

蒸气发生火焰原子吸收法测定面粉中的铜

张召香, 涂五二*, 何友昭, 苏庆德
(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要 用自制的蒸气发生装置, 在强还原剂存在下, 对铜蒸气的生成进行了详细研究, 并通过该装置测定非蒸气发生元素镁和在络合剂掩蔽下测铜两种不同的方法进行了验证。对酸的种类及浓度、 NaBH_4 溶液流速及浓度、反应管道长度的影响等实验参数和干扰情况进行了研究。用该方法测定了面粉中铜的质量分数, 检出限为 $6 \mu\text{g/L}$ 。

关键词 铜, 蒸气发生; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2004)03-0025-03

化学蒸气产生技术广泛用于痕量元素的检测。它的优点是待测元素从样品基体中分离出来, 减少了干扰, 提高了灵敏度。除了砷、硒、锑、铋、碲、锡、锗、铅等外, 近年来也开展了对铜^[1]、锌^[2]、镉^[3]、银^[4]、镍^[5]等元素蒸气生成的研究。

尽管蒸气发生技术发展很快, 但其发生体系却是相似的, 即样品溶液与还原剂混合发生反应, 生成的蒸气经气液分离器分离后, 经转移管输送到原子化器。由于铜蒸气很不稳定, 在输送过程中容易分解损失, 因此转移管应当越短越好^[1,2]。但转移是不可避免的, 因此生成物的损失也是不可避免的。本文自制了蒸气发生装置, 使生成的气体不经过转移管, 而直接由载气载带到原子化器, 转移路径非常短($< 5 \text{ cm}$), 减少了输送过程中的分解损失, 提高了测定的灵敏度。并通过两种方法验证了铜蒸气的生成。

1 实验部分

1.1 仪器

WFX-120 原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司), IFIS-C 型智能流动注射仪(西安瑞迈电子科技有限公司)。

仪器工作条件为: 波长 324.8 nm , 通带宽度 0.4 nm , 灯电流 1.4 mA , 测量方式: 时间积分法(读数时间 1.0 s), 燃烧头高度 2 mm 。自制的蒸气发

生装置示意图如图 1 所示。

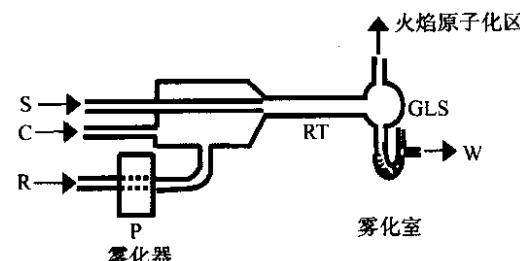


图 1 蒸气发生装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vapor generation system
S – 样品; C – 空气; R – NaBH_4 溶液; P – 蠕动泵; GLS – 气液分离器; RT – 反应管; W – 废液

样品溶液由毛细管两端的气压差自动吸入。 NaBH_4 由蠕动泵引入到高速气流中并由高速气流带动, 在雾化器喷嘴处同样品溶液汇合, 并在反应管中发生反应生成蒸气, 经过气液分离后直接进入火焰原子化器进行原子化。

1.2 试剂

1.0 mg/mL 铜标准储备液由 0.100 g 铜溶于硝酸(1+1)中, 其余标准溶液由此稀释而成。50 g/L NaBH_4 溶液由 5.0 g NaBH_4 用 3 g/L NaOH 溶液溶解并定容至 100 mL, 该溶液现用现配。以上试剂均为分析纯或优级纯, 实验用水为去离子水。

* 收稿日期 2002-09-17, 修订日期 2003-01-27

作者简介 张召香(1977-), 女, 研究生

万方数据

1.3 实验方法

于 25 mL 容量瓶依次加入 10 mg/L Cu 标准溶液 0.75 mL 2 mol/L 的 HNO₃ 7.5 mL ,用去离子水定容。调节蠕动泵使 50 g/L NaBH₄ 流量为 3.2 mL/min ,样品进样速度为 6.0 mL/min。将样品溶液和 NaBH₄ 同时分别引入反应管。空气流速为 6.0 L/min ,乙炔流速为 1.5 L/min。于波长 324.8 nm 处测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 铜蒸气的生成

铜在强还原剂 NaBH₄ 存在下生成一种挥发性物质^[1],镁是一种非氢化物形成的元素,在常规的原子吸收光谱中比铜的灵敏度高。本实验中,在 0.3 mg/L 铜标准溶液中加入不同浓度的镁,分别用本实验装置和常规 FAAS 测 Mg 的吸光度(波长 285.2 nm ,通带宽度 0.1 nm),实验结果如图 2 所示。

