

钨丝电热原子吸收光谱分析法测定痕量锌

何绍攀¹ 范广宇¹ 蒋小明¹ 徐开来¹ 侯贤灯*^{1,2}

(四川大学化学学院¹, 分析测试中心², 成都 610064)

摘要 蒸馏水中的锌与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 形成的络合物用 CCl_4 萃取后, 弃去有机相, 水相用作配制锌标准溶液和制备样品溶液, 从而解决了用钨丝电热原子吸收光谱法测锌时空白值太高而难以进行实际样品分析的问题。考察了影响萃取和钨丝电热原子吸收测定的各种实验条件。在进样 $10 \mu\text{L}$ 样品溶液时, 本方法的定量下限为 $5 \mu\text{g/L}$ 。测定了 3 个国家标准物质 (大米、人发和水系沉积物) 中的锌含量, 结果与推荐值一致。

关键词 液液萃取; 钨丝; 电热原子化; 原子吸收; 锌

1 引言

锌是人体必需的微量金属元素之一, 但过度地摄入锌可能导致慢性中毒^[1,2]。目前测定锌的方法主要有火焰原子吸收光谱法 (FAAS)^[3]、电感耦合等离子体-发射光谱法 (ICP-OES)^[4] 和电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS)^[5] 等。FAAS 法适用于锌含量较高的样品。对于痕量锌的测定, 则要求测定方法的灵敏度较高, 但由于一般工作环境中锌的含量较高, 测试过程极易受到污染, 且许多试剂甚至超纯蒸馏水本身含有痕量锌, 测定时空白值都比较高。因此, 难以得到准确的分析结果^[6]。为了克服测定锌空白值较高的困难, 采用一些特殊优质试剂降低锌空白和改变仪器灵敏度^[7] 是常用的方法。液液萃取法具有廉价、操作简单、快速、分离效果好、易于实现大规模生产等特点, 故本实验采用液液萃取法先除去蒸馏水本身含有的痕量锌, 再用经萃取处理后的蒸馏水配制锌标准溶液和制备样品溶液, 从而降低了测定锌的空白值。

以钨丝作为原子化器的电热原子吸收光谱法在原子吸收中的应用已有 30 多年的历史, 但一直没有商品化的仪器。钨丝具有熔点高 ($3422 \text{ }^\circ\text{C}$)、升温速率快 (30 K/ms)、相对化学惰性、小型廉价以及低能耗等优点, 结合小型化电荷耦合器件 (CCD) 作为检测器的优势, 使仪器整体具有了低能耗、小型化等优点。在国家“十一五”科技支撑计划项目的资助下, 北分瑞利分析仪器公司已在近期推出便携式钨丝电热原子吸收光谱仪 (W-coil ETAAS)^[8]。W-coil 法目前已在多元素同时测定^[9]、化学改进剂^[10]、电热蒸发装置^[11] 等多方面获得应用。因此, 本实验采用液液萃取解决高空白的问题, 并用 W-coil ETAAS 法测定了实际样品中的痕量锌。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

便携式钨丝电热原子吸收光谱仪 (北分瑞利分析仪器公司提供样机, 仪器详细信息参见文献 [11]); Zn 空心阴极灯 (北京利飞光学仪器有限责任公司)。表 1 列出了 W-coil ETAAS 法测定 Zn 的钨丝升温程序以及仪器参数。

1000 mg/L 锌标准储备液为, 逐级稀释至所需浓度; 四氯化碳 (CCl_4)、吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 为分析纯 (成都科龙试剂厂)。实验用水为超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 实验方法

2.2.1 萃取程序 准确移取 0.14% APDC 溶液 80 mL 于 100 mL 分液漏斗中, 用 1 mol/L HCl 调节 pH 值

2009-11-05 收稿; 2009-12-28 接受

本文系国家“十一五”科技支撑计划 (No. 2006BAK03A14) 资助项目

* E-mail: houxd@scu.edu.cn

表 1 仪器工作参数和钨丝升温程序

Table 1 Instrumental parameters and heating program for W-coil

仪器工作参数 Instrumental parameters		钨丝升温程序 Heating program for W-coil		仪器工作参数 Instrumental parameters		钨丝升温程序 Heating program for W-coil	
原子化器高度 Atomizer height (mm)	145	干燥 Drying	2.8 A × 35 s	邻近线 Near-line (nm)	218.0	净化 Cleaning	9.0 A × 2 s
进样量 Sample volume (μL)	10	灰化 Pyrolysis	3.0 A × 12 s	载气 Carrier gas (mL/min)	300 (H ₂) + 700 (Ar)		
Zn 空心阴极灯电流 HCL current (mA)	10	冷却 Cooling	0 A × 5 s	定量方法 Quantitative scheme	峰高 Peak height		
分析波长 Analytical line (nm)	213.9	原子化 Atomization	8.5 A × 4 s				

