L硝酸乙醇溶液定容至2 mL,以试剂空白为参比,在选定波长处测定其吸光度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 吸收曲线

以空白试剂为参比,用以上试验方法,将制得的铜Cu(II)与8-羟基喹啉络合物的富胶束相在波长390 nm~430 nm范围内进行扫描,结果如图1(a)。结果表明,络合物在412 nm处吸光度最大,为最优吸收波长,实验选择412 nm作为测定的波长。

### 2.2 pH的影响

Cu(II)与8-羟基喹啉络合生成稳定的疏水性络合物,并被萃取到表面活性剂相。反应体系pH值影响络合物的稳定性,从而影响浊点萃取的效果。因此,用相同的实验方法,本文研究了不同pH值对铜离子萃取的影响。图1(b)的结果表明,Cu(II)与8-羟基喹啉在pH=7.0络合效果较好,实验选择pH=7.0。

### 2.3 缓冲溶液用量的影响

除了缓冲溶液pH值,缓冲溶液的用量也会对萃取效果产生影响。按实验方法,分别加入缓冲溶液(pH=7.0)1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL、4.00 mL、4.50 mL、5.00 mL、5.50 mL。图1(c)表明,缓冲溶液浓度增大时,络合程度增加,当缓冲溶液用量为3.50 mL时,吸光度达到峰值,萃取率高。因此,缓冲溶液的最佳用量为3.50 mL。

### 2.4 8-羟基喹啉用量的影响

加入8-羟基喹啉的主要作用是Cu(II)形成络合物,进而萃取到富胶束相,8-羟基喹啉的用量

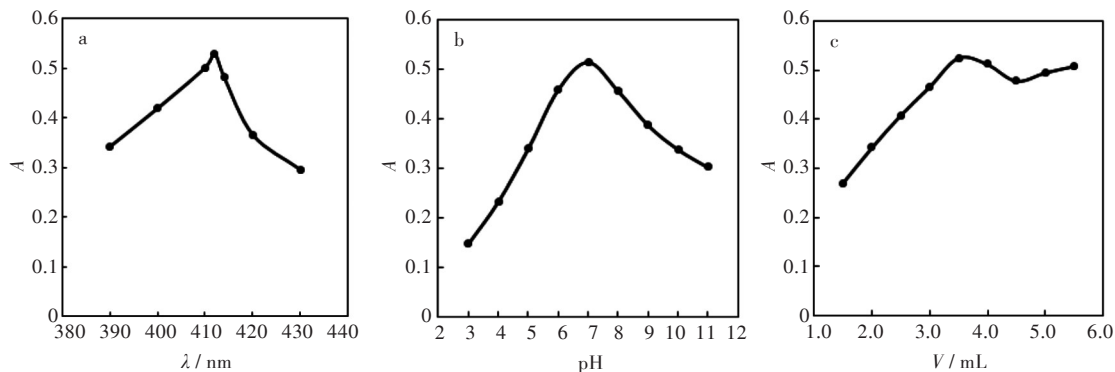


图1 (a)铜Cu(II)与8-羟基喹啉络合物的吸收曲线;(b)缓冲溶液pH对吸光度的影响;(c)缓冲溶液用量对吸光度的影响

Fig. 1 (a) Absorption curve of Cu(II)-Oxine complex, (b) effect of buffer solution pH on absorbance,

(c) effect of buffer solution dosage on absorbance

会影响萃取效果。同上实验方法,分别加入8-羟基喹啉络合剂0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL、0.60 mL、0.70 mL、0.80 mL、0.90 mL、1.00 mL、1.10 mL。图2(a)表明,当络合剂用量在0.60 mL~0.80 mL范围内时,吸光度值稳定且较大,萃取效果好。因此,实验选择8-羟基喹啉络合剂用量为0.70 mL。

2.5 Triton X-114用量的影响

Triton X-114的用量决定了浊点萃取的分离效果。用量过少导致萃取不完全,萃取率低;用量过多导致胶束相体积变大,降低富集因子。同上实验方法,分别加入Triton X-114 0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL、0.60 mL、0.70 mL、0.80 mL、0.90 mL、1.00 mL。图2(b)结果表明,当Triton X-114用量0.60 mL时,萃取率最高。因此,Triton X-114的最佳用量为0.60 mL。

2.6 平衡温度及时间的影响

体系平衡温度对浊点萃取的发生及定量进行有重要影响,温度过高或过低都会影响络合物的稳定性和萃取效果。在保证萃取完全的前提下,应使用最低的平衡温度和最少的平衡时间。用同样的实验方法,分别在25℃、35℃、45℃、55℃、65℃下进行,结果如图2(c)。结果表明,当温度为45℃时,吸光度值大,萃取效果好。因此,实验最佳平衡温度为45℃,平衡时间为20 min。

