

# 基体改进石墨炉原子吸收光谱法直接测定海水中痕量重金属

祝旭初 (宁波市北仑区环境保护监测站, 浙江 宁波 315800)

石墨炉原子吸收分析中干扰的主要来源是基体, 如何消除基体的干扰一直是分析工作者研究的热门课题。海水是一种含有大量氯化钠、氯化镁的高盐份复杂体系, 在石墨炉原子吸收分析中表现为很强的背景吸收, 严重影响组分的测定。去除海水中基体干扰的方法, 一种是通过样品预处理使待测元素和基体组分分离, 如溶剂萃取法<sup>[1]</sup>、浊点萃取法<sup>[2]</sup>、离子交换法<sup>[3]</sup>、沉淀法<sup>[4]</sup>等; 另一种是采用“基体改进”技术<sup>[5-9]</sup>, 在适当的扣背景方式下直接进样测量。前一种方式操作往往繁琐、耗时, 优点是待测组分得到了有效的富集, 大大降低了方法的检出限。但在满足测定灵敏度的情况下, 使用基体改进剂不失为一种便捷的方法。李攻科等<sup>[5]</sup>利用有机基体改进剂消除海水的基体干扰, 并对其作用机理做了研究。翁燕波等<sup>[6]</sup>用 $0.1\text{NHNO}_3$ -抗坏血酸-NaI作基改测定了海水中的铅, 樊颖果<sup>[7]</sup>、马旭等<sup>[8]</sup>分别报道了以硝酸铵-硝酸钡和氯化钡-硝酸镁-硝酸铵作为基体改进剂测定海水中镉的方法。J.Y.cabon<sup>[9]</sup>使用氢氟酸测定了海水中的镉和铅。

本文以海水加入适当浓度的铜、铅、镉、铬的混合标准溶液作为实验对象, 研究了以基体改进剂 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 测定海水中的镉和 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 测定铜、铅、铬的方法, 选择了最佳的实验条件, 并探讨了基体改进剂消除干扰的作用机理; 用此实验技术测定了北仑港近岸海域海水中的重金属的含量, 取得了满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

PerkinElmer-AA700 原子吸收光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), 氘灯扣背景, 配置 HGA-850 型石墨炉原子化器, AS800 自动进样器, 热解涂层平台一体化石墨管, PerkinElmer 原产铜、铅、镉、铬空心阴极灯。Simplicity™ 超纯水装置。

Cu、Pb、Cd、Cr (VI) 标准储备液购至购至中国环保总局标准样品研究所, 临用时配制所需浓度; Cr (III) 储备液由光谱纯铬粉用盐酸加热溶解配制。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 均为瑞士Fluka公司产品,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 分别配制成0.4%和20%的水溶液, 其他所用试剂均为优级纯或分析纯。水为超纯水 ( $18\text{M}\Omega\cdot\text{CM}$ ); 由去离子水经Simplicity™ 超纯水装置制得。所用实验玻璃仪器使用前均用 (1+1) 硝酸浸泡 12h 以上, 并用去离子水冲洗。

### 1.2 样品的准备

海水样品经  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤储存于聚四氟乙烯塑料瓶, 以硝酸酸化至 pH 2, 在  $4^\circ\text{C}$  下保存。取 10 mL 水样加入  $3.0\text{g NH}_4\text{NO}_3$  晶体颗粒, 摇匀后测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体改进剂的选择

选择了硝酸铵、抗坏血酸、醋酸铵、柠檬酸、草酸、硫脲、酒石酸结合硝酸钡、磷酸二氢铵基体改进剂联合测定海水中痕量元素。前几种试剂由手工事先加入样品溶液中, 硝酸钡、磷酸二氢铵用自动进样器与样品溶液混合后加入石墨管。测定结果发现, 硝酸铵-磷酸二氢铵联合测定镉, 硝酸铵-硝酸钡联合铜、铅、铬, 能很好地消除海水中的基体干扰。硝酸铵-硝酸钡联合测定镉, 虽然能够使背景吸收下降, 但由于得到的吸收信号峰形不好, 故本文测镉不采用钡盐作基改。值得一提的是, 铜、铬元素的测定, 只加硝酸铵, 不加硝酸钡也能得到很好的信号峰; 加入硝酸钡后, 灰化温度提高, 其背景吸收进一步降低, 本文采取加入硝酸钡的办法。各元素的原子吸收信号见图 1~4。图中实线表示原子吸收信号, 虚线表示背景吸收信号。