为 5.0。再加入 12 mL 萃取剂 CCl₄，将混合液振荡 3 min，静置 15 min，分离出的水相用于下一步空白值测定。同时，将经过萃取处理后的水相用于配制锌标准溶液和制备样品溶液。

2.2.2 样品制备 准确称取 0.1 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中，以少量水润湿。水系沉积物中加入 2 mL HCl，1 mL HNO₃，静置过夜。参考文献 [12] 的方法，向人发、大米和水系沉积物 3 种样品中依次加入 3 mL HNO₃，1 mL HCl，1 mL HF，在电热板上以 160 °C 加热至消解完全；继续加热赶酸至近干，自然冷却，定容至 50 mL，同时做样品空白实验。

2.2.3 电热原子吸收测定程序 使用微量注射器精确取样 10 μL，通过辅助进样定位装置，将样品溶液手动注射到钨丝表面。通过软件控制执行升温程序，包括干燥、灰化、冷却、原子化及净化 5 个阶段。CCD 检测器实时采集数据，通过其应用软件得到原子吸收信号。

3 结果与讨论

3.1 萃取条件优化

3.1.1 APDC 浓度和 CCl₄ 用量 络合剂 APDC 的主要作用是与 Zn²⁺ 形成络合物。其用量对萃取效率影响较大。用量小，金属离子络合不完全，萃取效率低；用量过多，剩余络合剂会与络合物竞争进入有机相，络合物溶解量减小，导致萃取率减小。不同 APDC 浓度对萃取效率的影响情况见图 1。当 APDC 的浓度为 0.14% 时，萃取率最高。APDC 使用量的增加，由于试剂本身含有痕量 Zn，反而使空白值有所增大。本实验选择 APDC 的浓度为 0.14%。

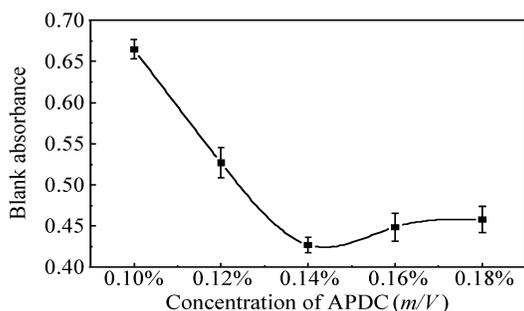
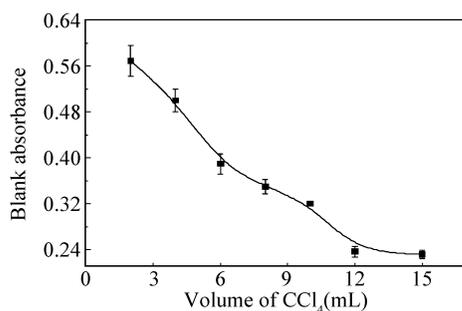


图 1 APDC 浓度的优化

Fig 1 Optimization of the concentration of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)

图 2 CCl₄ 用量的优化Fig 2 Optimization of the volume of CCl₄

在萃取富集实验中，水相和有机相的体积比直接影响着富集倍数。在本实验中，液液萃取用于降低空白值，理论上萃取剂 CCl₄ 的用量越大越好。本实验优化了在 80 mL 水相中加入 CCl₄ 的体积。CCl₄ 加入量为 12 mL 时，Zn 空白降到了最低。本实验选择了水相与有机相体积比为 80:12。

3.1.2 pH 值的影响 在合适的酸度下 Zn²⁺ 等金属离子与络合剂形成稳定的疏水性螯合物，然后被萃取到有机相中。因此，溶液的 pH 值影响萃取效率的高低。考察了 pH 值在 3.0~6.0 的范围内不同 pH 值时锌的萃取情况。图 3 表明，在 pH = 5.0 时，萃取后的空白吸收信号最小且相对稳定，故最佳 pH 值选择 5.0。

