

# 石墨炉原子吸收无标样法测定 海水Mn的研究

杨秀环 唐宝英 张展霞  
(化学系)

## 摘 要

本文建立了简易的操作条件,获得双蒸水和海水基体中Mn的特征质量值( $m_0$ )都很相近.对5个海水样品作无标样测定,用双蒸水中的 $m_0$ 计算含Mn量,与传统分析方法比较,均符合分析上的要求.本文还讨论了柠檬酸抑制海水基体的干扰和改溶Mn原子化过程的作用.此法亦适用于河水、自来水和井水的测定.

**关键词** 无标样分析,特征质量值,柠檬酸,石墨炉原子吸收光谱法, Mn

1984年Slavin<sup>[1]</sup>等指出,稳定温度平台炉技术(STPF)可以应用于石墨炉原子吸收(GFAAS)作无标样分析,他们用这种方法对5种不同基体中的元素进行了测定,其相对标准偏差在10~20%范围.1986年Lvov等<sup>[2]</sup>对40个元素通过理论计算获得的特征质量值( $m_0$ )与实验 $m_0$ 比较,其中30个元素的 $m_0$ 非常接近,这进一步表明发展无标样分析法的可能性.

近年来,我们建立了GFAAS直接法测定海水中一些痕量元素<sup>[3]</sup>,初步计算了一些元素的实验 $m_0$ 值,其中有些元素的 $m_0$ 很接近于Slavin<sup>[1]</sup>报导的数据.为了进一步探讨无标样分析法,我们以Mn为待测元素,海水和双蒸水为基体,研究了测定海水Mn无标样分析的工作条件.获得海水和双蒸水中Mn的 $m_0$ 分别为2.64和2.70( $\mu\text{g}/0.0044\text{A.s}$ ),对5个海水样Mn的无标样测定,其结果与标准工作曲线法和标准加入法比较很接近,方法之间最大相对偏差5.6%,本法作6次以上测量的最大变动系数为5.0%.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

Mn标准贮备液(1.0mg/ml),常规配制,冰箱保存.有机试剂,NaCl、KCl、

本文1987年6月收到  
刘均焯参加部分工作

CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和共存离子,由优级纯和分析纯试剂配制成所需浓度。水均为双蒸水。

### 1.2 仪器及操作条件

日立Z180-80型原子吸收光谱仪(AAS),APZ型AAS(广东省分析测试研究所研制)。热解涂层石墨管。经实验选定的操作条件列于表1。

表1 Mn的仪器操作参数  
Tab. 1 Instrumental operating parameters for Mn

分析波长	(nm)	279.5	升温程序	T(°C)	t(sec)
灯电流	(mA)	7.5	干燥	40—60	10
狭缝宽度	(mm)	0.4	灰化	60—110	20
样品体积	(μl)	10 or 20	原子化	900—1100	25
信号记录方式		A.s	净化	2800	5
氩气流量	(ml/min)	200		2900	3

### 1.3 操作步骤

用自动进样器或微量注射器吸取10或20μl待测液注入石墨管中,照表1操作。需加基体改进剂时按需要量加入溶液中,摇匀后测定。

制作原子信号随时间分布曲线是在AZP型AAS仪器上测定。其它均在Z180—80型AAS仪器上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mn的无标样分析条件

海水基体对Mn直接测定有不同程度的干扰<sup>[4-6]</sup>,为确定Mn恒定的 $m_0$ 值,必须消除干扰影响,建立相对稳定的分析条件作了以下的选择。

2.1.1 基体改进剂 一个有效基体改进剂,要求抑制干扰能力强,对不同基体中待测元素信号影响一致,可降低背景吸收和有低的试剂空白值。对此,我们从各类有机试剂中进行筛选,结果列于表2。

由数据表明,抗坏血酸有较低的试剂空白和背景吸收,但对不同基体Mn的信号影响不同,表明它对Mn以外成份亦有增敏作用,酒石酸情况类似;含S和N的有机试剂对Mn信号有不同程度的抑制作用,以上均未能达到要求。柠檬酸基本具备上述优点,对信号影响的一致性,显示它抑制干扰能力较强。经试验,柠檬酸用量150—300μg为宜。海水Mn用HNO<sub>3</sub>或HCl作固定剂,当酸度大于1N时要扣除酸的空白值,高于0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中Mn信号受到抑制。

