

两步洗脱法 FIA-FAAS 测定水样中的锌

王中瑗¹, 张宏康^{2*}, 方宏达¹, 苏耀东³, Gauri S. Mittal⁴

1. 国家海洋局南海环境监测中心, 广东 广州 510300
2. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东 广州 510225
3. 同济大学化学系, 上海 200092
4. University of Guelph, Guelph, Canada

摘要 建立了流动注射(FI)在线预富集与火焰原子吸收光谱(FAAS)联用测定水样中痕量锌的两步洗脱新方法。将洗脱和检测分成2个步骤进行。洗脱过程中,洗脱剂不经过蠕动泵管而是依靠蠕动泵的吸力通过聚四氟乙烯管(PTFE tube)进入编结反应器(KR),然后送入FAAS进行检测,大大延长了蠕动泵管的使用寿命。同时,洗脱过程依靠蠕动泵的吸力而不是推力实现洗脱剂的输送,明显降低了被分析物在洗脱过程中的分散,提高了原子吸收信号峰值(A)和浓集系数(EF)。增加了样品溶液排空步骤,保证了每次实验的准确性和重复性。进样流速 $6.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样时间 60 s, 测定 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锌, EF 由传统方法的 9 提高到 28; 检出限为 $0.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 测样频率为 $37 \cdot \text{h}^{-1}$; 相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 2.1%。以 0.1% 的三乙醇胺为掩蔽剂,在水样中的回收率为 98.7%~99.6%。

关键词 流动注射; 两步洗脱; 火焰原子吸收; 编结反应器; 锌

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3384-04

引言

FI在线分离富集不仅大大降低了分析方法的检出限,提高了分析速度,同时,使样品分析更加自动化和微型化^[1-11]。KR在线富集使FIA技术更加简便,快捷,环保,而且KR反压小,使用寿命几乎无限长^[4,5]。但是,KR的吸附效率低,浓集系数小。两步洗脱法从洗脱原理入手,大大提高了浓集系数。蠕动泵管由于在输送液体的过程中受到蠕动泵的挤压,同时洗脱过程中受到洗脱剂的腐蚀,所以使用寿命一般只有不到一个月,而且价格昂贵,所造成的费用很高。两步洗脱法在洗脱过程中,洗脱剂不流经蠕动泵管,保护了蠕动泵管不被腐蚀,大大延长了蠕动泵管的使用寿命(使用2年后仍可正常使用),洗脱依靠蠕动泵的吸力进行^[5],大大增加了浓集系数,同时增加了样品溶液等排空步骤,保证了每次实验的准确性和重复性。将本方法和FAAS联用测定水样中痕量锌元素,得到了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

3510型原子吸收光谱仪(中国,安捷伦科技上海有限公司)。锌的测定波长为213.9 nm,乙炔流速 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,空气流速 $7.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,狭缝宽度为0.2 nm,样品的提升速率为 $10.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,读数方式为连续,读数间隔为0.5 s, FIA-3110型流动注射分析仪(北京吉天仪器有限公司), pH-25型pH计(上海雷磁仪器厂), KR: 用内径0.5 mm, 外径1.0 mm的聚四氟乙烯管编结而成; Zn^{2+} 的标准工作溶液分别由 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标液逐级稀释而成。硝酸、盐酸和8-羟基喹啉(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),乙醇(分析纯,上海和逸化学试剂有限公司),二乙基二硫代氨基甲酸钠(DBTC)和乙二胺二硫代氨基甲酸铵(APDC,分析纯,中国,上海试剂三厂),丁二酮肟(分析纯,中国,西安化学试剂厂),TEA和抗坏血酸(分析纯,上海润捷化学试剂有限公司),邻二氮杂菲、锌试剂和双硫脲(分析纯,上海三爱思试剂有限公司),现用现配。水为二次亚沸蒸馏水。

收稿日期: 2011-03-09, 修订日期: 2011-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(29973029)资助

