

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.04.005

锆、钼、钨改性石墨管-石墨炉原子吸收法测定 电子级二乙二醇甲醚中铅含量

肖建芳¹, 王 燕², 周 垒², 郭登峰²

(1.安徽金禾实业股份有限公司,安徽 滁州 239000;2.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:分别使用氧氯化锆、钼酸铵、钨酸钠对石墨管进行改性,采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对改性前后石墨管进行了表征,通过测定电子级二乙二醇甲醚中铅含量对改性后石墨管的分析性能进行考察。研究表明改性后石墨管表面形成了高强度、高熔点的碳化钼、碳化钨和氧化锆,提高了测定的灵敏度与精度。采用氧氯化锆改性石墨管测定电子级二乙二醇甲醚中铅含量,相对标准偏差 $\leq 3.21\%$,线性相关系数为 0.981 4,加标回收率为 98.7%~110.6%;采用钼酸铵改性石墨管测定的相对标准偏差 $\leq 2.20\%$,线性相关系数为 0.999 4,加标回收率为 99.3%~106.4%;采用钨酸钠改性石墨管测定的相对标准偏差 $\leq 3.38\%$,线性相关系数为 0.994 7,加标回收率为 98.5%~106.8%。以钼酸铵改性石墨管的分析性能最好。

关键词:石墨炉原子吸收光谱;二乙二醇甲醚;铅;检测

中图分类号:TQO 41.7

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)04-0032-05

Zirconium, Molybdenum and Tungsten Modified Graphite Tube- Determination of Lead in Electronic Grade Diethylene Glycol Methyl Ether by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

XIAO Jianfang¹, WANG Yan², ZHOU Lei², GUO Dengfeng²

(1. Anhui Jinhe Industrial Co., Ltd., Chuzhou 239000, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this paper, the graphite tube was modified by zirconium oxychloride, ammonium molybdate and sodium tungstate respectively, and then the graphite tubes before and after modification were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The analytical performance of modified graphite tube was studied through the determination of lead in electronic grade

收稿日期:2020-01-03。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20671045);江苏省绿色催化材料与技术重点实验室资助项目(BM2012110)。

作者简介:肖建芳(1976—),女,安徽滁州人,工程师。通信联系人:郭登峰(1964—),gdf166@163.com

引用本文:肖建芳,王燕,周垒,等.锆、钼、钨改性石墨管-石墨炉原子吸收法测定电子级二乙二醇甲醚中铅含量[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(4):32-36.

diethylene glycol ether. The research results showed that: The formation of molybdenum carbide, tungsten carbide and zirconium oxide of high strength and high melting point on the surface of graphite tube after modified by ammonium molybdate, zirconyl chloride sodium tungstate could improve the sensitivity and accuracy of determination. The relative standard deviation of the graphite tube modified by zirconium oxychloride was $\leq 3.21\%$. The linear correlation coefficient was 0.981 4, and the recovery rate was 98.7%—110.6%; the relative standard deviation of the graphite tube modified by ammonium molybdate was $\leq 2.20\%$. The linear correlation coefficient was 0.999 4, and the recovery rate was 99.3%—106.4%; the relative standard deviation of the graphite tube modified by sodium tungstate was $\leq 3.38\%$. The linear correlation coefficient was 0.994 7, and the recovery rate was 98.5%—106.8%. The analytical performance of the graphite tube modified by ammonium molybdate was the best.

Key words: GFAAS; diethylene glycol methyl ether; lead; determination

石墨管作为石墨炉原子化器的关键元件,其性能对分析测定具有重要意义。石墨管在测量过程中的高温下,会与空气中的氧及待测样品的基体物质发生化学反应,对石墨管产生侵蚀,从而影响石墨管的分析性能,因此提出了石墨管改性技术的研究。采用物理或化学的方法对石墨管内表面结构特性进行改善,在高温下形成碳化物涂覆在石墨管表面^[1-9],减少或隔绝待测元素与石墨上碳的接触,降低待测元素碳化物的形成,进而提高分析检测的灵敏度,从而获得更好的分析性能。同时,增强了石墨管抗氧化的能力,提高了石墨管的使用寿命。本文分别采用氧氯化锆、钼酸铵、钨酸钠对热解涂覆石墨管进行改性处理,用于电子级二乙二醇甲醚中痕量铅的测定,对3种不同改性剂处理后的石墨管分析性能进行考察和比较,相关内容未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器

