

# ICP - AES 法检测工业用精对苯二甲酸中金属元素

俞雄飞 叶海雷 林振兴 金献忠 朱丽辉 郑琳

(宁波出入境检验检疫局, 宁波 315012)

王巧英

(宁波鄞州质量技术监督局, 宁波 315100)

**摘要** 研究用 ICP - AES 法同时测定工业用精对苯二甲酸中铬、钴、铁、锰、钼、镍、钛等金属元素。通过实验确定了入射功率、冷却气流量、辅助气流量、雾化压力等实验条件。该方法的检出限为  $0.0013 \sim 0.0148 \text{ mg/L}$ , 测定结果的相对标准偏差为  $0.16\% \sim 0.30\% (n=11)$ , 加标回收率为  $90.6\% \sim 96.2\%$ 。该方法对试样的测定结果与原子吸收分光光度法及二安替比林甲烷分光光度法的检测结果基本一致。

**关键词** ICP - AES 精对苯二甲酸 金属 检测

精对苯二甲酸主要用于生产聚酯切片、长短涤纶纤维、化工产品的原料等<sup>[1]</sup>。精对苯二甲酸中重金属的存在对其品质有很大的影响, 因此其行业标准对优等品精对苯二甲酸的质量指标中总重金属含量有严格的规定, 标准 SH/T 1612. 1 - 2005<sup>[2]</sup> 中规定总重金属含量(铬、钴、铁、锰、钼、镍、钛)小于  $2.0 \text{ mg/kg}$ , 铁小于  $0.2 \text{ mg/kg}$ 。标准 SH/T 1612. 3 - 1995<sup>[3]</sup> 采用原子吸收光谱法(AAS)进行铬、钴、铁、锰、钼、镍等重金属的检测, 因 AAS 法单一元素分析不能满足期货快速入库的要求, 而且 AAS 法进行钼检测时, 使用的燃烧气为笑气( $\text{N}_2\text{O}$ ), 实验要求比较高, 且比较危险。标准 SH/T 1612. 5 - 1995<sup>[4]</sup> 采用二安替比林甲烷紫外分光光度法进行钛的检测, 方法繁琐, 耗时长。

进行精对苯二甲酸中铬、钴、铁、锰、钼、镍、钛的检测, 要结合原子吸收光谱法和紫外分光光度法才能完成, 投入的人力物力大, 实验结果的不确定因素也相应增加。因此选择一种简单快速的检测方法, 对于满足期货快速入库, 提高实验效率, 以符合合同的检测周期均具有重要意义。电感耦合等离子体光源激发温度高, 谱线比较丰富, 可选择的谱线多, 且可进行多元素分析。采用 ICP - AES 法测定精对苯二甲酸中重金属含量未见报道。笔者应用 ICP - AES 法进行精对苯二甲酸中重金属含量的检测研究, 结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪: Prodigy 全谱直读型, 中阶梯光栅, 波长范围  $170 \sim 1099 \text{ nm}$ , CID 电荷注入检测器, 美国利曼 - 律伯斯公司;

可调式电炉或电热板:  $0 \sim 1500 \text{ W}$ ;

高温炉: 能保持温度在  $(650 \pm 25)^\circ\text{C}$ ;

铂金坩埚: 直径  $5 \text{ cm}$ , 高  $5 \text{ cm}$ ;

硝酸溶液(1+1): 用优级纯硝酸配制;

铬、钴、铁、锰、钼、镍、钛标准溶液: 浓度均为  $1.0 \text{ mg/mL}$ ;

实验用水为二次蒸馏水经离子交换后的去离子水。

### 1.2 仪器工作条件

入射功率:  $1.10 \text{ kW}$ ; 发射功率: 小于  $5 \text{ W}$ ; 工作频率:  $40.68 \text{ MHz}$ ; 观察高度:  $10 \text{ mm}$ ; 冷却气流量:  $18 \text{ L/min}$ ; 辅助气流量:  $0 \text{ L/min}$ ; 雾化气压力:  $2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; 蠕动泵进样; 样品提升速率:  $1.1 \text{ mL/min}$ ; 积分时间:  $45 \text{ s}$ , 积分次数 1 次。

### 1.3 实验方法

#### (1) 试样溶液的制备

称取  $50 \text{ g}$  精对苯二甲酸试样(精确至  $0.01 \text{ g}$ )于铂金坩埚中。在通风橱中将铂金坩埚置于可调式电炉上加热, 待样品冒烟即以点火枪点燃试样, 使试样慢慢燃烧炭化。待试样燃烧停止后把铂金坩埚放入  $650^\circ\text{C}$  的高温炉中灰化, 直至残炭消失。取出铂金坩埚, 冷却后沿铂金坩埚内壁四周滴入  $5 \text{ mL}$  硝酸溶液, 把坩埚置于可调电炉上缓缓加热, 使液体处于亚沸或微沸状态下挥发, 加热过程中摇动坩埚 2~3 次, 至溶液恰好蒸干。再沿坩埚内壁加入  $1 \text{ mL}$  硝酸溶液, 用少量水冲洗内壁, 再置于可调电炉上加热片刻, 轻轻摇动坩埚数次, 然后取下坩埚冷却, 将溶液转移至  $50 \text{ mL}$  容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摆匀, 得试样溶液。同时制备一试剂空白溶液。

