

编者按：微波样品处理技术是近十几年来国际上分析化学领域出现的新技术。我国仪器制造厂商在九十年代初也推出了微波样品处理系统。其中北京美诚科贸集团研制的 WR-1 系列微波样品处理系统，起点高，受到用户欢迎，已先后有不少科研单位、大专院校、卫生防疫等系统的理化分析工作者，发表十几篇应用论文，现摘录有代表性的论文，供分析化学工作者参考。

防污漆中全锡与全铜分析的微波溶样前处理方法研究

杨圣杰 陈莎 刘虎生*、苏新梅 王桂华 任仁

(北京工业大学化学与环境工程学系, 100022)

(*北京医科大学公共卫生学院中心仪器室, 100083)

[摘要] 本文利用北京美诚科贸集团的 WR-1 微波样品处理系统对成分复杂, 难以溶解的防污漆进行了前处理研究。实验结果表明: 当控制压强在 900kPa, 对漆样进行两次溶样。一次溶样时加 7mL HNO₃, 二次溶样时加 1mL HNO₃ 和 1mL HCl, 样品溶解较完全, 制备液清澈透明, 铜和锡的回收率在 92%~115% 之间。整个试样消化制备时间仅 35~55min

关键词 防污漆、全锡、全铜高压微波溶样、火焰原子吸收光谱法 (FAAS)。

1. 引言

在我国和日本生产的防污漆中, 常用有机锡和氧化亚铜作毒料。防污漆不仅包括毒料 (又称防污剂), 还包括颜料、基料、溶剂及助剂等复杂成分。由于漆样成分复杂, 含有大量有机物 (其中包括有机溶剂), 呈粘稠液体状态, 给试样组分的分离和测定造成相当大的困难^[1], 而且漆样中的有机溶剂容易挥发, 加上漆样搁置一段时间后, 沉降现象严重, 造成漆样上下层之间毒料分布不均匀, 更给准确测定防污剂的含量造成困难。由于国产防污漆配方中有机毒料中以三苯基氯化锡为主, 无机毒料以氧化亚铜为主, 且其他物质含铜和锡的量均很小, 实际测定中, 可以直接测定全铜与全锡的含量, 由此推算出氧化亚铜与三苯基氯化锡的含量, 这样造成的误差很小。由于防污漆成分复杂, 样品的前处理方法成

了解决问题的关键。在普通湿法消化^[2]中, 由于敞口消解, 样品加 HNO₃ 及 HClO₄ 后, 浓烟滚滚, 对环境造成很大的危害, 也对实验者身体健康造成一定损害, 而且锡化合物高温受热后容易挥发损失, 有使锡的含量结果偏低的倾向, 且平行性差。密闭式高压湿法消化^[3]可解决上述难题, 但传统的加热方式使样品预处理时间长 (达十多小时), 与快速便捷的现代仪器分析技术不相称。因此探索更先进的前处理方法, 使分析结果准确可靠, 方法简便迅速, 既具有一定的理论意义, 又具有重大实际应用价值。

微波溶样技术^[4,5]是近年来产生的一种崭新的极有前途的分析技术, 它是 Koityo Hann 于 1975 年首次引入样品制备的。1983 年 Matthes 提出全封闭容器微波溶样, 这种新方法综合了微波能产生的内加热和吸收化作用达到的高温高压与封闭容器溶样的固有优点, 使样品溶解迅速, 可靠, 易控制。微波溶样具有以下突出的优点:

(1) 微波穿透深度强, 加热均匀, 对某些难溶样品的分解很有效。

(2) 采用微波溶样, 所用试剂量小, 空白值低, 避免了易挥发元素的挥发损失及样品的污染, 提高了准确度。

(3) 采用微波溶样技术, 消化速度快, 操作者劳动强度降低。

十多年来, 国外对高压微波溶样技术研究较多, 但国内尚很少。我们利用美诚科贸集团的微

波样品处理系统对 71~33 型防污漆进行了消化溶解,并用火焰原子吸收法测定其中全铜与全锡的含量,取得了令人满意的结果。

2. 实验部分

2.1. 仪器、试剂及样品

日立 Z-8000 型原子吸收分光光度计

美诚 WR-1 微波样品处理系统

Cu (100 μ g/ml)、Sn (500 μ g/mL) 标准溶液均为冶金部钢铁研究总院的国家标准单元元素试液

光谱纯铜丝 (The General Chemical & Pharmaceutical Co. LTD Sudbury Middlesex, England)