作者简介: 王中瑗,女,1980年生,国家海洋局南海环境监测中心工程师

e-mail: zhongyuan764@126.com

* 通讯联系人 e-mail: zhkuzhk@163.com

1.2 方法

流程图如图 1。操作步骤: 进样[图 1(a)]: 泵 1 关, 泵 2 泵速为 $6.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间为 60 s ; 排空准备[图 1(a)]: 泵 1 和泵 2 关, 将输送锌溶液和络合剂溶液的管子从瓶中取出, 时间为 2 s ; 排空[图 1(a)]: 泵 1 关, 泵 2 泵速为 $10.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间为 10 s , 将输送样品和络合剂的管路排空; 洗脱[图 1(b)]: 泵 1 逆向旋转, 泵速为 $-10.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 泵 2 关, 时间为 10 s ; 检测[图 1(a)]: 泵 1 关, 泵 2 泵速为 $7.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间为 15 s 。

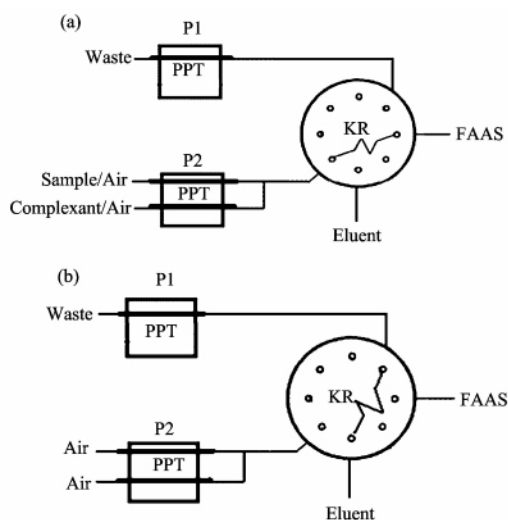


Fig 1 FI manifold for the on-line precipitation preconcentration coupled with FAAS for determination of Zn

P1, P2: Peristaltic pumps; PPT: peristaltic pump tube

2 结果与讨论

2.1 区带分散和浓集系数

区带分散和以下因素有关: 注入试样体积, 载流流速, 反应管道长度, 反应管道孔径^[10]。另外, 还有一个重要因素就是试样的流动是依靠蠕动泵的推力还是吸力实现的。浓集系数绝对不是用采样体积除以洗脱剂体积。被分析物经过洗脱剂洗脱之后, 在 KR 中, 有一个浓度梯度, 经过原子吸收光谱检测之后记录的是被分析物在 KR 中最高浓度点的吸收值。能不能把被分析物浓集到一个点上能否得到高的吸收值的关键。用蠕动泵的推力实现洗脱, 分散严重。随着洗脱过程的进行, 后面的洗脱剂和前面含有高浓度被分析物的洗脱剂不断相互混合, 最后得不到高的原子吸收峰值。而用蠕动泵的吸力实现洗脱, 就避免了这种现象。后面的洗脱剂和前面含有高浓度被分析物的洗脱剂没有机会混合, 所以可以得到高的原子吸收峰值。

2.2 络合剂种类以及浓度的影响

实验了不同种类络合剂对锌的络合效果的影响。结果证明, DDTC 络合效果好于 APDC、邻菲咯啉、锌试剂、丁二酮肟、8-羟基喹啉、双硫脲, 所以选择 DDTC 作为锌的络合剂。络合剂浓度太低时, 元素无法络合完全, 太高时, 过量的络合剂与金属配合物竞争吸附 KR 内壁的吸附活性位点, 影响

了配合物 Zn-DDTC 的有效吸附^[7]。本实验选用 $0.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DDTC 作为锌的络合剂。

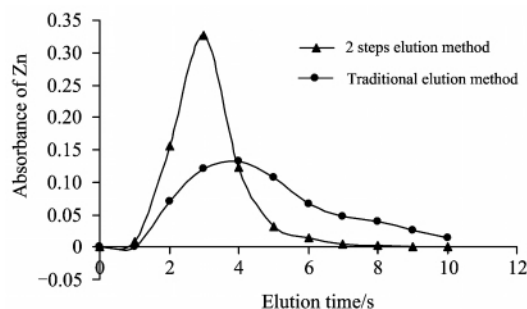


Fig 2 Comparison of elution effect (a) two steps elution method and (b) conventional elution method

2.3 体系 pH 的影响

首先固定锌溶液的酸度分别为 $\text{pH } 2.0, 3.0, 4.0$, 向 DDTC 的溶液中加入适当浓度的氢氧化钠溶液, 调节 DDTC 溶液的 pH , 分别和不同 pH 的金属离子溶液在线络合, 来确定样品溶液和 DDTC 溶液的 pH 对原子吸收值的影响。当样品溶液 pH 为 4.0 , DDTC 溶液 pH 为 11.0 时, 所得到的原子吸收信号值最大。所以本实验选择锌溶液 pH 为 4.0 , DDTC 溶液 pH 为 11.0 (图 2)。