3.1.3 萃取效果 经过液液萃取后, 水中 Zn 的吸收值(空白值)由萃取前的 1.04 降低到 0.20, 说明通过液液萃取降低空白的方法是可行的。但由于试剂本身也含有痕量的 Zn, 空白吸收值在达到约 0.20 时很难再进一步降低。

3.2 载气流速优化 钨丝电热原子吸收光谱仪采用 Ar 和 H₂ 作为载气, 两种气体以分别控制流速, 混合后再进入原子化器^[11]。Ar 作为保护气提供一个惰性气体氛围, 防止钨丝在加热时被氧化。H₂ 的加入提供了一个还原性的气氛, 在促进分析物原子化的同时也可以延长钨丝的使用寿命。优化时首先将 H₂ 流速固定在 300 mL/min, 分别考察了当 Ar 流速为 500, 600, 700, 800, 900 mL/min 时对测定信号以及稳定性的影响。如图 4 所示, Ar 气流速在 700 mL/min 时灵敏度和稳定性相对最佳。固定 Ar 气流速为 700 mL/min, 考察了 H₂ 流速(200, 300, 400, 500 和 600 mL/min)的影响, 结果表明当 H₂ 流速为 300 mL/min 时, 信号强度达到最佳, 其后信号的强度减弱。这可能是由于 H₂ 的热导率高于 Ar 和空气, 其含量的变化直接影响了钨丝产生的热量的散失快慢从而改变了钨丝表面的温度; 同时由于气体流速增大会对被分析物产生稀释作用并使被分析物流动性加快, 从而信号强度降低。

3.3 干扰离子的影响

在选定的实验条件下, 按照相对误差不超过 ±10% 为标准, 以 20 μg/L Zn 溶液为参考, 考察了常见离子对钨丝电热原子吸收光谱法测定 Zn 的干扰情况。结果表明: K, Na, Ca, Mg 等元素浓度为 Zn 浓度 500 倍时, Cd, Cu, Pb, Cr, Se 等元素浓度为 Zn 浓度 100 倍时无显著性干扰。

3.4 定量下限、方法的精密度、线性范围和样品分析

由于实验中所使用的试剂中含有痕量的 Zn, 实验用水经过液液萃取空白值仍然维持在约 0.20。本法的定量下限为 5 μg/L (校正曲线的最低点浓度, 定义为检出限的 10 倍), 线性范围为 5~40 μg/L, 线性回归方程为 $A = 0.0143C + 0.1985$ 其中 A 为 Zn 的原子吸收值, C 为 Zn 的浓度(μg/L), 线性相关系数 $r = 0.9992$ 。对 20 μg/L Zn 标准溶液平行测定 5 次, 相对标准偏差(RSD)为 3%。本工作中每次测定均采用进样 10 μL, 增大进样量可以降低定量下限。但是升温程序的时间需要适当延长。

利用本方法测定 3 个国家标准物质, 结果如表 2 所示, 测定值与相应推荐值基本吻合, 可用于实际样品中痕量 Zn 的测定。

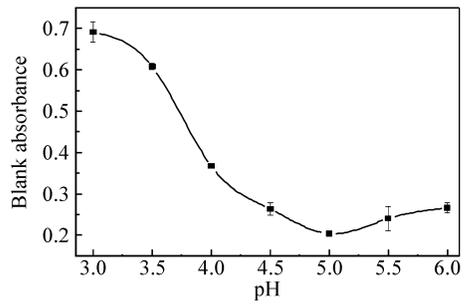


图 3 pH 值的影响

Fig 3 Optimization of the pH

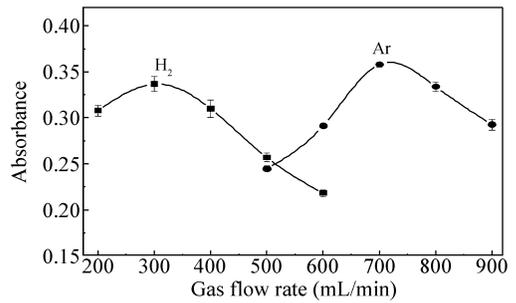


图 4 载气流速的优化

Fig 4 Optimization of carrier gas flow rate

Zn: 10 μg/L; 进样量 (Sampling volume): 10 μL.

