热解镀层石墨管在无标准分析法 测定环境样品中镉的应用*

马怡载 朱雷 李治琨 王家贞
白键 李永泉 李炳伟 郑辉

(国家环境分析测试中心, 北京, 100012)

摘 要

本文选择了最佳实验条件和混合基体改进剂(钨+酒石酸), 使热解镀层石墨管有可能用于无标准分析法测定各种环境标准参考物质中的镉. 引入有效原子化温度(T_{eff})概念后, 在 T_{eff} 大于1600K和使用钨和酒石酸为混合基体改进剂, 用各种环境标准参考物溶液得到的实验特征量值, 接近理论特征量值.

关键词: 镉, 无标准分析法, 石墨炉原子吸收光度法.

在L'vov^[1]提出使用热解石墨平台能够克服石墨炉法直接测定的基体干扰的基础上, Slavin^[2,3]提出用稳温石墨平台技术进行无标准分析的可能性. L'vov^[4-6]从理论上计算了43种元素的积分吸收特征量($m_{0,cal}$), 并计算了其与实际测定的特征量($m_{0,exp}$)比值($m_{0,cal}/m_{0,exp}$). 1990年测得32种元素比值, 平均值为 0.85 ± 0.10 ^[6], 这为无标准分析法奠定了理论基础, 但L'vov只提供了镉在1800K时原子化温度的 $m_{0,cal}$ 值, 而在实际应用中, 原子化温度可从1000—2600K之间选择. 因此, 我们按照L'vov给出的 $m_{0,cal}$ 计算公式, 每隔100K计算出 $m_{0,cal}$ 值. 通过实验条件和基体改进剂的选择, 使各种环境标准物质样品溶液求得的 $m_{0,cal}/m_{0,exp}$ 值达到最大和较好的重现性, 探讨使用热解镀层石墨管能否用于无标准分析法测定镉. 到目前为止, L'vov和Slavin均使用石墨平台进行无标准分析, 如能使用应用广泛的热解镀层石墨管于无标准分析法测定环境样品中镉, 将是一件很有意义的工作.

实 验 部 分

1. 仪器

日立公司Z-8000型恒磁场塞曼效应原子吸收分光光度计; 北京第二光学仪器厂WFX-1G2型交流磁场塞曼效应原子吸收分光光度计.

* 国家自然科学基金资助项目.

实验均采用 Cd 波长 228.8nm, 灯电流 2.5—5mA (在噪音许可条件下尽可能小的灯电流), 狭缝 0.4nm.

原子化温度由光电测温仪测量, 原子化时停气, 氩气外气路流量 3L/min. 热解镀层石墨管 (PGT) 外径 8.08mm, 内径 5.9mm, 长 28mm (航天部北京材料工艺研究所提供).

2. 试剂

0.500mg/ml 镉标准溶液 (中国环境监测总站提供); 1mol/l HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl 均用优级纯试剂配制; 0.5mg/ml 钯, 取金属粉状钯 (光谱纯) 溶于浓硝酸中, 加数滴浓盐酸, 然后用浓氨水稀释为 0.5mg/ml; 10mg/ml 抗坏血酸和酒石酸, 用一级试剂直接溶于氨水中.

结 果 与 讨 论

1. 理论特征量的计算

L'vov 给出理论特征量公式为:

$$m_{0,\text{cal}} = 5.08 \times 10^{-13} \frac{MD\Delta\tilde{\nu}_D}{H(a,\omega)\gamma'\delta f} \times \frac{Z(T)}{g \exp(-E/KT)} \times \frac{r^2}{l^2}$$

式中, M : 元素分子量, Cd 为 112.4g/mol; D : 扩散系数 (cm^2/s); $\Delta\tilde{\nu}_D$: 谱线 Doppler 宽度 (cm^{-1}); $H(a,\omega)$: 当 $\omega=0.72$ 时, Voigt 积分 a 为 Voigt 参数; γ' : 估计谱线精细及超精细结构参数, 对 Cd 而言, $\gamma'=0.947$; δ : 估计邻近叠加线干扰的校正系数, 对 Cd 而言, $\delta=1.00$; f : 振子强度, 对 Cd 而言, $f=1.4$; $Z(T)$: 统计权重总和; g, E : 分别为低能级的统计权重和能量; r, l : 分别为石墨管内半径和长度, 本实验 $r=5.9\text{mm}$, $l=28\text{mm}$.

