

· 研究简报 ·

塞曼石墨炉原子吸收法直接测定海水镉

——有机基体改进剂的效应探讨

张展霞 刘均焯 林如城 杨秀环

(化学系)

何华焜

(广东分析测试研究所)

未被污染的海水含 Cd 约 $0.03\mu\text{g l}^{-1}$, 而基体含盐份 3.5% 左右, 对使用石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 直接测定海水 Cd 带来极大困难。Slavin⁽¹⁾ 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 作基体改进剂和塞曼校正背景技术直接测定海水 Cd, 检出限为 $0.3\mu\text{g l}^{-1}$ 。Guevremont⁽²⁾ 用 EDTA 作为海水 Cd 的基体改进剂。继后又研究了几种有机基体改进剂 (OMM)⁽³⁾ 对 Cd 测定的影响, 表明 OMM 具有降低背景和空白值较低的优点。

本文讨论使用塞曼效应校正背景技术前提下, 一些 OMM 在消除海水基体对 Cd 信号的干扰及提高 Cd 信号的作用。试验表明柠檬酸对 Cd 是一个有效的基体改进剂和增感剂, 在柠檬酸存在下, 用 Cd 单纯标准溶液作的分析校正曲线与标准加入法作的曲线相互平行。Cd 在海水中的回收率为 95—105%。

1. 实验部分

(1) 主要试剂 Cd 标准贮备液按常规法配制, 使用液按实验要求以贮备液逐级稀释, 柠檬酸, 酒石酸, 抗坏血酸, 硫脲, EDTA 均为分析纯配成 2% (W/V) 水溶液。

(2) 仪器和测量条件 塞曼 180-80 型原子吸收光谱仪 (日立), Cd 空心阴极灯 (日本)。交流塞曼 APZ 型原子吸收光谱仪⁽⁴⁾ (广东省测试所研制)。热解涂层石墨管。

表 1 仪器测量条件

元 素	Cd	升 温 程 序:	
分析波长 (nm)	228.8	干燥	80—110°C 30秒
灯电流 (mA)	7.5		140°C 30秒
狭 缝 (mm)	1.3	灰化	—
进样量 (μl)	10	原子化	1500°C 2秒*
测量方式	峰高	净化	2500°C 3秒
		Ar 流量	3(l/min) 原子化停气

* 使用 APZ 型 AAS 时, 原子化时间为 5 秒, 以便观察 Cd 的原子化过程和背景信号分布。

本文 1986 年 1 月收到

实验步骤是用微量注射器直接进样,按表1的条件操作。若加入 OMM 时,加2% (W/V)于海水或标准溶液中,混合后测定。

2. 结果与讨论

(1) OMM对抑制背景和增强Cd信号的效应 海水含有约2.3% NaCl,大大超出塞曼校正背景的能力。因此用GFAAS法直接测定海水痕量Cd,除使用校正背景能力强的仪器外,必须选择有效的基体改进剂,同时又能提高Cd信号。硫脲、EDTA、抗坏血酸、柠檬酸和酒石酸对Cd的效应,结果列于表2。

表2 OMM对 不同基体中 Cd 的效应

基 体	OMM (2%W/V)	A信号 (Cd $0.5\mu\text{g l}^{-1}$)	A背景	A试剂空白
二 次 水	—	0.069		
(1:10)海水	—	未检出	过大测不到	
二 次 水	硫脲	0.081	0.027	0.042
(1:3) 海水	#	4.825	4.708	
二 次 水	EDTA	0.069	1.121	0.029
(1:3) 海水	#	0.120	2.745	
二 次 水	酒石酸	0.128	0.065	0.041
(1:3) 海水	#	0.124	0.643	
二 次 水	柠檬酸	0.102	0.054	0.006
(1:3) 海水	#	0.115	0.628	
二 次 水	抗坏血酸	0.103	0.098	0.009
(1:3) 海水	#	0.089	0.088	

由表2可见,除硫脲、EDTA外,其余试剂均能使海水背景吸收大幅度下降,特别是抗坏血酸使背景值降至0.088Ab。它们对不同基体中Cd信号亦有不同程度增强,以柠檬酸效果较显著,约增感50%。硫脲与EDTA因未能抑制背景值使Cd信号受到严重干扰。这些OMM的空白值均较低,对直接测定痕量Cd提供有利条件。根据OMM抑制背景能力,增感效果和低空白值等因素,本文选择柠檬酸作Cd的基体改进剂。抗坏血酸虽有效地抑制背景,但它对不同基体增感效果差别较大,必须使用繁琐的标准加入法才能消除影响。