## (2) 标准工作曲线绘制

分别移取 1.0 mg/mL 的铬、钴、铁、锰、钼、镍、钛标准溶液稀释 10 倍配成 0.1 mg/mL 的标准工作溶液。在 6 只 100 mL 容量瓶中依次加入 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 各种金属的 0.1 mg/mL 标准工作溶液,以水稀释至刻度,摇匀。该系列溶液各金属元素的浓度均为 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mg/L。设定仪器工作条件,待仪器稳定后,测定标准溶液、试样溶液和试剂空白溶液中各元素的吸光值。根据各标准溶液的吸光值绘制工作曲线,从工作曲线上查出试样溶液和试剂空白溶液中各元素的浓度。

## 1.4 样品中各金属元素含量计算

精对苯二甲酸样品中各金属元素的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times 50}{m} \quad (1)$$

式中:  
X——金属元素的含量;

c——试样溶液中各金属元素的浓度, mg/L;

$c_0$ ——试剂空白溶液中各金属元素的浓度,  
mg/L;

50——容量瓶体积, mL;

m——精对苯二甲酸试样的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法

采用消化法处理样品,根据样品的取样量(以 0.5 g 计)和稀释倍数(以 250 mL 计)以及各待测元素的检出限范围(0.0049 ~ 0.0148 mg/L),计算得到样品中各待测元素的检出限为 2.4 ~ 7.4 mg/kg,高于行业标准<sup>[2]</sup>中检测方法的检出限(0.2 mg/kg),达不到检测的要求。采用灰化法处理样品,其优点是取样量大,可以很大程度消除取样的不均匀性,同时相当于对样品进行了浓缩处理,提高了样品中待测元素浓度,有利于检测,本方法的样品取样量为 50 g,灰化后试样的定容体积为 50 mL,方法的检出限为 0.0013 ~ 0.0148 mg/kg,远远低于行业标准<sup>[2]</sup>中检测方法的检出限(0.2 mg/kg),因此本实验采用灰化法进行样品前处理。

### 2.2 分析谱线

样品的基体为有机物,灰化后剩下少量的灰分,干扰元素极少,情况比较单一。将待测元素和空白溶液扫描得到的谱线和背景进行强度比较,选择合适的分析谱线,设置合适的背景校正位置。根据试

验情况综合考虑,选择强度大、峰型好的谱线作为分析谱线,表 1 为选择的各检测元素的分析谱线。

表 1 铬、锰、钼、铁、钴、镍、钛的分析谱线

元素	分析谱线 $\lambda/\text{nm}$		
Cr	205.552 <sup>1)</sup>	267.716	206.149
Mn	293.306 <sup>1)</sup>	259.372	257.610
Mo	202.030 <sup>1)</sup>	277.540	281.621
Fe	239.563 <sup>1)</sup>	240.489	259.940
Co	228.615 <sup>1)</sup>	236.379	
Ni	231.604 <sup>1)</sup>	232.003	221.648
Ti	334.941 <sup>1)</sup>	337.280	336.122

注:1)最佳分析谱线。

### 2.3 仪器工作参数的选择

#### 2.3.1 入射功率

其它参数固定不变,在 0.50 ~ 1.65 kW 范围内改变入射功率,进行检测,试验结果显示,大多数元素的谱线强度随着入射功率的增加而增加,但入射功率增加到一定程度信噪比有下降趋势。入射功率太低,影响待检测元素的激发;入射功率太高,能量消耗过高,容易烧毁炬管。实验结果显示 1.10 kW 的入射功率大小适宜。

#### 2.3.2 冷却气流量

试验结果表明,冷却气流量小于 14 L/min,火焰不稳定,而且容易烧毁炬管;冷却气流量大于 20 L/min,火焰不稳定,而且容易熄火。本实验选择冷却气流量为 18 L/min。

#### 2.3.3 辅助气流量

氩气为辅助气,对本实验检测的元素辅助气对其谱线没有实质性的影响,但是辅助气流量的慢慢增大,各待检测元素的谱线强度有下降的趋势。本实验选择氩辅助气的气流量为 0 L/min,即未采用辅助气。

#### 2.3.4 雾化气压力

试验结果显示,大多数元素的谱线强度随雾化气压力增加而增加,但雾化气压力增到一定程度信噪比有下降趋势。雾化气压力太低,影响待检测元素的灵敏度;雾化气压力太高,影响雾化效果。本实验选择了  $2.20 \times 10^5 \text{ Pa}$  的雾化气压力。

### 2.4 方法的检出限和精密度

以空白溶液测定 11 次的标准偏差的 3 倍所对应的浓度作为检出限;对同一样品测定 11 次得到方法的精密度,试验结果列于表 2。从表 2 可知,本方法的检出限低,精密度好,能满足检测要求。