2.7 工作曲线、精密度和检出限

通过以上实验结果得出最优实验条件:Cu(II)与8-羟基喹啉络合物测定波长412 nm,缓冲溶液pH=7.0、用量为3.50 mL,8-羟基喹啉络合剂用量为0.70 mL,Triton X-114萃取剂用量为0.60 mL,实验选择平衡温度为45℃、时间为20 min。

在离心管中分别加入铜工作液0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.20 mL、1.40 mL、1.60 mL、1.80 mL,在最优条件下,同上实验方法,以空白试剂做参比测定吸光度。以铜工作溶液的浓度为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,结果如图2(d)。结果表明,铜的工作曲线线性良好,线性回归方程为 $A = 0.3752c + 0.1015$ ,相关系数 $R=0.9967$ 。

在最优条件下,对1.00 mL的铜标准溶液平行测定9次,得相对标准偏差 $RSD=4.01\%$ ;对空白溶液平行测定9次,计算其检出限 $D=0.014\text{ mg/L}$ (3倍空白溶液标准偏差除以工作斜率)。

2.8 共存离子的影响

在最优条件下,实验还研究了常见共存离子对铜测定的影响。在铜工作溶液中加入一定浓度的共存离子,测定其吸光度值。结果见表1,按照相对误差不超过 $\pm 10\%$ ,大量的 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 等离子存在对铜的测定不会造成干扰。

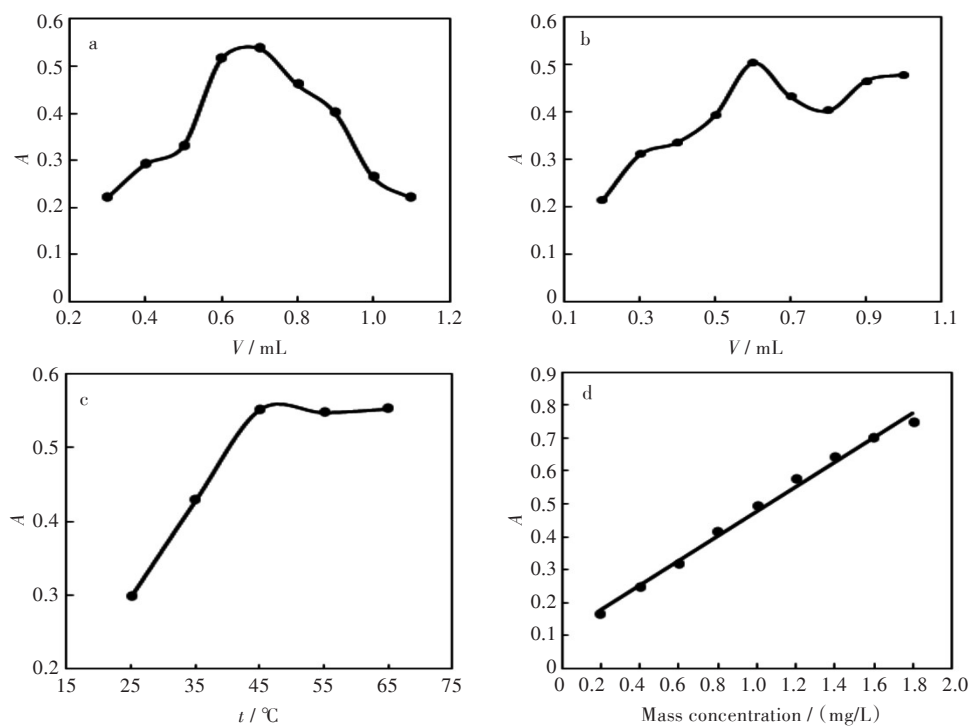


图2 (a)8-羟基喹啉用量对吸光度的影响,(b)Triton X-114用量对吸光度的影响,(c)平衡温度对吸光度的影响,(d)工作曲线

Fig. 2 (a) Effect of 8-hydroxyquinoline dosage on absorbance, (b) effect of Triton X-114 dosage on absorbance, (c) effect of equilibrium temperature on absorbance, (d) working curve

表 1 共存离子对铜回收率的影响

Tab. 1 Effects of coexistent ions on recovery rates of copper

共存离子	$w(\text{共存离子}) / w(\text{铜})$	回收率 / %
K <sup>+</sup>	1 000	99.57
Na <sup>+</sup>	1 000	97.31
Ca <sup>2+</sup>	1 000	96.42
Mg <sup>2+</sup>	1 000	101.56
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2 000	91.36
Cl <sup>-</sup>	2 000	93.85