(2) Cd在各基体改进剂中的原子化过程 为探讨OMM对Cd信号及背景的作用。本实验使用APZ型AAS特有功能观察了Cd原子化过程和背景信号随时间的变化规律,直接打印出图形见图1。图1a是未加OMM时(1:10)海水的原子化过程图,背景值很大,未检测到Cd信号。图1b加入柠檬酸后其背景值显著下降,并且与Cd信号有明显的时间位移,Cd在较低温度已原子化,并在2秒内已原子化完毕。较高的背景信号是继原子化后才出现,从而可控制升温程序消除背景吸收,增强Cd信号。酒石酸、抗坏血酸的效果与柠檬酸类似。图1c表明硫脲存在时Cd与背景信号的时间位移不明显,Cd信号未被增强,难于测定。EDTA的情况相类似。

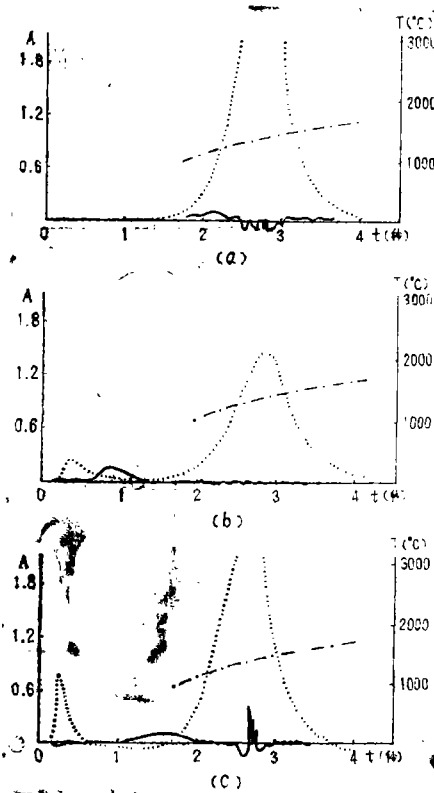


图1 海水Cd及其在OMM存在时,原子化过程和背景信号与时间变化关系

- Cd信号 背景信号
- - · - · 温度曲线 Cd: $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$.
- a. Cd在(1:10)海水.
- b. 2%柠檬酸存在下Cd在(1:3)海水;
- c. 2%硫脲存在下Cd在(1:3)海水

(3) 柠檬酸存在下Cd在海水中灰化-原子化曲线 图2为加入柠檬酸后Cd在海水中的灰化-原子化曲线,从灰化曲线a可见,在 300°C 以上Cd信号开始下降,表明Cd已随基体挥发损失,没有明显的平台。因此本实验采用无灰化阶段,在 140°C 延长干燥时间制得原子化曲线b。由图表明在较低温度时已出现了原子化信号, 1000°C 以上Cd的信号已趋于稳定。故本文采用无灰化过程,原子化温度为 1500°C 。

(4) 柠檬酸浓度对Cd及背景信号的影响 抑制背景效果与柠檬酸的加入量有关。图3a表明2% (W/V)柠檬酸足以使背景降至 0.6A ,再增加用量作用不大。而柠檬酸的浓度对Cd信号影响是不明显的,见图3b。

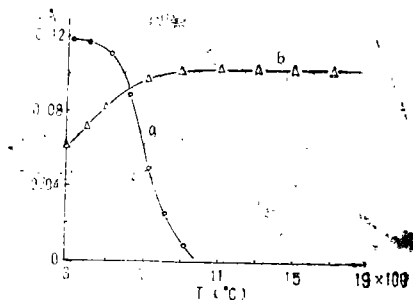


图2 柠檬酸存在下海水中Cd(加入 $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$)的灰化-原子化曲线
a灰化曲线 b原子化曲线

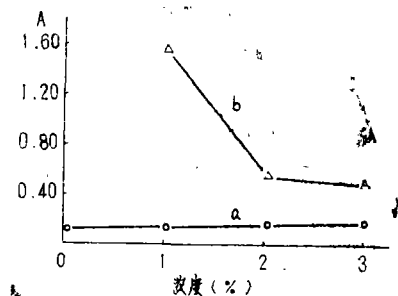


图3 柠檬酸浓度对(1:3)海水中Cd($1.0 \mu\text{g l}^{-1}$)及背景信号影响
a背景值变化曲线 bCd信号变化曲线

(5) 海水基体及共存物干扰试验 柠檬酸存在时, 海水各盐类及常见共存元素对Cd的影响结果列于表3。以数据表明, 在柠檬酸存在下, (1:3)海水基体和10个常见共存元素在100倍于Cd的量, 基本无影响。