用上述公式计算出各原子化温度时的理论特征量 ($m'_{0,\text{cal}}$) 列于表 1.

表 1 各原子化温度计算得到的特征量 ($m_{0,\text{cal}}$) 值
Table 1 Calculated characteristic mass vales ($m_{0,\text{cal}}$) at different temperatures

原子化温度(K)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	
$m_{0,\text{cal}}$ (pg)	0.225	0.250	0.274	0.302	0.334	0.361	0.393	0.426	0.459	0.496	
原子化温度(K)	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000
$m_{0,\text{cal}}$ (pg)	0.534	0.573	0.614	0.662	0.709	0.756	0.805	0.853	0.905	0.960	1.015

2. 原子化曲线

Cd 原子化曲线如图 1 所示. 曲线分为两部分: (1) 原子化曲线上升部分. 原子化曲线中原子化的起始时间 t_s 对应起始温度 T_s ; 吸收值最大处 A_{max} 对应温度 T_{max} ; $\tau_1 = t_{\text{max}} - t_s$. (2) 原子化曲线下降部分. 从最大峰值到原子化结束时间 t_{end} 和对应温度为 T_{end} , 本文用有效原子化温度 $T_{\text{eff}} = 1/2(T_{\text{max}} + T_{\text{end}})$. 原子在石墨管中平均停留时间为 τ_2 , τ_2 的测定可用两种方法: 一种是对应 $1/e A_{\text{max}}$ 对应的时间; 另一种用 $\tau_2 = 1.609\tau_2 - 0.609\tau_2$, $0.609\tau_2$ 为对应 $0.544A_{\text{max}}$ 的时间, $1.609\tau_2$ 为对应 $0.200A_{\text{max}}$ 的时间. 根据 Vecchiotti^[7] 后一种测定方法

较精确,直接测定 τ_1 比较困难,可由峰面积(Q_A)和峰高(A_p)计算得出; $\tau_1 = 2(Q_A/A_p - \tau_2)$. 我们计算了数百个 Cd 吸收峰的 τ_1 和 τ_2 值,和理论计算值($\tau_{2,cal}$)比较,实验得到的 τ_2 值比 $\tau_{2,cal}$ 值要大得多.

3. 干扰实验

用 PGT 测定基体干扰物对 Cd (50pg) 信号的影响,当灰化温度为 393K (20s),原子化温度 2400K (6s), T_{eff} 为 2010K,升温速率 600K/s,进样量 0.01ml 时,各种酸对 Cd 信号的抑制作用如表 2 所示.从表 2 可以看出,除了酸的腐蚀外,氯化物的干扰更严重,例如 $CuCl_2$, $MgCl_2$ 和 $HClO_4$ 有显著的抑制作用,其中以 $HClO_4$ 最严重.因此,消除 $HClO_4$ 干扰是使用基体改进剂时首先要考虑的问题.

目前,广泛使用的基体改进剂为单孝全和倪哲明提出的钨盐^[8], Zhuang Zhixia et al.^[9] 提出用钨盐和柠檬酸(还原剂)的混合

基体改进剂测定 Zn 和 Cd,本文提出用钨盐和酒石酸混合基体改进剂测定 Cd. 为此,对各种基体影响大的基体,如 1mol/l $HClO_4$, 海水、土壤 GSSI 和猪肝基体进行试验,比较 0.5mg/ml 钨基体和混合改进剂(0.5mg/ml Pd+10mg/ml 酒石酸)的优劣.