### 2.5 回收试验

在精对苯二甲酸样品中分别加入各元素标准溶

表 2 方法的检出限和精密度结果( $n=11$ )

元素	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	元素	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%
Cr	0.0049	0.20	Co	0.0027	0.28
Mn	0.0067	0.26	Ni	0.0086	0.30
Mo	0.0148	0.18	Ti	0.0013	0.16
Fe	0.0039	0.22			

液,按 1.3.1 进行样品前处理,进行加标回收测定,结果列于表 3。从表 3 可知,本方法的加标回收率为 90.6% ~ 96.2%,测量准确度较高。

表 3 方法回收率

元素	本底值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	标准加入量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测得总量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%
Cr	0.0059	0.40	0.3746	92.3
Mn	0.1436	0.40	0.5099	93.8
Mo	<0.0001	0.40	0.3716	92.9
Fe	0.2108	0.40	0.5876	96.2
Co	0.0917	0.40	0.4509	91.7
Ni	0.1271	0.40	0.4981	94.5
Ti	<0.0001	0.40	0.3624	90.6

## 2.6 比对试验

取精对苯二甲酸样品进行平行样处理,得到两份试样,分别标识为 A 和 B,用 ICP - AES 法与原子吸收分光光度法(AAS 法)及二安替比林甲烷分光

光度法(UV 法)对 A、B 进行检测,测定结果列于表 4。

表 4 比对试验结果 mg/kg

元素	ICP - AES 法		AAS 法		UV 法	
	A	B	A	B	A	B
Cr	0.06	0.08	0.06	0.08		
Mn	0.11	0.14	0.12	0.15		
Mo	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
Fe	0.14	0.17	0.14	0.17		
Co	0.07	0.08	0.06	0.07		
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
Ti	<0.01	<0.01			<0.01	<0.01

从表 4 结果可知, ICP - AES 法与 AAS 法和 UV 法的检测结果基本一致,说明完全可以用 ICP - AES 法代替 AAS 法和 UV 法进行精对苯二甲酸样品中铬、钴、铁、锰、钼、镍、钛等元素的测定。

## 参考文献

- [1] 化工产品总集编委会. 化工产品总集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997.
- [2] SH/T 1612.1 - 2005 工业用精对苯二甲酸[S].
- [3] SH/T 1612.3 - 1995 工业用精对苯二甲酸中金属含量的检测 - 原子吸收分光光度法[S].
- [4] SH/T 1612.5 - 1995 工业用精对苯二甲酸中钛含量的测定 - 二安替比林甲烷分光光度法[S].

## DETERMINATION OF THE METAL CONTENT IN PURIFIED TEREPHTHALIC ACID FOR INDUSTRIAL USE BY INDUCTIVELY PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

Yu Xiongfei, Ye Hailei, Lin Zhenxin, Jin Xianzhong, Zhu Lihui, Zheng Lin

(Ningbo Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Wang Qiaoying

(Yingzhou Bureau Quality and Technical Supervision, Ningbo 315100, China)

**ABSTRACT** ICP - AES was applied to the determination of chromium, cobalt, iron, manganese, molybdenum, nickel and titanium simultaneously in purified terephthalic acid. The experiment conditions such as applied power, cooling gas flow - rate, assistant gas flow - rate and atomizing pressure were confirmed. Limits of detection for these elements were in the range of 0.0013 ~ 0.0148 mg/L. The relative standard deviation was 0.16% ~ 0.30% ( $n=11$ ). The standard addition recoveries were in the range of 90.6% ~ 96.2%. The sample results detected by ICP - AES were consistent with those detected by atomic absorption spectrometry and dianthipyrimethane spectrometry.

**KEYWORDS** ICP - AES, purified terephthalic acid, metal, determination

## 世界最权威平台比拼食品检测水平我国位列国际前三

在不久前举行的英国弗帕斯(FAPAS)分析实验室能力验证测试比对中,国家食品质量安全监督检验中心名列比对大赛前三强。以“砷,-0.5;镉,-0.9;铅,-0.7;铜,-0.1”的精度证明了该中心的检测实力。弗帕斯食品分析能力评价体系(Food Analysis Performance Assessment Scheme 简称:FAPAS)是1990年由英国农业部和卫生部创办并负责管理的非赢利性官方组织。该组织的能力验证计划是全球食品领域最大的、最全面的分析化学水平测试计划,也是国际上

食品分析领域最具权威性的评价体系。

国家食品质量安全监督检验中心的前身是北京市海淀区产品质量监督检验所。几年间投资购置了价值4000余万元的先进仪器设备,仅无机检测实验室就先后购置了原子吸收光谱仪、离子色谱仪、等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪等价值800多万元的检测设备。高素质的技术人才队伍、丰富的检测经验、先进的仪器设备,使中心的检测水平和科研能力日益提高。  
(仪器信息网)