

# 新型 FIA 光度法测定铝合金中的铜

赵珍义 于吉 李鲲

(辽宁大学化学学院,沈阳 110036)

**摘要** 研制出了一种新的流动比色装置(FIA),不需要增加任何辅助设备,一次进样同时可连续获得两峰一谷3个吸光度值,均可以用于定量分析。利用吸光度加和技术,使分析装置的灵敏度得到大幅度的提高。对其理论和实验技术进行了研究和尝试,并用于铝合金中铜的测定,实验结果令人满意。

**关键词** 流动注射分析 灵敏度 分光光度法 铝合金中微量铜

流动注射分析(FIA)摆脱了溶液化学分析中平衡理论束缚,实现了湿化学分析的自动化。该法近年来发展迅速,应用日趋广泛<sup>[1-3]</sup>,而对于这项分析技术灵敏度的研究工作却甚少。

笔者利用 FIA 技术建立了一种新的测试方法,可同时获得多个分析信息,利用差示或加和技术可以建立多种定量分析方法,并用于铝合金中铜含量的测定,灵敏度提高 2.7 倍,进样速度为 170 样/h。

## 1 基本原理

吸收光谱分析,一般测量入射光和透过光的相对值或者取相对值的对数,平行光入射到两个具有圆形通道光程各为 10 mm 流通池上,若用  $I_0$  表示入射样光强度,用  $I_t$  表示透过光强度束,图 1 为新型流动比色装置。

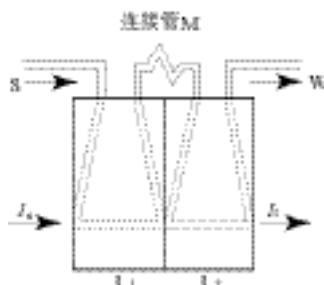


图 1 新型流动比色装置

吸光度  $A$  由式(1)表示:

$$\begin{aligned} A &= \lg \frac{I_0}{I_t} = \frac{1}{2} \varepsilon c L = \frac{1}{2} \varepsilon c (L_1 + L_2) \\ &= \varepsilon c L_n \end{aligned} \quad (1)$$

式中: $\varepsilon$ —摩尔吸光系数;

$c$ —样品浓度;

$L$ —组合流动池总厚度,  $L = L_1 + L_2$ ;

$L_n$ —单个流池的厚度,  $L_n = \frac{L_1 + L_2}{2}$ 。

入射光衰减符合比耳定律。当样品注入管路中时成“塞状”,在载流和试剂作用下,由于纵向和径

向的扩散,物理和化学反应的结果,样品经过管路中不同纵向位置,其浓度也会不同(图 2 上)。当样品分别通过由两个流通池组合而成的比色装置时,便产生两条吸收曲线(图 2 中)。可见吸收峰(a)变为吸收峰(b)时要通过等吸收点(I),即重叠部分。而实际测量得到的响应曲线应为图 2 下所示,吸收谷是等吸收点 I 吸收光谱加和的结果。一次进样同时得到的两峰一谷 3 个吸光度值( $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$ )均可用于定量分析。

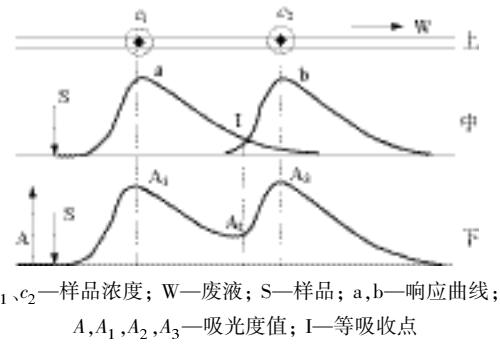


图 2 原理示意图

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器与试剂

光栅分光光度计:722 型,上海第三分析仪器厂;

通用流动注射分析仪:FIA-T1 型,东北电力学院仪器仪表厂;

组合式流动比色装置:自制并获国家专利<sup>[4]</sup>;

旋转式采样阀:沈阳市电影反光镜厂;

台式记录仪:XWC-100 型,上海自动化仪表三厂;

铜标准储备液:1 000 μg/mL。将 3.928 g 烘干至恒重的 CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 溶解于含 1 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的溶液中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻

度;

*N,N*-二(2-羧基-5-磺酸基苯)-*c*-氨基甲肟(DSPCE)溶液:称取0.7 g DSPCE于小烧杯中,加20 mL乙醇溶解后转入250 mL容量瓶中,以10%乙醇溶液稀释至刻度;

缓冲溶液:pH 4.8。溶解29 g无水乙酸钠于900 mL水中,加3 mL冰乙酸,加水到1000 mL;

实验所用试剂均为分析纯;