图 1 Cd 原子化曲线

Fig. 1 Atomization curve for Cd

表 2 用 PGT 测定基体干扰物对 Cd 的影响

Table 2 The effect of different matrices on the Cd signals with the PGT (Cd=50pg)

干扰物	Cd 在基体中特征量 (pg)			
	m_0	m_p	$R_1^{1)}$	$R_p^{2)}$
H ₂ O	0.545	0.577	1.000	1.000
1mol/l HNO ₃	0.602	0.679	0.905	0.850
1mol/l HCl	0.571	0.596	0.954	0.968
1mol/l H ₂ SO ₄	0.555	0.628	0.982	0.919
1mol/l HClO ₄	0.876	0.963	0.622	0.596
3mg/ml Na (NaCl)	0.575	0.617	0.948	0.935
1mg/ml Na (Na ₂ SO ₄)	0.564	0.617	0.967	0.935
1mg/ml Mg (MgCl ₂)	0.732	0.872	0.745	0.662
1mg/ml Mg (MgSO ₄)	0.555	0.580	0.982	0.995
1mg/ml Al (Al(NO ₃) ₃)	0.555	0.649	0.982	0.889
1mg/ml Cu (CuCl ₂)	0.838	0.723	0.652	0.798

1) $R_1 = (m_0)_{H_2O} / (m_0)_{基体}$, m_0 为峰面积特征量;

2) $R_p = (m_p)_{H_2O} / (m_p)_{基体}$, m_p 为峰高特征量;

4. 灰化温度和原子化温度对 Cd 原子化效率的影响

Frech^[10] 讨论了原子化效率与原子化温度的相关性, 理论原子化效率 (ϵ_A) 定义为:

$$\epsilon'_A = 100 (m_{0,\text{cal}}/m_{0,\text{exp}})$$

式中, $m_{0,\text{cal}}$ 和 $m_{0,\text{exp}}$ 分别为理论计算和实验测得的特征量值. 本文用 $T_{\text{eff}} = 1/2 (T_{\text{max}} + T_{\text{end}})$ 为石墨管中有效原子化温度, 理论特征量按 T_{eff} 值由表 1 查出, 灰化温度 (T_{as}) 则是设置的温度. 图 2 为 Cd 的灰化温度和原子化温度-原子化效率曲线. 进样量为 $10\mu\text{l}$, 灰化温度 773K (原子化曲线), 原子化温度 1600K (灰化曲线), 灰化时间 20s.

图 2 Cd 的灰化温度和
原子化温度-原子化效率曲线

(A) 无基体改进剂;

(B) 0.5mg/ml Pd 为改进剂;

(C) 0.5mg/ml Pd+10mg/ml
酒石酸为改进剂

(1) 50pg Cd 水溶液;

(2) 5mg/ml 猪肝溶液, 含 Cd 33.5pg;

(3) 2mg/ml 土壤 GSS-1 溶液, 含 Cd 86pg;

(4) 海水, 含 Cd 50pg.

Fig. 2 Ashing temperature and atomization
temperature-atomization efficiency for Cd

从图 2 (A) 可以看出, 使用 Cd 标准溶液, 灰化温度 373—773K, 原子化温度 1500—2050K, 原子化效率 ϵ'_A 接近 100%. 灰化温度高于 773K, ϵ'_A 开始下降, 至 1073K 时低达 23%. 原子化温度低于 1500K, ϵ'_A 开始下降, 1073K 时为 70%. 猪肝和土壤 GSS-1 标样溶液中含高氯酸和硝酸, 以及各种抑制 Cd 信号的基体, 因此基体效应显著. 在最佳灰化温度和原子化温度条件下, ϵ'_A 对猪肝溶液为 80%, 对土壤仅 65%. 最佳灰化温度和原子化温度和水溶液相似, 为 373—773K 和 1500—2050K, 但 2050K 原子化效率高于 1500K. 海水中含大量 NaCl 和 MgCl_2 基体, 虽无强酸基体但干扰更严重, 例如原子化温度 1600K 时, ϵ'_A 为 55%; 原子化温度在 1300K 时, ϵ'_A 可达 80%; 低于此温度原子化效率下降, 由于原子化生成分子化合物, 温度高时原子化效率也同样下降, 这是因为 NaCl 分子吸收信号随温度提高而增大, 超出 Z 8000 塞曼效应原子吸收光度计的扣除能力, 因此造成原子化效率下降. 克服的办法是用抗坏血酸为基体改进剂. 在抗坏血酸存在时, Cd 原子化信号提前出现, 在 NaCl 分子吸收信号出现之前, Cd 信号已全部出来 (见图 3). 在 1400—1800K