2.9 样品测定

准确称取 2.000 0 g 山西浑源县恒山黄芪于 500 mL 烧杯中,加 300 mL 蒸馏水浸泡 1 h,加热煮沸,然后用温火保持微沸 1 h,得到浓缩的黄芪水煎液。稍冷,过滤,用热的蒸馏水淋洗 2~3 遍。将浓缩液和淋洗液合并定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀备用。在最优条件下,移取一定体积水煎液,用同样的实验方法测定吸光度,黄芪水煎液铜质量浓度为 0.26 mg/L,加标回收实验结果见表 2。经换算,黄芪样品中的可溶性铜含量为 13 μg·g<sup>-1</sup>。

表 2 加标回收实验结果

Tab. 2 Results of recovery experiments

质量浓度 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	检出浓度 / (mg/L)	回收率 / %
0.26	0.6	0.82	95.5
0.26	1.0	1.24	98.3
0.26	1.4	1.58	96.7

目前测定黄芪中铜元素的方法有火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法、单扫描示波极谱法、双指示剂催化动力学光度法、分光光度法等。其中,分光光度法操作简便,仪器价格低,适合众多小微企业使用。分光光度法采用显色剂与金属离子生成有色物质<sup>[17-18]</sup>,直接用分光光度计测定吸光度。而本文首次采用分光光度法与浊点萃取技术联用测定黄芪水煎液中的痕量铜,将铜络合物萃取富集后再用分光光度计测定,提高了测定的准确度。本法可在其他中草药铜的测定中推广。

3 结 语

浊点萃取是一种简单、安全、高效的分离富集痕量铜的方法。以 Triton X-114 为萃取剂,萃取温度较低,分离费用最少。8-羟基喹啉是一种非常稳定和具有较好选择性的络合剂,与 Cu(II)形成稳定络合物,与水相分离后用硝酸乙醇溶解,即可采用常规分光光度计进行测定。分光光度计与浊点萃取联用方法适用于中草药中痕量铜的测定,高

效、实用、便捷,结果令人满意,可推广应用。

参考文献:

[1] TAKARA EA, PASNI CABELLO SD, CERUTTI S. On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Journal Pharmaceut Biomed, 2005, 39(3/4): 735-739.

[2] CHEN J P, YOON J T, YIACOU M I S. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed column [J]. Carbon, 2003, 41(8): 1635-1645.

[3] 吴巧凤. 黄芪及其水煎液中 Cu、Mn、Zn、Fe、Se 的测定和浸出率研究[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(3): 51-53.

[4] 胡艳, 蒋学军, 税永红, 等. 浊点萃取在金属离子形态分析中的应用[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(1): 8-12.

[5] 丁宗庆, 曹俊. 浊点萃取预富集分光光度法测定食品中痕量钒[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(8): 112-114.

[6] 梁蕊, 王志龙. 非离子表面活性剂介导的浊点萃取[J]. 现代医学生物进展, 2009, 9(7): 1397-1400.

[7] 郭金英, 李丽, 李彤辉, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收检测红葡萄酒中铜、锌、镉[J]. 中国食品学报, 2016, 16(7): 252-258.

[8] NURAY S, CIGDEM A. Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. Microchim Acta, 2008, 16(2): 107-112.

[9] 黄焱, 秦伟, 戴猷元. 浊点萃取技术及其在分离过程中的应用[J]. 现代化工, 2006, 26(7): 307-308.

[10] 江东青. 浊点萃取在金属离子分析中的应用[J]. 现代仪器, 2003, 4(2): 8-11.

[11] 左银虎. 浊点萃取分光光度法测定水中 Cr(VI)[J]. 化工环保, 2017, 37(3): 371-374.

[12] 刘瑞华, 李旭. 论述浊点萃取在环境化学方面的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2016(14): 31-32.

[13] 王坚刚, 林建原. 浊点萃取的应用[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16(3): 17-21.

[14] 杨葵华, 朱瑶. 浊点萃取-火焰原子吸收法(CPE-AFFS)测定碳酸饮料中痕量铅[J]. 绵阳师范学院学报, 2015(8): 63-66.

[15] 王尚芝, 孟双明, 关翠林, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定痕量铜[J]. 分析试验室, 2013, 28(2): 36-38.

[16] 徐春放, 贺志丽. 浊点萃取分光光度法测头发中锌的含量[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(10): 17-22.

[17] 李增锐, 李坚, 彭浩泉, 等. 黄芪中微量铜的测定[J]. 广东药学院学报, 1995(1): 44-45.

[18] 沈颂章, 季大伟, 邢福, 等. 分光光度法测定黄芪药材中铜、铁、锌的含量[J]. 海南大学学报(自然科学版), 2010, 28(1): 36-37.