实验用水为二次蒸馏水。

## 2.2 实验装置

经条件实验,选用流动注射分析装置的流路分布如图3所示。蠕动泵的三个通道分别泵取载流(缓冲溶液)和试剂,另一个通道通过进样阀抽取并注入样品,在管路三通管T处混合,经由反应管盘显色后再进入检测器,测得其相应信号。

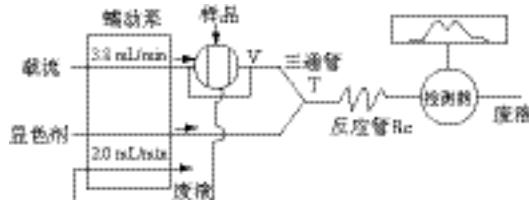


图3 流动比色实验装置

## 3 结果与讨论

### 3.1 测光种类的选择

两流通池组合比色装置的排列数即测光种类为 $P_2^2 = 2$ ,因为它们都为等光程( $L_n = L_1 = L_2 = 10$  mm),所以响应信号不因测光种类不同而受影响。但两池连接管M的长短却直接影响吸收值的大小和分析速度。

### 3.2 连接管M的长度

与双流动池相连的M管长对3.5 μg/mL铜的吸光度影响表明,其长短对 $A_1$ 值没有任何关系,但对 $A_2$ 和 $A_3$ 随M管长的增加而变小,第二个峰形亦加宽,分析速度明显变慢。这是因为样品经过这段管路扩散结果所致。实验选用了M管长为13 cm。

### 3.3 缓冲溶液pH值和DSPCE浓度的选择

实验中缓冲溶液pH值对共存离子的干扰和显色反应的灵敏度影响很大。 $\text{NaAc}-\text{HAc}$ 缓冲溶液的pH值在4.5~6.5时,吸光度值基本恒定,故选择pH 4.8;试剂浓度过低测量范围小,浓度过高影响吸光度的测定,因此实验用0.03% DSPCE溶液较为适宜。

### 3.4 反应管盘长度和进样体积的影响

为有较高的进样频率控制总溶液的流速为6.0

mL/min,缓冲溶液和试剂的流速比为2:1,进样体积为150 μL,选用内径0.7 mm的反应管的长度为180 cm,平均留存时间为40 s时灵敏度最高。

### 3.5 工作曲线和精密度

取0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL的铜标准溶液,分别于50 mL容量瓶中,稀释至刻度。以吸光度A、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 对浓度c绘制工作曲线,均获得良好的线性关系,线性方程列于表1。对6.0 μg/mL铜标准溶液连续测定13次,相对标准偏差为0.9%。浓度为0.5~20 μg/mL时与吸光度呈良好的线性关系,相关系数为0.9994~0.9998。

表1 线性回归方程( $n=5$ )

读值位置	线性方程	相关系数
$A_1$	$A_1 = 35.42 c + 0.018$	0.9998
$A_2$	$A_2 = 29.68 c + 0.021$	0.9994
$A_3$	$A_3 = 32.08 c + 0.014$	0.9997
A	$A = 95.37 c + 0.019$	0.9996

### 3.6 样品分析

称取0.5 g铝合金样品,用 $\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{HClO}_4$ 法消解<sup>[5]</sup>后稀释到50 mL。取铝合金样品溶液适量,测定吸光度,并计算出铜的含量。该法与普通光谱法的测定结果列于表2中。由表2可知,两种方法分析结果吻合良好。

表2 铝合金样品中铜的分析结果 %

样品	标准含量	本方法				普通光度法
		单次测量值	平均值			
72-Cu-01	0.430	0.46	0.44	0.47	0.46	0.44
合金1	0.410	4.26	4.28	4.26	4.27	4.30
合金2	6.52	6.58	6.65	6.60	6.64	6.54
合金3	3.64	3.61	3.63	3.59	3.65	3.60

### 3.7 分析性能对照

该方法和普通FIA法的分析性能对照见表3。实验结果表明,该方法具有良好的分析性能,采用加和技术使分析的灵敏度提高2.7倍,是一种行之有效的分析手段,其它性能诸如分析速度、线性范围、耗样量等与普通FIA法相比基本一致。

表3 分析性能比较

项目	本方法	FIA法
灵敏度 <sup>1)</sup>	270	100
线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.5~20	0.5~20
分析速度/次· $\text{h}^{-1}$	170	170
相对标准偏差/%	0.9	0.7
进样体积/ $\mu\text{L}$	80	80
读值位置	峰,谷,峰	峰

注1):以普通法为100而进行比较。

## 4 结论

(1)新型FIA光度法得到的信息量丰富,一次

进样可同时获两峰一谷( $A_1$ , $A_2$ 和 $A_3$ ),均可用于定量分析。与普通流动注射分析法一样,该法具有简便易行,快速准确的特点,分析速度高达170次/h,相对标准偏差小于1%。