温度下, e_A 接近 100%。

图 2(B) 用 0.5mg/ml Pd 为改进剂, 能明显消除猪肝和土壤中 Cd 的基体效应, e_A 均能接近 100%, 因此, 用 Pd 为改进剂能有效消除各种基体效应。使用 Pd 为改进剂后, 灰化曲线范围展宽到 1073K, 相应原子化温度也需提高到 1600K 以上。但使用 Pd 为改进剂也有缺点, 要消除猪肝和土壤的基体效应, 灰化温度必需高于 773K。低于 773K 基体效应仍不能消除, 这是因为低于 773K, Pd 溶液不能分解成金属 Pd, Pd 的基体改进剂作用是金属 Pd 而不是钯盐。此外, 在钯盐存在下, Cd 的原子化信号推迟到高温区出现。在海水基体中, Cd 信号推迟后和 NaCl 基体合在一起, NaCl 分子吸收信号干扰更大, 这就造成背景扣除更困难, 原子效率更低。

为了克服 Pd 盐分解成金属 Pd 需要 773K 的缺陷, 本文用混合基本改进剂: 0.5mg/ml Pd 和 10mg/ml 酒石酸 (还原剂)。在酒石酸存在下, 灰化温度低到 373K, Pd 盐仍能还原成金属 Pd, 从而能有效地消除基体效应。使用混合改进剂后, 灰化温度在 373—1073K, 原子化温度在 1600—2000K 区域中, e_A 均接近 100%。可针对各种样品选择不同灰化和原子化温度, 0.5mg/ml Pd 和 10mg/ml 酒石酸是测定 Cd 比较理想的基体改进剂。此外, 混合基体改进剂非常稳定, 放置半年甚至一年都不会有金属钯析出, 溶液仍然呈现清亮。

5. 用 PGT 测定各种环境标准参考物

使用 0.5mg/ml Pd 和 10mg/ml 酒石酸混合基体改进剂, 直接用 PGT 测定各种环境标准参考物中的 Cd, 以及使用 10mg/ml 抗坏血酸为改进剂测定海水中的 Cd, 结果分别列于表 3 和表 4。

从表 3 可以看出:

(1) 使用混合改进剂后, 能有效地消除基体效应。使用峰面积测量法偏离确定值为 -8—10%, 相对标准偏差小于 8%。

(2) 使用混合改进剂后, 使用峰高测量法时偏离确定值为 -23—28%, 相对偏差最高可达 32%。因此, 使用峰高法仍未能有效消除基体效应。

(3) 由于石墨管之间的差异, 同一根管不同使用测定时间, 使用混合基体改进剂后 $m_{0,exp}$ 和 $m_{p,exp}$ 变化较大。例如: 在同一原子化温度 2400K 时, 不同管内测定值 $m_{0,exp}$ 可从 0.60 至 0.72pg, 相差 20%。因此, 直接用 PGT 进行无标准分析误差较大, 使用金属平台或石墨平台效果较好。

图 3 用抗坏血酸基体改进剂时, Cd 的原子化效率-温度曲线

Fig. 3 Atomization temperature-atomization efficiency curve for Cd with 10mg/ml ascorbic acid as modifier

表 3 环境标准参考物中 Cd 的 PGT 测定

Table 3 Determination of Cd in environmental reference material solutions with the PGT