2.4 样品富集时间和流速的影响

在流速一定的情况下, 结果表明, 吸光度值随着富集时间的增加而增加, 线性良好。由此说明, KR 的吸附始终没有饱和, 其吸附容量是非常大的, 非常适合对于水样的富集分析测定。因为水样很丰富, 可以通过延长富集时间来测定水样中的痕量或超痕量元素。样品进样体积 10.0 mL , 样品浓度 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 样品预富集流速越低, 富集时间越长, 吸收信号值越大^[5]。实验选择流速为 $6.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 富集时间为 60 s 。

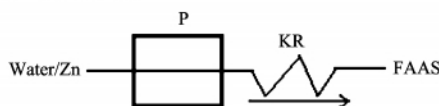
2.5 检测流速的选择

检测流速是指被分析物进入检测器时的流速。检测流速在 $1.6 \sim 6.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间时, 吸收信号峰高线性增长, 而在 $6.4 \sim 10.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间时有一平台。原因可能是随着检测流速的增加, 被分析物进入火焰原子吸收的速度增加, 单位时间内进入火焰原子吸收的被测金属元素的总量增加, 火焰中被测元素的原子的密度增加, 因此得到的吸光度值增加, 但是火焰中原子的密度仅在一定范围内随进样速率的提高而增加。过分提高进样速率可能降低雾化效率和火焰温度而不利于原子化^[5]。实验中选择 $7.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的检测流速。

2.6 相关实验(机理探讨)

实验步骤(图 3): (1)泵旋转 20 s , 转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 蒸馏水被泵入管路; (2)泵停止转动 5 s , 将管子放入 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液中; (3)泵转动 5 s , 转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液被泵入; (4)泵停止转动 5 s , 将管子放入蒸馏水中; (5)泵旋转 60 s , 转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 含有 Zn^{2+} 的蒸馏水被泵入火焰原子吸收光谱仪进行检测, 记录数据。

(a) 传统推力洗脱法



(b) 两步洗脱法



Fig 3 Dispersion experiment of peristaltic pump

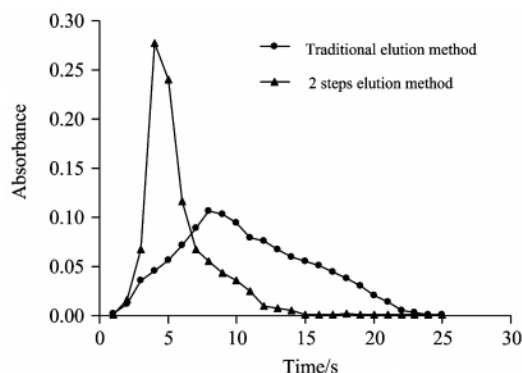


Fig 4 Result of dispersion experiment of peristaltic pump

由图 4 中的数据可以明显看到两步吸力洗脱法得到的原子吸收峰值明显, 尖锐, 峰值大, 而传统利用蠕动泵的推力实现的洗脱峰值不明显, 不尖锐, 而且峰值小。

2.7 分散系数(D)

在流速一定, KR 内径一定的情况下, D 和进样体积(在远远小于 KR 容积的情况下)有关, 进样体积越大, D 越小, 进样体积越小, D 越大^[10]。但是在进样体积一定的情况下, 依靠蠕动泵的吸力所得到的 D 远远小于依靠蠕动泵的推力所得到的 D 。

$$D(\text{传统推力洗脱法}) = C^0/C_{\max} = 0.498/0.106 = 4.7$$

$$D(\text{两步洗脱法}) = C^0/C_{\max} = 0.498/0.277 = 1.8$$

由此可见, 传统推力洗脱法属于中分散体系, 而两步洗脱法属于低分散体系。样品富集过程中, 需要依靠蠕动泵的推力, 实现样品与络合剂的混合, 而在洗脱过程中, 尽量低分散, 使洗脱剂在洗脱过程中始终保持头部的高浓度, 两步洗脱法的优势就在于此。

