

## 原子吸收光谱法之

### 任务 4 标准加入法测定水中微量铜

#### 教学任务

- 标准加入法溶液配制
- 标准加入法定量操作
- 仪器工作软件的使用，条件设置，测量操作

#### 教学方法

- 实验验证、学生总结等

#### 教学学时

每 20 人为学习组，每 4 人一组，需 4 学时

#### 教学设计

复习上次课内容，实例引导

↓  
问题提出

↓  
讨论解决

↓  
引出原子吸收标准加入法

↓  
讲解实验方法，给出实验条件，演示仪器操作

↓  
学生实验

↓  
实验结果处理

↓  
总结实验结果（实验中出现的问題，解决方法，影响测量准确度的因素）

↓  
理论提升

↓  
问题思考

## 复习

- 原子吸收分光光度计的操作：接通电源—打开电脑—安装空心阴极灯—开主机—打开操作软件—初始化—寻峰—设置实验条件—检查排水安全联锁装置—开空气压缩机—开乙炔钢瓶—调节气体压力—点火—样品测定—数据保存—测定完毕—关闭乙炔钢瓶—火焰熄灭后关空气压缩机—关排风—退出工作软件—关闭主机电源—关闭电脑—填写仪器使用记录。
- 原子吸收测定条件的设定：分析线（波长）；光谱带宽；灯电流；乙炔流量；燃烧器高度。
- 试样的制备：将待测元素转变成溶液状态。
- 标准溶液的配制：采用高纯金属（光谱纯）或其盐类（基准试剂）经酸或水溶解后制备成一定浓度的标准贮备液。使用时采用逐步稀释的方法得到所需浓度的标准溶液。
- 工作曲线法定量的特点、注意事项：特点—简单快速，适合大批量样品的测定。注意事项—  
①标准溶液与试液的基体要相似，以消除基体效应。标准溶液浓度范围应将试液中待测元素的浓度包括在内。浓度范围大小应以获得合适的吸光度读数为准。②在测量过程中要吸喷去离子水或空白溶液来校正零点漂移。③由于燃气和助燃气流量变化会引起工作曲线斜率变化，因此每次分析都应重新绘制工作曲线。

## 两则新闻

- 新闻 1、2006.5 东南商报记者端午节前在一家大型超市购买了第三批散装粽子：一个批次的粽叶呈暗黄色，另两个批次的粽叶呈翠绿色。记者将粽子送到当地食品安全监管中心检测。检测结果表明。在呈暗黄色的一批次粽叶中，检测出铜含量 3.98mg/kg，而翠绿色的粽叶中，一个标有江北“一定旺”鲜肉粽的粽叶铜含量为 327mg/kg，是暗黄色粽叶铜含量的 82 倍，根据国家标准，蔬菜、水果等粮食类食品中，铜的含量应小于或等于 10mg/kg。翠绿色的粽叶铜含量严重超标。据查由于粽叶用工业硫酸铜或工业氯化铜浸泡过。
- 新闻 2、四川在线—华西都市报：胡先生逛夜市时，花一元钱从地摊上买了一个陶瓷茶杯。杯身有清晰的蓝色龙纹图案。胡先生用这杯子盛牛奶喝后怪事就冒出来了：开始流蓝色的汗水。
- 胡先生立即去华西第四职业病医院做了尿样检查。结果表明：铜中毒，原因是喝牛奶的杯子内壁含有大量的铜。
- 结论：铜是人体必需的微量元素，但是过量的铜又会引起中毒，铜的检测在食品安全及环境保护中有重要的意义。

## 问题

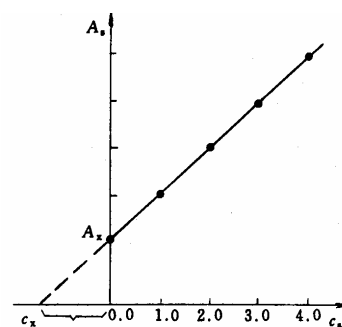
- 工作曲线法是原子吸收分析中常用的定量方法，其具有简单快速的特点，适合组成简单的大

批量样品的测定。在利用工作曲线法定量时应注意“标准溶液与试液的基体要相似，以消除基体效应”，如何做到这一点呢？

- 问题的解决：（学生讨论）
- 对于组成简单的样品这一点容易做到，但是对复杂样品很难做到，因为测定复杂样品很难确定其所有的成分，有无简单的实验方法可以消除基体干扰呢？
- 在有干扰的情况下测定水样中的微量铜，若干扰的来源已知则可以采用物理、化学方法消除干扰，若干扰的来源不明，或采用其他方法不理想时可采用标准加入法定量。