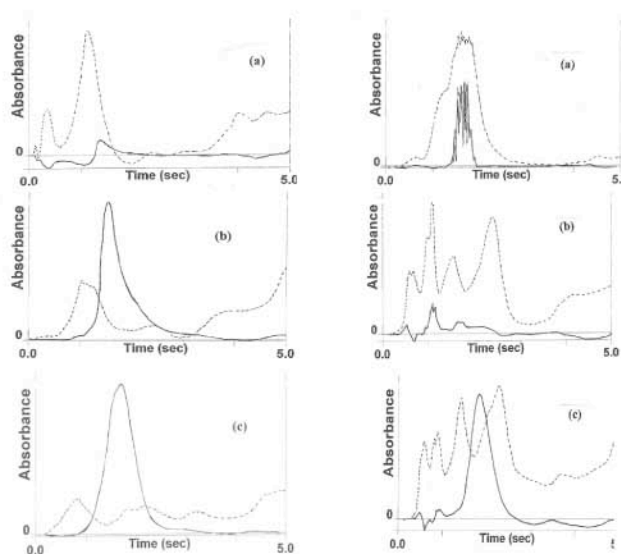


图 1 Cu 的原子吸收信号图

(a)  $20\mu\text{L}$  Seawater+200 ng Cu; (b)  $20\mu\text{L}$  (Seawater+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+200 ng Cu; (c)  $20\mu\text{L}$  (Seawater+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+200 ng Cu +  $5\mu\text{L}$  0.4%  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

图 2 Pb 的原子吸收信号

(a)  $20\mu\text{L}$  Seawater+400 ng Pb; (b)  $20\mu\text{L}$  (Seawater+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+400 ng Pb; (c)  $20\mu\text{L}$  (Seawater+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+400 ng Pb +  $5\mu\text{L}$  10.4%  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

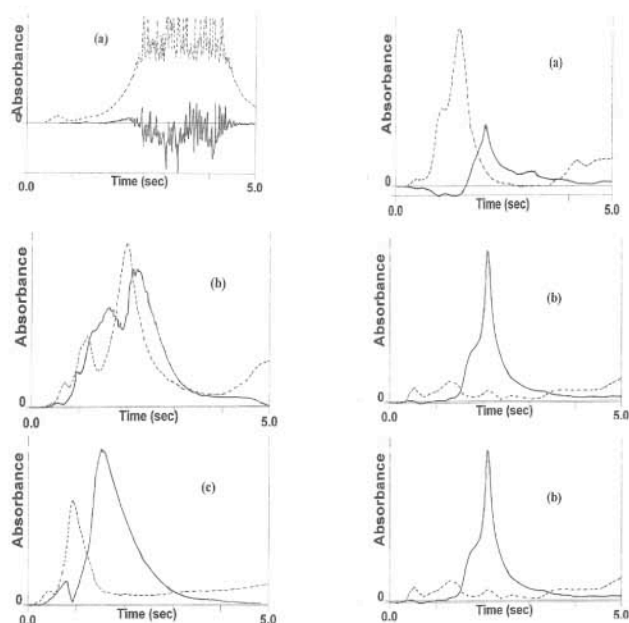


图3 Cd的原子吸收信号图

(a) 20  $\mu\text{L}$  Seawater+40 ng Cd;  
(b) 20  $\mu\text{L}$  (Seawater+  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+40 ng Cd+5  $\mu\text{L}$  0.4%  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ; (c) 20  $\mu\text{L}$  (Seawater+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+40 ng Cd+5  $\mu\text{L}$  20%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