标准物	Cd 浓度 (ng/ml)	实测 Cd 浓度 (ng/ml)		$m_{0,exp}$ (pg)	$m_{p,exp}$ (pg)	
		Q_A	A_p			
生物样品	大米粉	0.80	0.77±0.06	0.83±0.05	0.654	0.836
	桃 叶	0.72	0.72±0.02	0.88±0.03	0.654	0.836
	甘 蓝	1.16	1.17±0.02	1.10±0.02	0.651	0.836
	小麦粉	1.24	1.35±0.07	1.50±0.48	0.654	0.836
	猪 肝	3.35	3.35±0.04	3.90±0.10	0.654	0.836
	茶 叶	1.28	1.30±0.05	1.36±0.08	0.654	0.836
	茶树叶	0.92	0.94±0.04	0.84±0.09	0.654	0.836
水系沉积物	GSD1	0.176	0.172±0.008	0.184±0.020	0.707	0.800
	GSD4	0.38	0.35±0.01	0.45±0.04	0.707	0.800
	GSD5	1.64	1.62±0.02	2.10±0.10	0.707	0.800
	GSD6	0.86	0.84±0.03	0.95±0.10	0.707	0.800
	GSD9	0.52	0.53±0.04	0.62±0.05	0.707	0.800
	GSD10	2.2	2.28±0.08	2.05±0.09	0.707	0.800
	GSD11	4.6	4.65±0.10	5.15±0.20	0.707	0.800
	GSD12	8.0	8.0±0.4	7.6±0.8	0.707	0.800
	81-101	4.8	4.6±0.1	5.2±0.2	0.707	0.800
煤灰	82-201	0.32	0.30±0.01	0.28±0.04	0.707	0.800
	NBS 1633a	2.0	1.90±0.10	1.80±0.20	0.707	0.800
土壤和岩石	西藏土	0.162	0.170±0.010	0.140±0.020	0.707	0.800
	ESS3	0.44	0.44±0.2	0.48±0.4	0.707	0.800
	893	2.48	2.30±0.10	1.91±0.20	0.707	0.800
	GSS1	8.6	8.75±0.15	8.4±0.25	0.707	0.800
	GSR1	0.30	0.33±0.02	0.33±0.03	0.707	0.800

* 混合改进剂: 0.010mL 0.5mg/ml Pd+10mg/ml 酒石酸; 灰化温度: 773K, 20s; 原子化温度: 2600K, 6s; T_{eff} : 2200K (40mg/ml 生物标样); 原子化温度: 2700K, 6s; T_{eff} : 2300K (2.0mg/ml 土壤、沉积物、煤灰和地质样品); 进样量: 0.010ml.

表 4 用 PGT 测定海水中 Cd

Table 4 Determination of Cd in sea water with the PGT

T_{det} (K)	T_{eff} (K)	Cd 浓度 (ng/ml)	实测 Cd 浓度 (ng/ml)		$m_{0,exp}$ (pg)	$m_{p,exp}$ (pg)
			Q_A	A_p		
1500 (15s)	1350	1.00	0.96±0.1	0.92±0.1	0.342	0.541
		2.00	1.95±0.05	1.85±0.18	0.342	0.541
		5.00	5.00±0.32	5.32±0.46	0.342	0.541
		10.0	9.24±0.30	9.12±0.75	0.342	0.541
1300 (15s)	1180	5.00	4.99±0.35	5.17±0.25	0.309	0.670
1100 (20s)	1050	5.00	4.91±0.25	5.04±0.35	0.272	0.800

* 基体改进剂: 10mg/ml 抗坏血酸; 灰化温度: 393K, 20s; 进样量: 0.010ml.