GFA-7000 石墨炉原子化器(岛津公司);AA-7000 原子分光光度计(岛津公司);ASC-7000 自动进样器(岛津公司);Pb 元素空心阴极灯;热解涂复石墨管。

1.2 试剂

铅标准溶液(1.0 g/L,上海市计量测试技术研究院);硝酸(国药集团化学试剂有限公司)。二水合草酸、酒石酸、磷酸二氢铵、氧氯化锆、钨酸钠、钼酸铵都为分析纯;实验用水为超纯水,电阻大于 18 M Ω ;

1.3 仪器工作条件

波长 283.3 nm,灯电流 10 mA,狭缝宽 0.7 nm。

1.4 改性石墨管的制备

分别准确称取 2.5 g 八水合氧氯化锆,4.6 g 四水合钼酸铵,4.49 g 二水合钨酸钠,溶于 3 个 50 mL 超纯水中,取 3 个热解涂覆石墨管分别垂直浸泡于其中 24 h。取出置于烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h。然后于石墨炉原子化器中按程序升温对石墨管进行老化。

1.5 溶液的配制

1.5.1 铅标准储备液的配制

准确移取质量浓度为 1.0 g/L 铅标准溶液 1 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用 0.2% 稀硝酸溶液定容至刻度线,得 1.0 mg/L 铅的标准溶液,备用。

1.5.2 基体改进剂溶液的配制

1) 磷酸二氢铵溶液:准确称取 10.00 g 磷酸二氢铵于 50 mL 烧杯中,加入适量超纯水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,配制成质量浓度为 100 g/L 的磷酸二氢铵溶液,摇匀,备用。

2) 草酸溶液:准确称取 13.99 g 二水合草酸于 50 mL 烧杯中,加入适量超纯水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,配制成质量浓度为 100 g/L 的草酸溶液,摇匀,备用。

1.5.3 升温程序的优化待测溶液的配制

准确移取二乙二醇甲醚 50 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 4.0 mL 铅标准储备液,加入 25 mL 草酸溶液和 10 mL 磷酸二氢铵溶液,超纯水定容至刻度,摇匀,备用。

1.5.4 铅加标溶液的配制

准确移取二乙二醇甲醚 50 mL 4 份于 4 个 100 mL 容量瓶中,分别准确移取铅标准使用液 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5 mL 于容量瓶中,分别加入 25 mL 草酸溶液和 10 mL 磷酸二氢铵溶液,超纯水定容至刻度,配成加标量为 1,2,3,4,5 $\mu\text{g/L}$ 的待测样。

2 结果与讨论

2.1 改性前后石墨管 XRD 表征

分别对改性前后石墨管进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。由图 1 可知, 2θ 为 26.46° , 44.39° , 54.54° , 77.24° 是 C(JCPDS 卡片号为 41-1487)的特征衍射峰; 2θ 为 42.40° 是 ZrO_2 (JCPDS 卡片号为 42-1164)的特征衍射峰; 2θ 为 77.54° 是 Mo_3C_2 (JCPDS 卡片号为 42-0890)的特征衍射峰, 2θ 为 31.57° , 35.69° , 48.38° 是 WC(JCPDS 卡片号为 51-0939)的特征衍射峰。结果表明:用钼酸铵、钨酸钠改性的石墨管表面生成了相应的金属碳化物,用氧氯化锆改性后石墨管表面生成了氧化锆。由于石墨的多孔性,金属在原子化阶段极易进入石墨孔隙,造成逸散损失。经过钼、钨、锆处理的石墨管,其表面覆盖一层致密、高强度、高熔点的间充型碳化物碳化钼、碳化钨和氧化锆(碳化钼熔点 $2\ 600^\circ\text{C}$ 以上,碳化钨熔点 $2\ 870^\circ\text{C}$,氧化锆熔点 $2\ 680^\circ\text{C}$),金属原子难与石墨表面接触,降低了石墨管表面活性,可减少金属原子在石墨表面活性部位的吸附,从而提高了测定的灵敏度与精度。