(2)该实验为流动注射分析的发展及灵敏度的提高进行了一些新的尝试。根据加和技术差示技术原理,可以开展更多的研究工作并有着良好的应用前景。

#### 参 考 文 献

[1] Huang X J, Fang Z L. Chemiluminescence detection in capillary

- [2] electrophoresis [J]. Anal Chim Acta, 2000, 414(2):1-4.
- [3] Hlabangana L, Saurina J, Santigo H C. Flow - Injection differential spectrophotometric pH selectivity system for the determination of cyclamite contaminants [J]. Microchimica Acta, 2005, 150: 115 - 119.
- [4] 赵珍义, 韩光喜, 赵晔, 等. FIA 微分光度法测定合金钢中钒的含量 [J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 656 - 659.
- [5] 赵珍义. 多孔流动注射比色皿:中国, 912110726[P]. 1992 - 05 - 20.
- [6] 郑礼胜, 王士龙, 尚军宏. 硫化米蚩铜分光光度法测定铝合金中微量铜. 合金分析, 1997, 17(1): 40 - 44.

## DETERMINATION OF COPPER IN ALUMINIUM ALLOY BY SPECTROPHOTOMETRIC FLOW INJECTION ANALYSIS

Zhao Zhenyi, Yu Ji, Li Kun

(Department of Chemistry Liaoning University, Shenyang 110036, China)

**ABSTRACT** The new FIA device was studied. By using the device, two peaks and a valley were obtained without other supplementary device. The detection sensitivity was improved highly with absorbency addition technology. The determination result of the copper in aluminum alloy by this device was satisfactory.

**KEYWORDS** flow injection analysis, sensitivity, spectrophotometry, trace copper in aluminum alloy

#### 美成功研发出微型核磁共振传感器

美国国家标准与技术研究院研发出一种超灵敏微型核磁共振传感器,该传感器可以对非常微小的样本做出反应,这项技术将核磁共振的探测灵敏度提升到一个新的台阶,将在化学分析中具有广泛的应用前景。

核磁共振(NMR)技术能在不损伤细胞的前提下,直接研究溶液和活细胞中相对分子质量较小(2万道尔顿以下)的蛋白质、核酸以及其它分子的结构,其优势之处在于以非入侵性方式探测液体和固体的微观构造和相互作用,但以往核磁共振技术有一个很大的缺陷:其内在的灵敏性较差,使其不适合探测非常小的样本。新技术却能使核磁共振检测以非常高的灵敏度进行。科学家将微型传感器与微流体通道并列置于一个硅芯片之上,由于水分子中的氢原子可以产生核磁共振现象,当自来水经时,该特制的核磁共振芯片就能检测到磁信号。体积与精度的优势使之可能发现邻近微通道里原子小样本发出的弱磁场共振信号。专家表示,核磁共振检测最有效之时,正是当传感器与样本的尺寸、位置都接近那一刻。因此新型传感器对众多化学品筛选的效率非常高,有助于新药的快速产生;生物医学成像领域也已证实了该技术的实用性。而以此为基础开发的“远程核磁共振”技术,能够探测如生物组织、多孔岩石等软材料内部少量的液体气体流动,扩大了其在工业加工和石油勘探领域的应用。

(林)

#### 德国将研制微型无线传感器

在欧洲第一届“无线传感器网络论坛”上,与会者将主要讨论一种新型无线传感器网络系统的研制和使用问题。

这种新型传感器只有豌豆大小,可用于操纵机器人、监护病人、以及找寻事故中的死伤者。这种传感器网络系统是欧盟近年来的一项重要科研项目,由欧洲的几个著名科研机构如柏林工业大学、弗朗霍夫研究所以及费迪南-布劳恩研究所共同研制。

绝大多数的测量和操控任务都是通过普通型传感器完成的。然而,这种传感器须用电缆与中央指挥系统相连接,因此造价极高,而且在操作上很不方便。而这种新研制出来的微型无线传感器正好克服了上述缺点,能够通过无线联络监控工厂设备、收集数据,并可在环保和卫生健康领域大显身手。

这种微型无线传感器可以做成多种形式,其中最常见的腕式传感器。它可以随时监控病人的身体状况,并在必要的时候发出警报。此外,由多个传感器连接而成的传感器网络,能够快速准确地找到事故中死伤者的位置,从而使救援工作大为简化。

(林)

#### 浙大建成二恶英实验室

浙江大学新建成了二恶英实验室。据悉,该实验室是目前国内能源研究领域中唯一有能力进行全面二恶英研究的测试分析的实验室,也是目前国内面积最大、功能最全、设计最合理、仪器配置水平最高的具有国际水准超痕量二恶英分析实验室。该实验室的建成,提供了一个集能源、环保、化工及分析测试等多学科知识、技术交叉的多功能学术交流平台。这也是目前中国大陆地区唯一一家被联合国环境保护署(UNEP)列入其全球持久性有机污染物实验室目录的二恶英实验室。

(仪器信息网)