表 2 标准样品分析结果

Table 2 Analytical results of zinc in certified samples

样品名 Certified sample	推荐值 Certified (ng/g)	测定值 Found (ng/g)
大米 Rice (GBW 080684)	13.3 ± 1.3	12.8 ± 1.1
人发 Human hair (GBW 09101)	189 ± 8	196 ± 10
水系沉积物 Deposit (GBW 07311)	159 ± 19	165 ± 14

References

- LIU Jun (刘军), LIXiao-Wen (李晓雯). *China Tropical Medicine* (中国热带医学), **2003**, 3(1): 64~65
- HU Jun (胡军), CHANG Yao-Ming (常耀明), GAO Shuang-Bin (高双斌), HAI Chun-Xu (海春旭), LI Jin-Sheng (李金声), XIE Xiao-Ping (谢小萍). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), **2008**, 28(3): 700~703
- Bagh, T. nker A. R., Lakshmi. *Talanta*, **2000**, 51(5): 1035~1043

- 4 Roman J O, Pè eiro A M, Barrera P B, Esteban A M. *Talanta*, **2009** 79(3): 723~ 729
- 5 Zhu Y B, Kazum i I, Koichi C. *J. Anal At Spectrom.*, **2009** 24(9): 1179~ 1183
- 6 YAO Jin-Yu(姚金玉), ZHOU Jing-Ru(周静茹), SONG Jing-Yuan(宋静媛). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1990** 18(2): 142~ 145
- 7 ZHANG Yuan(张源), LUO Wen-Hong(罗文鸿), LI Hu i(李慧). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2003** 23(6): 1188~ 1190
- 8 Salilo A, Jones B T. *Talanta*, **1999** 50(3): 649~ 659
- 9 Hou X D, Yang Z, Jones B T. *Spectrochim. Acta Part B*, **2001** 56(2): 203~ 214
- 10 Wu P, Wen X D, He L, He Y H, Chen M Z, Hou X D. *Talanta*, **2008** 74(4): 505~ 511
- 11 WEN Xiao-Dong(温晓东), WU Peng(吴鹏), HE Y i+Hua(何艺桦), XU Kai-Lai(徐开来), LÜ Yi(吕弋), HOU X ian-Deng(侯贤灯). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009** 37(5): 772~ 775
- 12 GUO Jing-Hua(郭敬华), MA Hui(马辉), WANG Yong-Feng(王永锋). *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试), **2009** 28(2): 182~ 184

Determination of Trace Zinc by W-coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

HE Shao-Pan¹, Fan Guang-Yu¹, JIANG Xiao-Ming¹, XU Kai-Lai¹, HOU Xian-Deng^{1,2}
(¹College of Chemistry and ²Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract After the zinc ion in distilled water reacting with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) to form a complex and then was extracted into CCl₄, the organic phase was discarded and the aqueous phase was used for the preparation of standards and sample solutions. The zinc was determined by W-coil electrothermal atomic absorption spectrometry, thus solving the problem of high blank absorption in the determination of zinc in real samples. Various conditions influencing extraction and determination were optimized. The quantification limit of the proposed method was found to be 5 µg/L based on a sampling volume of 10 µL. The established technique was validated via analyzing three certified reference materials with satisfactory results.

Keywords Liquid-liquid extraction; Tungsten coil Electrothermal atomization; Atomic absorption spectrometry; Zinc

(Received 5 November 2009; accepted 28 December 2009)

《气相色谱在石油化工中的应用》

该书是色谱金属丛中气相色谱在石油化工中的应用篇, 针对石化分析的主要应用范围分别对一些重要的应用方法作了详尽的描述, 重点讨论了各种方法的特点, 总结了实际应用的经验。该书选择的方法兼顾了生产控制、产品标准和新的研究方法, 包括了一些适用范围宽、可扩展性强、有行业特色和先进性的方法。

该书与一般标准分析方法手册相比, 更强调方法原理的理解和如何应用的技巧。

该书可供石化领域的研究与工作人员、分析化学相关专业的师生及企业分析人员参考。

该书由杨海鹰等编著, 化学工业出版社出版, 定价 35.00 元。