### 标准加入法定量原理：

- 标准加入法工作曲线的绘制，样品浓度测定：
- 吸取试液四份以上，第一份不加待测元素标准溶液，第二份开始，依次按比例加入不同量待测组分标准溶液，用溶剂稀释至同一的体积，以空白为参比，在相同测量条件下，分别测量各份试液的吸光度，绘出工作曲线，并将它外推至浓度轴，则在浓度轴上的截距，即为未知浓度  $c_x$ 。



标准加入法工作曲线

### 仪器

- 原子吸收分光光度计：（型号 TAS990，北京普析通用仪器公司；AA6000，上海天美仪器有限公司；AA320，上海分析仪器厂）
- 空气压缩机；
- 乙炔钢瓶；
- 铜空心阴极灯；
- 玻璃量器、容器：50mL 容量瓶 4 个 / 组；5、10mL 移液管各一支；100mL 烧杯一个
- 试剂
- 铜标准贮备液  $\rho(\text{Cu}) = 1.000\text{mg/mL}$ ：称取 1.0000 克金属铜，置于 100mL 烧杯中，加入  $\text{HNO}_3$  (1+1) 20mL，加热溶解。蒸至近干，冷却后加  $\text{HNO}_3$  (1+1) 5mL，加蒸馏水煮沸，溶解铜盐，冷却后转入 1000mL 容量瓶中，定容，摇匀。
- 铜标准工作液  $\rho(\text{Cu}) = 0.1000\text{mg/mL}$ ：吸取 25.00mL 上述铜标准贮备液，用 2+100 硝酸定容至 1L。
- 硝酸：GR
- 含铜水试样。

**实验安排**

- 每二人一组，按照教师演示完成从溶液配制到开机测量的全部过程，记录实验数据。
- 实验条件（教师幻灯演示，学生操作）
- 测量波长：324.8nm；
- 光谱带宽：0.4nm；
- 空心阴极灯电流：3mA；
- 乙炔流量：2600mL/min；
- 燃烧器高度：6mm。
- 实验方法中选择标准加入法
- 样品数量：1
- 标准输入：0.00、1.00、2.00、3.00 $\mu\text{g/mL}$
- 由学生按正常的开机顺序打开原子吸收分光光度计，安装铜空心阴极灯，设定仪器条件，点火预热 20min。

输入样品测量方法-标准加入法。输入标准加入的浓度。

**标准系列溶液配制（教师讲解学生配制）**

- 为了保证测量的准确度，标准加入法定量要求：
  - 1、相应的标准曲线应是一条通过原点的直线，待测组分的浓度应在此线性范围之内。
  - 2、第二份中加入的标准溶液的浓度与试样的浓度应当接近，以免曲线的斜率过大或过小，使测定误差较大。
  - 3、为了保证能得到较为准确的外推结果，至少应采用四个点来制作外推曲线。
- 针对本实验，你能否设计一个溶液配制方案完成试液中铜的测定？已知试样的浓度 2—3  $\mu\text{g/mL}$ ，铜的线性范围 0—5  $\mu\text{g/mL}$ 。（要求学生分组设计出满足上面要求的溶液配制方案）
- 按照表中所示配制标准加入系列溶液。（教师提出的参考方案）

容量瓶编号	1	2	3	4
加入试样体积 $V_1/\text{mL}$	25.00	25.00	25.00	25.00
加入 $\rho = 100\mu\text{g/mL}$ 铜标液的体积/mL	0.00	0.50	1.00	1.50
定容体积 / mL	50.00	50.00	50.00	50.00

注意：这里时使用（2+100）的硝酸定容，目的是避免铜的水解，使其稳定。

□ 上机测量（教师幻灯演示，学生操作）

- 演示测量过程，提出注意事项，讲解实验原始数据的记录，保存。

### 标准加入曲线的绘制、样品的测定（学生操作）

- 将加入铜标准溶液体积换算成溶液浓度增量填入下表，将测量的吸光度值也填入下表。

容量瓶编号	1	2	3	4
加入试样体积 $V_1/\text{mL}$	25.00	25.00	25.00	25.00
加入 $\rho = 100\mu\text{g/mL}$ 铜标液的体积/mL	0.00	0.50	1.00	1.50
定容体积 / mL	50.00	50.00	50.00	50.00
铜浓度的增加量 $C(\text{Cu})/\mu\text{g/mL}^{-1}$	0.00	1.00	2.00	3.00
吸光度 A	$A_x$	$A_1$	$A_2$	$A_3$