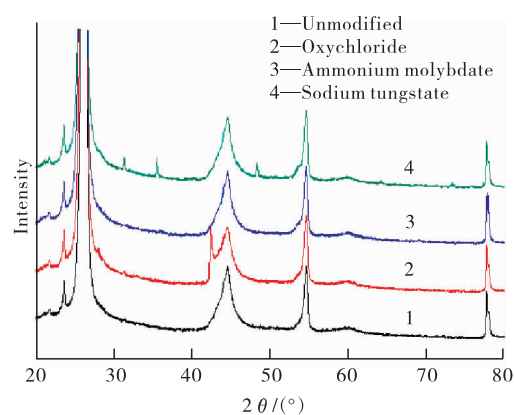


图 1 改性后石墨管与未改性石墨管的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of modified graphite tube and unmodified graphite tube

2.2 改性前后石墨管 SEM 表征

分别对改性前后石墨管进行 SEM 表征,结果如图 2 所示。

由图2可知,未改性时石墨管表面结构较为疏松,有较多孔隙;而改性后石墨管表面结构得到了不同程度的改善,可见改性后在石墨管表面生成的金属碳化物和金属氧化物,有效地覆盖了石墨管表面的孔隙,从而提高检测灵敏度,该表征结果与XRD表征一致。由图2(c)可知以钼酸铵改性后效果最好,石墨管表面金属碳化物分布更均匀,孔隙更小。

2.3 改性前后铅标准工作曲线的测定

以25 g/L草酸与10 g/L磷酸二氢铵作为复合基体改进剂,分别使用未改性、涂锆石墨管、涂钼石墨管、涂钨石墨管在其最佳工作条件下对铅标准工作曲线进行测定,结果如图3所示。未改性时Pb的标准工作曲线为 $y = 0.017\,24x + 0.006\,13$,线性相关系数 $r = 0.998\,7$;以氧氯化锆为改性剂时Pb的标准工作曲线为 $y = 0.014\,58x + 0.022\,71$,线性相关系数 $r = 0.981\,4$;以钼酸铵为改性剂时Pb的标准工作曲线为 $y = 0.016\,55x + 0.023\,47$,线性相关系数 $r = 0.999\,4$;以钨酸钠为改性剂时Pb的标准工作曲线为 $y = 0.021\,51x + 0.029\,37$,线性相关系数 $r = 0.994\,7$,改性后石墨管对铅含量测定的响应值均有不同程度的提高,其中以钼酸铵改性提高最大,钨酸钠次之。检测结果与SEM表征结果一致。

2.4 加标回收率及精密度

由表1可知,石墨管经改性后对铅测定结果的精密度均有不同程度的提高,其中用钼酸铵处理过的石墨管对检测精密度的提高程度最大。未改性时相对标准偏差 $\leq 3.68\%$,加标回收率为 $97.0\% \sim 107.2\%$;氧氯化锆改性后相对标准偏差 $\leq 3.21\%$,加标回收率为 $98.7\% \sim 110.6\%$;钼酸铵改性后相对标准偏差 $\leq 2.20\%$,加标回收率为 $99.3\% \sim 106.4\%$;钨酸钠改性后相对标准偏差 $\leq 3.38\%$,加标回收率为 $98.5\% \sim 106.8\%$ 。以钼酸铵改性后石墨管的分析性能最好。而吴媛娜等^[10]使用了磷酸二氢胺作基体改进剂,钼涂层石墨管原子吸收光谱法测定水中的微量铅,方法的检出限为 $0.21\, \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率为 $96.5\% \sim 102.2\%$,相对标准偏差 $\leq 4.2\%$,本文所使用的方法优于文献[11]方法。

这主要是因为石墨的多孔性,金属在原子化阶段极易进入石墨孔隙,造成逸散损失。采用氧氯化锆、钼酸铵、钨酸钠对石墨管进行改性后,石墨管表面形成了高强度、高熔点的碳化钼、碳化钨和氧化锆,填充了石墨管的微细孔隙,使表面孔隙减少,原子蒸汽通过管壁的扩散损失和分析物渗入孔内的量减少,待测元素形成碳化物的倾向亦随之减少,减少或消除了记忆效应,从而提高了测定的灵敏度与精度。

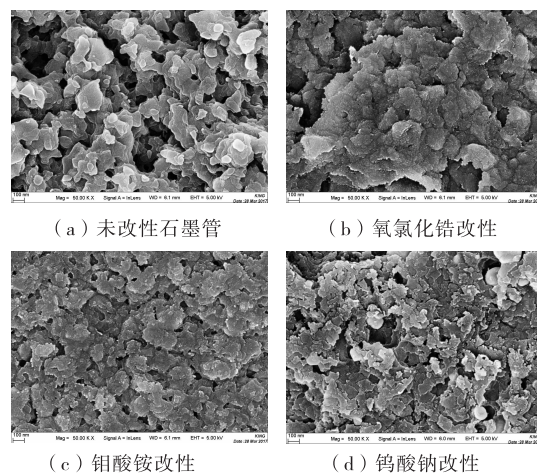


图2 改性前后石墨管的SEM表征

Fig.2 Characterization of modified graphite tube and unmodified graphite tube by SEM