2.8 两步洗脱法的分析特征量

FI 在线两步洗脱方法与传统洗脱方法的比较见表 1。

3 分析应用

实验了不同浓度的抗坏血酸, 邻菲咯啉和 TEA 的掩蔽效果(见表 2)。结果发现, TEA 的掩蔽效果优于抗坏血酸和邻菲咯啉。TEA 浓度选择为 0.1% (φ) 。

Table 1 Comparison of analytical performance between two steps elution method and traditional elution method

方法	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	EF	工作曲线	D	RSD/%	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2
传统洗脱法	10~169	9	$A=0.0049c+0.0083$	4.7	2.3	1.04	0.993
两步洗脱法	5~55	28	$A=0.0148c+0.0241$	1.8	2.1	0.35	0.994

Table 2 Determination results of Zn in water samples

山泉水	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		加入 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn 的回收率/%	
	标准值	测定值	不加掩蔽剂 ^a	加掩蔽剂 ^a
GBW 08607	0.100 ± 0.002	0.099 ± 0.003		
1		18.6 ± 1	83.2	99.2
2		20.5 ± 2	76.6	98.7
3		17.1 ± 1	85.4	99.6

^a0.1% φ , TEA

References

- [1] Ruzicka J, Hansen E H. Anal. Chim. Acta, 1975, 78: 145.
- [2] Chen H W, Xu S K, Fang Z L. Anal. Chim. Acta, 1994, 298: 167.
- [3] Wang Y, Wang J H, Fang Z L. Anal. Chem., 2005, 77: 5396.
- [4] WANG Zhong-yuan, SU Yao-dong, LI Shuang, et al(王中媛, 苏耀东, 李双, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2008, 28(6): 24.
- [5] WANG Zhong-yuan, SU Yao-dong, GAN Li-hua, et al(王中媛, 苏耀东, 甘礼华, 等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2009, 37(2): 247.
- [6] Koleva B D, Benkhedda K, Ivanova E, et al. Talanta, 2007, 71: 44.
- [7] Li Y, Jiang Y, Yan X P, et al. Anal. Chem., 2002, 74: 1075.
- [8] ZHAO Li-jing, YAN Jie, MA Dong-sheng, et al(赵立晶, 闫杰, 马东升, 等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2011, 39(2): 183.

- [9] Tülin Cetin, Ahmet Álgen, Sorife Tokaliogtu. Clean-Soil, Air, Water, 2011, 39(3): 244.
- [10] FANG Zhaolun. Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, Wiley: Chichester. U K. , Wiley, 1995.
- [11] Vishnikin A B, Sklenarova H, Solich P, et al. Anal. Lett. , 2011, 44: 483.

Two Steps Elution Method FI On-Line Adsorption and Preconcentration Coupled with FAAS for the Determination of Trace Zinc

WANG Zhong-yuan¹, ZHANG Hong-kang^{2*}, FANG Hong-da¹, SU Yao-dong³, Gauri S. Mittal⁴

1. South China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, Guangzhou 510300, China

2. College of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China

3. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

4. University of Guelph, Guelph, Canada

Abstract A flow injection two steps elution method on-line sorption and preconcentration system coupled to flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was developed for the determination of trace Zn in water samples. The conventional elution procedure was divided into two steps: elution procedure and detection procedure. During the elution procedure, the eluent was pumped into KR by the suction of the peristaltic pump and through PTFE tube instead of peristaltic pump tube. By the new method, the dispersion of the analyte was decreased notably, and high absorbance peak value was achieved. Because the eluent was not through the peristaltic pump tube, the peristaltic pump tube was protected from being eroded. Emptying procedure was added in order to insure the veracity and repeatability of the experiment of every time. With 60 s (sample throughput of $37 \cdot \text{h}^{-1}$) of sampling at a flow rate of $6.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, an enhancement factor (EF) of 28 (higher than 9 achieved by conventional elution method) and a detection limit (3σ) of $0.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ were obtained. The precision (RSD, $n=11$) was 2.1% at the $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ level. When 0.1% triethanolamine was used as masking reagent, the recovery rate was from 98.7% to 99.6%.

Keywords Flow injection; Two steps elution; Flame atomic absorption spectrometry; Knotted reactor; Zinc

(Received Mar. 9, 2011; accepted Jul. 12, 2011)

* Corresponding author