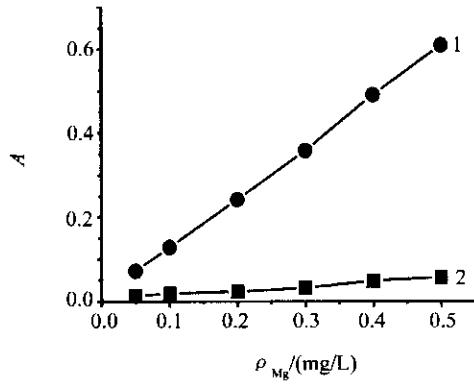


图 2 蒸气发生装置和常规 FAAS 测 Mg 的信号比较

Fig. 2 Comparison of Mg signals of the vapor generation system and conventional FAAS

1 - 常规 FAAS 测 Mg 的吸光度 ;2 - 本实验装置测 Mg 的吸光度

结果表明,用本实验装置测镁时,仅有微弱的信号产生(不及常规 FAAS 测得值的 10%)。这说明只有低于 10 % 的镁以气溶胶形式进入原子化器,所以用本装置测铜时绝大部分(> 90%)的铜以蒸气态物质的形式进入原子化器。

在一系列不同浓度的铜标准溶液中,分别加入 0.6 mol/L HNO₃,用水代替 NaBH₄ 时,铜的吸光度非常低,如图 3 曲线 4,说明以气溶胶形式进入原子化器的铜非常少。

— 26 万方数据

8-羟基喹啉和 EDTA 都是有效地络合剂。Deng 等用 8-羟基喹啉作掩蔽剂用于消除氢化物发生时过渡金属 Cu²⁺ 等的干扰,证明 8-羟基喹啉是一种非常有效的掩蔽剂^[6]。加入 8-羟基喹啉掩蔽之后,Cu²⁺ 就不再与 NaBH₄ 反应生成铜蒸气。在三系列铜标准溶液中,一系列加入 2 g/L 的 8-羟基喹啉(曲线 3),一系列加入 0.32 mol/L EDTA(曲线 2),另一系列不加任何络合剂(曲线 1),分别测铜的吸光度,如图 3 所示。结果表明 8-羟基喹啉比 EDTA 更能有效地掩蔽 Cu²⁺,所以曲线 3 比 2 低。同时,曲线 1 比 2,3,4 高出很多,说明蒸气态铜物质存在。

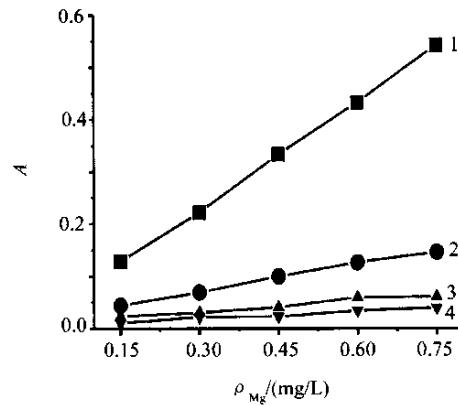


图 3 不同条件下测 Cu 的信号比较

Fig. 3 Comparison of copper signals at different conditions

1 - 无络合剂 蒸气发生测 Cu ;2 - EDTA 络合 ;3 - 8-羟基喹啉络合 ;4 - 以水代 NaBH₄

2.2 分析条件的优化

2.2.1 酸的影响 实验研究了 HNO₃(0.05 ~ 1.2 mol/L) HCl(0.05 ~ 1.2 mol/L)对铜的吸光度的影响。实验结果表明,采用 HNO₃ 介质的灵敏度明显高于 HCl 介质,当 HNO₃ 浓度为 0.6 mol/L 时,吸光度最大,实验选择 HNO₃ 浓度为 0.6 mol/L。

2.2.2 NaBH₄ 溶液流速的影响 试验了 NaBH₄ 溶液的不同流速(0.3 ~ 3.8 mL/min)对铜吸光度的影响。结果表明,当流速为 3.2 mL/min 时,吸光度最大,实验选择 NaBH₄ 流速为 3.2 mL/min。

2.2.3 NaBH₄ 溶液浓度的影响 试验了不同浓度的 NaBH₄(5 ~ 60 g/L)对 0.3 mg/L 铜的吸光度的影响。当 NaBH₄ 质量浓度为 50 g/L 时,吸光度达最大值,实验选择 NaBH₄ 溶液的质量浓度为 50 g/L。