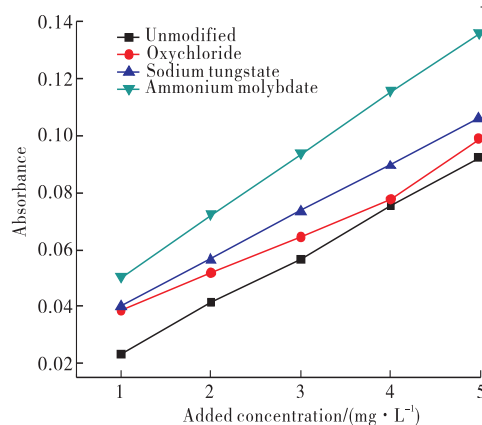


图3 Pb的标准工作曲线

Fig.3 The standard working curve of Pb

表 1 加标回收率实验及精密度($n=5$)Table 1 Determination of recovery rate of Pb and precision test($n=5$)

石墨管	加标量/($\mu\text{g/L}$)	回收量/($\mu\text{g/L}$)	加标回收率/%	RSD/%
未改性	1.5	1.608	107.2	3.68
	2.5	2.425	97.0	1.49
	5.0	5.155	103.1	0.87
	7.5	7.733	103.1	3.21
氧氯化锆改性	1.5	1.66	110.6	2.82
	2.5	2.62	104.8	1.23
	5.0	5.39	107.9	3.19
	7.5	7.40	98.7	3.21
钼酸铵改性	1.5	1.504	100.2	2.11
	2.5	2.48	99.3	2.18
	5.0	5.32	106.4	2.20
	7.5	7.55	100.7	1.15
钨酸钠改性	1.5	1.48	98.5	1.22
	2.5	2.54	101.6	2.92
	5.0	5.34	106.8	2.82
	7.5	7.42	98.9	3.38

3 结 论

采用氧氯化锆、钼酸铵、钨酸钠对石墨管进行改性后,石墨管表面形成了高强度、高熔点的碳化钼、碳化钨和氧化锆,提高了检测灵敏度和精密度,其中以钼酸铵改性后效果最好。该改性方法简单、易操作,为后续痕量金属离子的检测研究工作奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1]彭瑞兴. 锆涂覆石墨管-无火焰原子吸收测定环境水样中微量银[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 28-29.
- [2]韩华云, 吴江峰, 胥亚云, 等. 苯芴酮络合-MIBK 萃取-涂钨石墨管电热原子吸收法测定食品中痕量锡[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 579-583.
- [3]张国清. 石墨管连续涂覆结合基体改进测定地表水中的铅[J]. 中国环境监测, 2005, 21(6): 25-27.
- [4]MAIA S M, POZEBON D, CURTIUS A J. Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(18): 330-337.
- [5]ACAR O. Molybdenum, Mo-Ir and Mo-Ru coatings as permanent chemical modifiers for the determination of cadmium and lead in sediments and soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 542(2): 280-286.
- [6]龚文杰, 马建明, 邹晨阳. 涂钼石墨管-原子吸收法测定饮用水中微量钡[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(8): 1538.
- [7]张岩, 吕品, 李挥, 等. 涂钼石墨管-石墨炉原子吸收法测定食品中铝含量[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 498-500.
- [8]仲立新, 张颖. 石墨炉原子吸收法直接测定尿中镉[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 12(17): 2231-2232.
- [9]杨小丽, 汤志勇. 石墨炉原子吸收光谱分析中石墨管改性技术的应用[J]. 现代仪器, 2009, 15(1): 11-14.
- [10]吴媛娜, 葛菊, 李咏梅, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中的微量铅[J]. 鞍山师范学院学报, 2005, 7(2): 54-55.
- [11]秦樊鑫. 黄原脂棉分离-石墨炉原子吸收光谱法测定咸味食品中 Pb^{2+} [J]. 分析科学学报, 2016, 32(5): 725-728.

(责任编辑:殷丽莉,谭晓荷)