结 论

1. HClO_4 和 HNO_3 等强氧化性酸对热解镀层石墨管有腐蚀作用, 也对 Cd 信号有抑制作用, 使灵敏度下降 10—14%, 即使加入浓氨水和混合基体改进剂, $m_{0,\text{exp}}$ 下降仍高达 10—20%。因此, 热解镀层石墨管测定 Cd 时, 不能用于绝对分析。用于无标准分析误差仍较大, 应当使用金属平台或石墨平台较好。

2. 本文提出的 0.5mg/ml Pd 和 10mg/ml 酒石酸为混合改进剂, 能有效地消除各种环境、生物和地质样品的基体效应。Pd 的存在能和 Cd 生成 Pd-Cd 固体溶液, 有效提高了灰化温度 (773→1073K), 提高了原子化效率。酒石酸还原剂的存在, 可使灰化温度的使用范围下降 (773→373K)。混合改进剂的使用, 使灰化温度使用范围拓宽到 373—1073K, 原子化范围可在 1600—2200K, 使用范围也很宽。因此, 新混合改进剂的使用, 提高了 PGT 的应用范围、分析准确度和重现性。

(3) 选用抗坏血酸为基体改进剂后, Cd 的原子化信号比海水基体 (氯化钠) 背景吸收信号提前, 避免了 NaCl 基体的严重背景干扰, 有效消除了海水的背景和基体干扰。

参 考 文 献

- [1] L'vov B V, 1978. Electrothermal Atomization — the Way Toward Absolute Methods of AAS. *Spectrochim. Acta*, **33B**: 153
- [2] Slavin W, Manning D C, 1979. Reduction of Matrix Interference for Pb Determination with the L'vov Platform and the Graphite Furnace. *Anal. Chem.*, **51**: 261
- [3] Slavin W, Carnrick G R, 1984. The Possibility of Standardless Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, **39B**: 271
- [4] L'vov B V, Nikolaev V G, Norman E A et al., 1986. Theoretical Calculation of the Characteristic Mass in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **41B**: 1043
- [5] L'vov B V, Nikolaev V G, Norman E A et al., 1989. Theoretical Calculation of Measurement Sensitivity in Atomic Absorption Spectrometry Using a Temperature-Stabilized Furnace with a Platform. *Zh. Analit. Khim.*, **44**: 802
- [6] L'vov B V, 1990. Recent Advances in Absolute Analysis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **45B**: 633
- [7] Vecchiotti R, Fagioli F, Locatelli C, 1989. Experimental Measurement of Absolute Number of Atoms Vaporized in a Graphite Cuvette. *Talanta*, **36**: 743
- [8] 单孝全, 倪哲明, 1981. 基体改进石墨炉原子吸收测定易挥发元素 As, Se, Te, Ag, Sb 和 Bi. *化学学报*, **39**: 575
- [9] Zhuang Zhixia, Yang Pengyuan, Luo Jie et al., 1991. Study of Palladium and Citric Acid as a Mixed Matrix Modifier for the Determination of the Volatile Elements Zinc and Cadmium by GFAAS. *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **36**(1): 9
- [10] Frech W, Baxter D C, 1990. Temperature Dependence of Atomization Efficiencies in Graphite Furnaces. *Spectrochim. Acta*, **45B**(8): 867

1992年8月12日收到。

1994年1月2日收到修改稿。

THE DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL CADMIUM
BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY USING PYROLYTIC COATED GRAPHITE
TUBE IN VIEW OF STANDARDLESS ANALYSIS

Ma Yizai Zhu Lei Li Zhikun Wang Jiazhen
Bai Jian Li Yongquan Li Binwei Zheng Hui

(China National Center for Environmental Analysis and
Measurement, Beijing, 100012)

ABSTRACT

The optimum experimental conditions and Pd + tartaric acid as mixed modifier were selected. The possibility of standardless analysis using pyrolytic coated graphite tube for the determination of environmental cadmium was studied. Using effective temperature (T_{eff}) larger than 1600K and Pd + tartaric acid as mixed modifier, the values of experimental characteristic mass were close to the values of the calculated characteristic mass.

Keywords: environmental cadmium, standardless analysis, graphite furnace atomic absorption spectrometry.