表3 柠檬酸存在时Cd在不同基体和共存元素中的回收率

基体	含量(%)	回收率(%)	元素	加入形式	回收率(%)
Fe	0.02*	91.4	Fe	FeCl ₂	104
Na ₂ SO ₄	0.10	96.2	Mn	MnCl ₂	106
MgCl ₂	0.10	107.5	Cu	Cu(NO ₃) ₂	96
NaCl	0.57	81.3	Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	100
CaCl ₂	0.15	101.1	Pb	Pb(NO ₃) ₂	103
			Ni	Ni(NO ₃) ₂	99
			Co	Co(NO ₃) ₂	90
			Zn	Zn(NO ₃) ₂	93
			Al	AlCl ₃	96
			Si	Na ₂ SiO ₃	101

*各盐的含量: 相当于海水稀释3倍后的量, Cd: 0.5 μ g l⁻¹, C_{Cd}: C_{共存元素} = 1:100

(6) Cd的分析校正曲线 图4分别用标准加入法和Cd单纯标准溶液作的分析校正曲线, 它们相互平行, 表明干扰被消除。作样品分析时可以用单纯标准溶液分析校正曲线计算。

(7) 海水样品分析及回收试验 对8个海水样品分析, 在每一样品加Cd 0.2 μ g l⁻¹作回收试验, 结果列于表4。

由表中数据可见, Cd含量在0.16—0.24 μ g l⁻¹范围, 符合沿海海水Cd的含量* (0.14—0.4 μ g l⁻¹), Cd的回收率在95—105%, 相对标准偏差为4.5—6.5%; 按IUPAC规定计算出海水中Cd的检出限为

0.019 μ g l⁻¹, (10ml样品, 以3 σ 计算)。若海水含Cd量低, 可适当增加进样量(20ml)。

从分析结果可见, 由于使用OMM有效地抑制了背景干扰, 制定了可行的操作条件, 直接测定了含复杂基体的海水中痕量Cd。

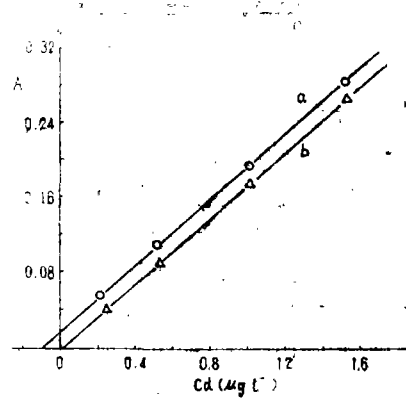


图4 Cd的分析校正曲线
a 标准加入法
b 单纯标准溶液工作曲线

*国家海洋局南海分局, 南海水产所等“粤东海区污染调查报告”。

表4 海水中 Cd 测定结果及回收率

样品号	测定结果* ($\mu\text{g l}^{-1}$)	样品 + $0.2\mu\text{g l}^{-1}\text{Cd}$ ($\mu\text{g l}^{-1}$)	回收率 (%)
1	0.24	0.43	95
2	0.16	0.35	95
3	0.25	0.46	105
4	0.26	0.46	100
5	0.24	0.45	105
6	0.15	0.34	95
7	0.16	0.37	95
8	0.23	0.43	100

●三次测定平均值。

参 考 文 献

- [1] E. Pruszkowska, G.R. Carmack and W. Slavin, *Anal. Chem.*, 55(1983), 182.
 [2] R. Guevremont, R.E. Sturgeon, S.S. Berman, *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980), 163.
 [3] R. Guevremont, *Anal. Chem.*, 52, (1980) 1574.
 [4] 何华耀等, 分析测试通报, 5 (1986), 2, 1.

Direct Graphite Furnace Atomic Absorption Determination of Cd in Seawater Using Organic Matrix modifier and Zeeman Background Correction

Zhang Zhanxia Liu Jinzhuo Lin Rucheng Yang Xiuhuan

(Department of Chemistry, Zhongshan University)

He Huakun

(Institute of Test and Analysis of Guangdong)

Abstract

The applications of organic matrix modifier and Zeeman background correction to the determination of Cd in seawater are discussed. The variations of Cd and background signal during the atomization process were studied, and the optimum operating parameters for the furnace were established. Results showed that the most effective of the organic matrix modifiers studied for Cd is citric acid. It reduces the matrix interferences effectively and enhances the Cd absorption by 47%. The detection limit of Cd is 0.019 $\mu\text{g/l}$. The analytical results of Cd in seawater obtained from simple standard solution and standard addition technique show excellent agreement. The average recoveries of Cd are in the range of 95-105%.