- 绘制标准加入曲线（C—A 曲线）。
- 由标准加入曲线的延长线与浓度轴的交点查得样品浓度。

### 测定结果的计算（学生总结，教师作适当提示）

- 绘制铜浓度增量—吸光度  $A_x, A_1, A_2, A_3$  工作曲线，将工作曲线外推至浓度轴，在浓度轴上的截距，即为待测液浓度  $C_x$ 。
- 水试样中铜含量

$$\rho(\text{Cu}) = C \frac{V_0}{V_1}$$

式中  $\rho(\text{Cu})$  水样中铜含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

$C$  标准加入曲线与浓度轴交点， $\mu\text{g/mL}$ ；

$V_0$  样品溶液定容体积，50mL；

$V_1$  取样量，25mL。

### 实验结果汇总

将各组试验结果（标准曲线，样品测量结果）集中后学生作简单介绍，由教师引导学生评价试验结果，选出典型的案例详细讨论。

### 举例 1



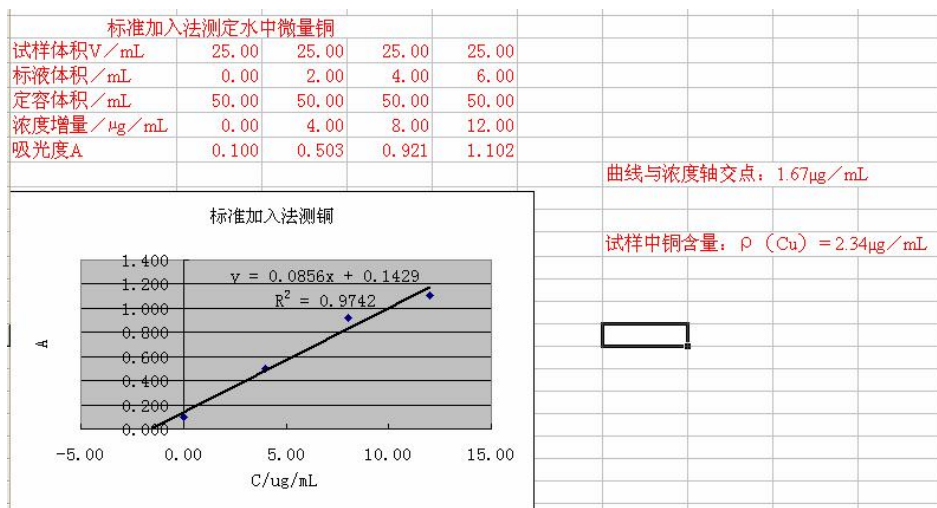
溶液配制方案正确，测量结果准确。(准确浓度 1.9 $\mu\text{g/mL}$ )

### 举例 2



标准溶液加入量太小，测量误差大。

### 举例 3



标准加入量太大，超出线性范围，曲线上部弯曲。测定准确度差。

### 总结

- 标准加入法注意事项。1、相应的标准曲线应是一条通过原点的直线，待测组分的浓度应在此线性范围之内。2、第二份中加入的标准溶液的浓度与试样的浓度应当接近，以免曲线的斜率过大或过小，使测定误差较大。3、为了保证能得到较为准确的外推结果，至少应采用四个点来制作外推曲线。
- 影响测定准确度的因素：溶液的配制；仪器条件的设置；操作的误差；周围环境的影响（如空气对流，电压的波动，机械振动等）
- 标准加入法适用条件：适用于基体复杂，存在物理干扰、电离干扰或化学干扰。特别是一些不明原因干扰的情况。
- 标准加入法的特点及使用条件：由上面标准加入法的实验原理及操作过程可以看出。与工作曲线法不同，标准加入法将样品与标准混合后测定吸光度，达到了标准与样品基体的相似，因此消除了基体干扰，这些基体干扰包括物理干扰、部分电离干扰和化学干扰。但是它不能消除背景干扰，消除背景干扰需采用背景校正技术。另外标准加入法每测定一个样品需要制作一条标准曲线，不适合大批量样品的测定。和工作曲线法比较，工作曲线法的特点是组成简单，大批量样品的测定。

### 拓展与引申（教师讲解）

- 若水样中铜的含量很高，超出了工作曲线的线性范围，这时如何利用标准加入法定量？
- 解决办法 1. 稀释样品使铜含量在线性范围之内。2. 减少标准溶液的加入量。
- 标准加入法在一定程度内消除了基体干扰，但是标准加入法不是万能的法宝，当干扰严重时标准加入法定量存在较大的误差，这时需要找出干扰原因进行消除。另外一些非线性干扰也只能采用其他方法消除。
- 思考题：标准加入法定量应注意的事项，标准加入法定量的特点？

### 设疑

原子吸收标准加入法适用于样品基体复杂，存在基体干扰的情况。原子吸收光谱法存在哪些干扰？如何消除？