2.1.2 柠檬酸抑制干扰的效果 以海水主要基体成份和常见的共存离子加到含一定量Mn的双蒸水中对单个成份和合成海水、海水样品等分别作了加入柠檬酸前后对照实验,取3次测定平均值列于表3。

表2 有机基体改进剂对不同基体中Mn信号的效应

Tab. 2 Effects of organic matrix modifiers on Mn signal in different matrices

有机基体改进剂		双蒸水	海水	试剂空白	海水背景
化合物	用量( $\mu\text{g}$ )	A	B	(A.s)	(A.s)
酒石酸	200	1.04	1.23	0.042	0.059
抗坏血酸	200	1.34	1.65	0.020	0.059
乳酸	200	1.10	0.95	0.046	0.068
柠檬酸	200	1.00	1.02	0.015	0.070
EDTA	200	1.02	0.35	0.016	0.050
硫脲	200	0.69	0.93	0.020	0.059
8-羟基喹啉	50	0.88	0.93	0.006	0.056
丁二酮肟	20	0.81	0.93	0.010	0.081
-				0.010	0.090

$$A = A_{\text{org}+50\text{pg Mn}}^{\text{H}_2\text{O}} / A_{50\text{pg Mn}}^{\text{H}_2\text{O}}; \quad B = \left( A_{\text{org}+50\text{pg Mn}}^{\text{seawater}} - A_{\text{org}}^{\text{seawater}} \right) / A_{50\text{pg Mn}}^{\text{H}_2\text{O}}$$

表3 柠檬酸对不同基体中Mn的回收率的效应

Tab.3 Effects of Citric acid on the recoveries of Mn in different matrices

基体% + 50pg Mn	回收率 %	
	无柠檬酸	有柠檬酸
-	100	100
MgCl <sub>2</sub> , 0.50	84	95
KCl, 0.07	113	106
CaCl <sub>2</sub> , 0.01	102	94
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.40	85	98
NaCl, 2.3	65	101
合成海水	48	99
海水	47	101

由表3可见, NaCl、MgCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和KCl基体对Mn信号有不同程度的影响, 合成海水和海水样品的回收率为48%左右, 加入柠檬酸后, 回收率分别为99和101%, 能有效地抑制海水基体成份对Mn信号的影响。

对100倍于Mn的Cu、Ni、Pb、Cr、Co、Fe、Ag、Al、Si和50倍的Cd、Zn共存物(加入形式以硝酸盐、氯化物和Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>和SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 以及它们的混合总量的试验表

明, 这些共存物对Mn的信号影响不大, 但有柠檬酸存在时, 效果更好。

2.1.3 柠檬酸对Mn原子化过程的影响 柠檬酸能抑制基体干扰, 成为海水Mn有效的基体改进剂, 这和它对Mn原子化过程所产生作用有关。

①改变背景吸收和原子信号的空间分布。图1是用APZ—AAS绘制的水Mn的信号与时间关系曲线。有柠檬酸存在时, Mn的信背比明显增大; 原子信号分布发生了时间位移, 与背景的时间间隔增长了0.9秒。原子化时间滞后至有利于Mn在较高和趋于稳定温度下原子化, 相当L'vov平台所起的作用。从分布曲线来看, 使用峰面积测量信号是有利的。

②改善灰化—原子化条件。Mn在不同基体中灰化—原子化信号随温度变化规律各不相同, 在双蒸水中Mn加入柠檬酸与否影响不大; 未加柠檬酸的海水, 因为基体影响, 测得数据没有规律性(见图2 II)。有柠檬酸存在下, 海水Mn在850~1200°C为一平台(见图2 III)。灰化温度提高, 有利于海水基体充分挥发分解。因为柠檬酸可与待测溶液中一些阳离子形成柠檬酸盐和游离出易挥发的酸, 柠檬酸盐在高温热解时生成金属氧化物、碳、一氧化碳和二氧化碳等产物, 把难挥发的基体转化为化合键解能差别比较大的氧化物(如Na-O和Mn-O的离解能分别为65和96千卡/摩尔), 使基体在Mn原子化之前除去, Mn原子信号在较宽温度范围内稳定, 图2的III线比II线有明显的改善。