2.2.4 反应管道长度的影响 固定反应管道的内

径为 4 mm, 试验了不同长度的反应管(10~80 mm)对铜吸光度的影响。实验表明, 当反应管太短时, 反应不能充分进行, 吸光度很低。当反应管道长度为 50 mm 时, 吸光度达最大值, 继续增大反应管的长度, 吸光度降低, 以后实验选择反应管道长度为 50 mm。

2.3 共存离子的影响

固定 Cu^{2+} 质量浓度为 0.3 mg/L, 在上述最佳实验条件下, 分别测试了 1000 mg/L 的 Zn^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 等对铜吸光度的影响。实验表明, 这些离子对铜的吸收并无明显影响, 吸收信号的变化不超过 $100 \pm 10\%$ 。

2.4 方法分析性能

在一系列不同浓度的铜标准溶液中分别加入 0.6 mol/L HNO_3 , 按上述优化条件绘制工作曲线, 铜的质量浓度在 0.018~0.73 mg/L 范围内与吸光度成良好的线性关系, 曲线回归方程为 $A = 0.0086 + 0.698\rho_{\text{Cu}} (\text{mg/L})$, $r = 0.9998$, 检出限为 6 $\mu\text{g/L}$, 测定的相对标准偏差为 1.1%。

分别用常规的雾化法和蒸气发生模式测试了铜的吸收信号, 结果如表 1。通过比较发现, 蒸气发生模式比常规的雾化法特征浓度提高 4.8 倍。

表 1 常规 FAAS 同蒸气发生模式测铜的比较

Tab. 1 Comparison of conventional FAAS with vapor generation system in the determination of copper

方法	铜质量浓度 $\rho (\text{mg/L})$	吸光度	RSD /%	特征浓度
				(1%吸收时) $\rho (\text{mg/L})$
蒸气发生 FAAS	0.3	0.217	2.1	0.0061
常规雾化 FAAS	1.0	0.152	1.8	0.029

2.5 样品分析及回收率实验

准确称取 1.00 g 面粉于洁净坩埚中, 放入马弗炉中低温炭化后, 于 550 °C 灼烧 3 h, 冷却后用 $\text{HNO}_3(1+1)$ 溶解, 转入 100 mL 容量瓶中。用上述最佳实验条件测定面粉中铜的回收率及铜的质量分数, 结果如表 2。

表 2 样品分析结果及加标回收率

Tab. 2 Determination results of samples

样 号	测得值 $w (\mu\text{g/g})$	加入标样 $w (\mu\text{g/g})$	加标后测得 $w (\mu\text{g/g})$	回收率 /%	RSD/% (n=6)
1	2.35	5.0	7.26	98.2	1.2
2	2.24	2.5	4.69	98.0	0.9
3	2.34	7.5	9.79	99.3	1.4

参考文献

- [1] Sturgeon R E, Liu J, Boyko V J et al. Anal Chem, 1996, 68 : 1883
- [2] Luna A S, Sturgeon R E, Campos R C. Anal Chem, 2000, 72 : 3523
- [3] Pilar B B, Jorge M P, Antonio M P et al. J Anal At Spectrom, 1996, 11 : 1081
- [4] Xu S K, Liu M Y, Xu Z R et al. Rock and Mineral Analysis, 1999, 18 : 15
- [5] Guo X M, Huang B L, Sun Z H et al. Spectrochim Acta Part B, 2000, 55 : 943
- [6] Deng T L, Chen Y W, Belzile N. Anal Chim Acta, 2001, 432 : 293

Determination of copper in flour by vapor generation flame atomic absorption spectrometry
ZHANG Zhao-xiang, GAN Wu-er*, HE You-zhao and SU Qing-de (Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Heifei 230026), Fenxi Shiyanshi 2004 (23) 25~27

Abstract Copper can be transformed into a volatile species with the existence of strong reductant. Using the home-made vapor-generation device, the generated volatile copper species was investigated. Two different methods were adopted to verify the copper species. The effects of experimental parameters such as the kind of acids and their concentration, NaBH_4 flow rate and its concentration, the length of reaction tube, were optimized. The detection limit (3σ) of the proposed method was 6 $\mu\text{g/L}$. The method was applied to the determination of flour samples satisfactorily.

Keywords : Copper ; Vapor generation ; Flame atomic absorption spectrometry