锡粒 (A.R, 北京化学试剂经营部)

盐酸 (G.R, 信阳市化学试剂厂)

高纯水 (>10M Ω , 北京医科大学公共卫生学院中心仪器室)

硝酸 (G.R, 北京化学试剂厂)

71~33 型防污漆

2.2. 试样制备及分析步骤

首先将漆样充分搅拌均匀后取样,准确称取漆样 0.1g 于全聚四氟乙烯消化罐中,先加入 7mL 硝酸 (条件试验中可变为 5mL, 6mL, 8mL),进行高压微波消化。冷却后再加入硝酸和盐酸各 1mL,再用高压微波消化,两次微波消化条件相同,见表 1。待二次溶样冷却后转入 100mL 容量瓶中定容,混匀,然后用 FAAS 进行测定。测定 Cu、Sn 的工作参数见表 2。

表 1 微波消化工作参数

工步	功率 (W)	动行时间 (s)	保持时间 (s)	控制压强 (kPa)
1	600	1100	300	900
2	500	400	300	200

表 2 FAAS 测定工作参数

元素	波长 (nm)	狭缝宽度 (nm)	灯电流 (mA)	火焰高度 (mm)	乙炔流量 (ml/min)	空气流量 (ml/min)
Cu	324.8	1.3	7.5	7.5	2.3	9.5
Sn	286.3	1.3	12.5	7.5	3.3	9.5

3. 结果与讨论:

3.1. 压强控制试验:

一次溶样加 5mL HNO₃, 二次溶样加 HNO₃、HCl 各 1mL, 分别在 400kPa, 500kPa, 600kPa, 700kPa, 900kPa 下进行试验, 试验结果表明:在上述压强下,一次溶样消化液均呈现浑浊,在消化罐内壁有不溶物附着,证明一次溶样消化尚不完全,必须进行二次溶样。二次溶样后,随控制压强增大,制备液颜色逐渐由深变淡,不溶物逐渐减少,且泡沫越来越少,压强增大为 700kPa 时,溶液即开始变澄清,不溶物几乎不存在。压强增大到 900kPa 时,溶液清澈透明,证明不溶物已全部溶解,此时漆样即已基本消化完全。由于本漆样有机溶剂及有机物含量较高,压强若继续增大,有可能引起消化罐爆炸。我们选定试验中压强控制在 900kPa。

3.2. 微波消化中酸量试验:

在 900kPa 压强下,我们在第一次微波溶样时加入 HNO₃ 依次分别为 3mL, 5mL, 6mL, 7mL, 8mL 及 HNO₃6mL + HCl 1mL。高压微波消化的结果显示:溶液均呈现浑浊,消化罐内壁上附着有不溶物,并有大量泡沫。实验证明,在 900kPa 压强下,一次溶样不完全。特别地,当一次溶样加入 3mL HNO₃ 时,结果引起消化罐起火现象。可能的原因是,尽管硝酸是一种性能良好的氧化剂,能破坏绝大部分有机物,但常易在试样完全分解前沸腾。由于硝酸量加入过少,在消化试样蒸干时,含有大量有机物质 (特别是有机溶剂) 的漆样在碳化后于硝酸蒸汽中发生了燃烧现象。所以为安全起见,我们在一次溶样时 HNO₃ 用量选 7mL。在二次溶样时,因为存在不溶物,所以我们加入 1mL HCl 使其溶解,然后加入 1mL HNO₃ 以破坏残余的有机物。试验结果证实,该条件下,溶样清澈透明,不溶物完全消失,泡沫逐渐消失,证明此时溶样基本完全。这样可避免使用高压下容易爆炸的高氯酸等试剂。而且从称量漆样开始到样品消解完全,整个消化过程只需 35 到 55min,非常快速,简便。