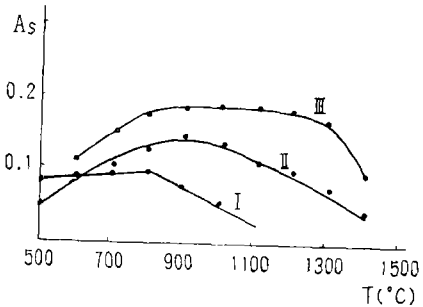
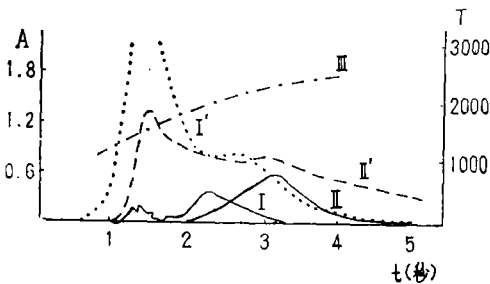


图1 海水背景和Mn原子信号分布曲线  
Fig.1 Atomization profiles of Mn in seawater

图2 Mn的灰化曲线  
Fig.2 Charring curves of Mn

- I、I'—Mn和背景信号(没有柠檬酸)
- II、II'—Mn和背景信号(有柠檬酸)
- III—温度曲线

- I—Mn在双蒸水中(有柠檬酸)
  - II—Mn在海水中(没有柠檬酸)
  - III—Mn在海水中(有柠檬酸)
- (Mn50pg)

此外, 柠檬酸盐在石墨管中的分解产物, 有助于氧化锰的转化和降低体系中热解反应的气体分压。这样, 对Mn原子化过程的影响, 是有利于自由原子的形成, 从而改善了Mn的信背比。

③改变物质的物理状态。含高盐分海水因离子间相互作用力加强, 使液滴表面张力增大, 在干燥阶段产生“喷跳”现象。加入柠檬酸, 因分子一端引入一个憎水基团, 可降低液滴或熔盐的表面张力, 让水分顺利蒸发, 并防止熔盐在管壁结晶, 改善了测量精度。

### 2.2 确定Mn的m<sub>0</sub>值

m<sub>0</sub>是进行GFAAS无标样分析计算试样含量的重要参数, 按本法实验条件, 在双蒸

水和海水中加入已知量 ( $m$ ) Mn 和柠檬酸, 测出峰面积 ( $A.s$ ), 依下式求得  $m_0$  值, 结果列于表 4。

$$m_0 = \frac{0.0044}{A.s} m \text{ (pg/0.0044.A.s)}$$

由表 4 可见, 不同基体和不同含 Mn 量求得的  $m_0$  值比较接近, 其相对平均偏差为 2.7%; 以 5 个海水基体中获得 Mn 的  $m_0$  值, 其相对标准偏差为 0.90~4.4% 范围。以双蒸水和海水中求得 Mn 的各平均  $m_0$  值分别为 2.70 和 2.64, 与 Slavin<sup>[1]</sup> 的数据 2.0 和 2.4 相近。由不同仪器和测量参数引起的误差, 可寻找出校正值给予补偿。对本实验确定的  $m_0$  值亦适用于河水、自来水和井水等测定。能否用于其它基体如血、尿和地质样品等的 Mn 含量的计算, 还有待进一步探讨。