3.3. 漆样测定

在相应的测量条件下,用日立 Z-8000 型

原子吸收光谱仪对 71-33 型防污漆中全铜及全锡的含量进行测定。测铜时，因样品制备液浓度太高，需将其稀释 25 倍。测定结果见表 3。

同一漆样中分别加入已知量的光谱纯铜丝和分析纯锡粒，经高压微波溶样处理后，测其回收率。结果如表 4。

表 3 71-33 型防污漆全铜及全锡的含量的测定结果

元素	测定次数	含量 (%)	SD (%)	RSD (%)
Cu	6	19.3	0.8	4.1
Sn	6	5.1	0.3	5.9

表 4 回收率实验结果

元素	编号	1#	2#	3#
Cu	原漆样值 (mg/L)	188.94	175.45	187.02
	加标量 (mg/L)	220.00	165.00	260.00
	测定值 (mg/L)	413.50	365.50	469.00
	回收率 (%)	102	115	108
Sn	原漆样值 (mg/L)	48.41	44.95	47.92
	加标量 (mg/L)	240.00	320.00	145.00
	测定值 (mg/L)	269.00	369.30	133.05
	回收率 (%)	92	101	59**

* 在回收率测定中，3 号样品在第一次高压微波溶样时，由于该消化罐未加垫片，导致高温高压时消化罐内喷出淡黄色烟雾。加垫片后仍进行二次溶样，此时测定锡的回收率仅为 59%，但铜的回收率仍为 108%，说明锡随烟雾挥发而损失，而铜几乎没有损失，从而也进一步证实了敞口普通湿法消化中锡在高温时容易挥发损失。而采用密闭高压微波溶样技术，可避免锡的挥发，使测定结果准确。

4. 结论

本文对高压微波消化防污漆试样的压强与酸量等条件进行了探讨和研究。结果表明，在压强为 900kPa 时，先用 7mL HNO₃ 进行一次高压微波溶样，然后加 HNO₃ 和 HCl 各 1mL 进行二次高压微波溶样，使复杂的防污漆试样完全消化溶解，且整个样品制备过程快速、简便、安全。测定结果相对标准偏差小于 6%，回收率在 92%~115% 之间。

致谢

本文得到北京医科大学公共卫生学院中心仪器室王耐芬主任和北京工业大学化学与环境工程学系黄志英、姚士仲、方方、张淑芬等老师的支持和帮助。在此谨表示衷心的感谢。

参考文献

- 任仁，梁文艳，温娟等。(电位滴定法测定防污漆中三苯基锡化合物)
- 北京工业大学学报，1994，20 (1): 61~65
- (日) 高桥一畅·重松，满·大八木義彦(原子吸收法による防汚塗料中の銅、亜鉛およびスズの定量湿式分解法検討) 色材协会志，1986，59 (7): 410~415
- 袁宝荣，姚士仲，任仁等(电感耦合等离子体原子发射光谱法测定防污漆中的铜和锡) 光谱实验室，1997，14 (2): 68~72
- 籍雪平，赵瑾，蒋守规等(微波溶样火焰与石墨炉原子吸收法测定样品中的金属元素) 光谱学与光谱学分析，1996，16 (2): 58~61
- Elke M. L. Lorentzen, K. M. ("Skip" Kingston. Comparison of Microwave-Assisted and conventional Leaching Using EPA Method 3050B), Analytical Chemistry, 1996, 68 (24): 4316~4320

微波消解快速测定洗发香波中苯酚

马蔚郝琳

(天津市卫生防病中心 天津 300011)

苯酚具有一定毒性，人体接触过多容易引起白血病和心脏病。因此，我国化妆品卫生标准中

规定了洗发香波中苯酚的最大允许浓度不得超过 1%。目前我国在化妆品中尚未建立苯酚的标准