表 4 不同基体中 Mn 的  $m_0$

Tab.4 Characteristic mass values of Mn in different matrices

基 体	Mn(pg)						$\bar{m}_0$	R.S.D.%	
	20	40	60	80	100	140			
双蒸水	2.75	2.61	2.73	2.63	2.68	2.77	2.70	2.4	
海 水	1	2.61	-	2.75	-	2.58	-	2.65	3.4
	2	2.68	-	2.57	-	2.46	-	2.57	4.3
	3	2.69	-	2.74	-	-	-	2.68	2.5
	4	2.83	-	2.66	-	-	-	2.75	4.4
	5	2.60	-	2.55	-	2.60	2.59	2.59	0.92

### 2.3 海水 Mn 无标样分析结果与传统方法比较

对 5 个不同海水试样, 加入一定量柠檬酸后按表 1 条件测定, 读取  $A.s$ , 用本实验

表 5 不同方法测定海水 Mn 的分析结果比较

Tab.5 Comparison of the analytical results of Mn in seawater obtained by different methods

海水	Mn* $\mu\text{g/l}$			R.S.D.%
	无标样**	曲线校正	标准加入	
1	1.66	1.75	1.78	3.6
2	0.79	0.78	0.76	2.0
3	6.99	6.62	6.60	3.3
4	1.52	1.45	1.36	5.6
5	1.72	1.65	1.60	4.9

\* 6 次测定平均值

\*\*  $m_0 = 2.70$

求得 $m_0$ 值为标度,仍按上式计算待测元素的质量 $m(\text{pg})$ ,经换算为含量( $\mu\text{g}/\text{l}$ )后列于表5。

为检查本法分析结果的可靠性,用纯标准溶液工作曲线法和标准加入法作了验证(结果见表5)。

本法对5个水样分别作6次以上测量计算,其中最大的相对标准偏差为5.0%。无标法与传统分析法比较,获得结果比较接近,方法之间最大相对标准偏差为5.6%。绝对检出限分别为0.80pg(二次水)和0.87pg(海水,以 $2\sigma$ 计)。

研究表明,通过简易的测量方式获得与传统分析方法基本一致的分析能力,进一步证明了建立GFAAS无标样分析法的可能性。由于操作的简化,可节省大量试剂和时间,还避免了痕量分析操作上带来的污染和损失。如果该法发展成熟,将是GFAAS测量技术上的重大突破。

### 参 考 文 献

- [1] Slavin, W. and Carnrick, G. R., *Spectrochim. Acta*, 39B (1984), 2/3, 271~282.
- [2] L'vov, B.V., Nikolaev, V.G., Norman, E.A., Polzik, L.K. and Mojica, M., *Spectrochim. Acta*, 41B(1986), 10, 1043~1053.
- [3] 张展霞、杨秀环、刘均焯、唐宝英、林如城、郑向阳, 痕量分析, 1986, 2, 58.
- [4] David, J.Hydes, *Anal. Chem.*, 52 (1980), 6, 959.
- [5] Slavin, W., Manning, G.R. and Pruszkowska, E., *At. Spectrosc.*, 1983, 4, 69.
- [6] 张展霞、杨秀环、郑向阳、李兆轩和李洁美, 光谱仪器, 1986, 2, 29.
- [7] Gregoire, D.C. and Chakrabarti, C.L., *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), 7, 611.

## Study of Determination of Mn in Seawater by Standardless Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

Yang Xiuhuan    Tang Baoying    Zhang Zhanxia

### Abstract

The possibility of standardless analysis in the determination of Mn in seawater has been investigated. To eliminate the seawater matrix interferences, citric acid was selected as the matrix modifier, and the peak area integration technique and pyrolytically coated tube were applied. The average characteristic mass values  $m_0$  were 2.64 pg for Mn in seawater samples and 2.70 pg for Mn in doubled distilled water. By using the  $m_0$  obtained from sample standard solution, i.e. 2.70 pg, the concentrations of Mn in five different seawater samples were calculated with a relative standard deviation of 5.0%. The results agree quite well with those obtained by the conventional analytical calibration method and by the standard addition method, showing the possibility of applying standardless analysis to the determination of Mn in seawater. The absolute detection limit for Mn in seawater is 0.87 pg.

**Keywords** standardless analysis, characteristic mass value, citric acid, graphite furnace atomic absorption spectroscopy, Mn