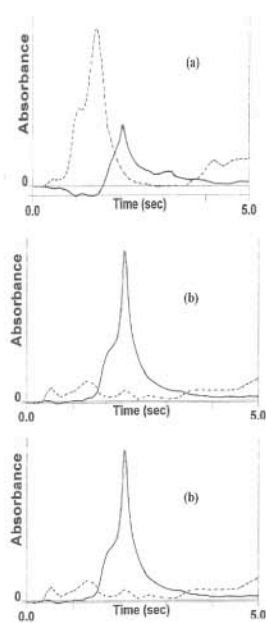


图4 Cr的原子吸收信号图

(a) 20  $\mu\text{L}$  Seawater+200 ng Cr(VI);  
(b) 20  $\mu\text{L}$  (Seawater+  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+200 ng Cr(VI);  
(c) 20  $\mu\text{L}$  (Seawater+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )+200 ng Cr(VI)+ 5  $\mu\text{L}$  0.4%  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

## 2.2 石墨炉最佳工作条件的选择

### 2.2.1 灰化温度和原子化温度的选择

以海水加入适量的Cu、Pb、Cd、Cr (VI) 混合标准溶液, 以每 10 mL 溶解 3.0g 硝酸铵的水样作为实验对象, 选择了各元素的最佳灰化温度和原子化温度, 其灰化曲线和原子化曲线如图 5~6。

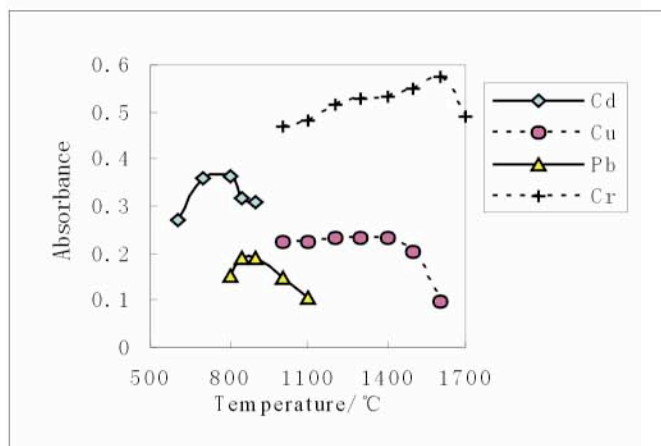


图5 Cu、Pb、Cd、Cr的灰化曲线

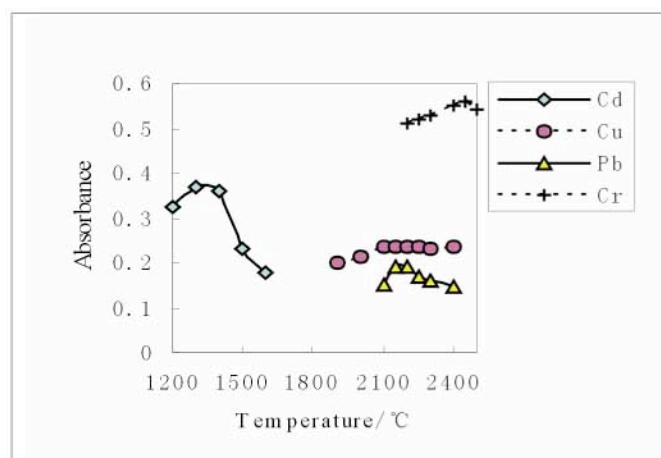


图6 Cu、Pb、Cd、Cr的原子化曲线

### 2.2.2 硝酸铵用量的选择

同样以海水加标作为实验对象, 固定样品量为 10 mL, 往样品中溶解不同量的硝酸铵, 采用以上选择的灰化温度和原子化温度, 考察了硝酸铵用量对原子吸收值和背景吸收值的影响。见表 1, 表中 AA 表示元素原子吸收, BG 表示背景吸收。由表 1 可知, 当 10 mL 样品加入 3.0 g 硝酸铵, 多数元素都有较高的原子吸收值和较低的背景吸收。故本实验选择 10 mL 样品加入 3.0 g 硝酸铵固体。

表 1 硝酸铵用量对各元素的原子吸收值和背景吸收值的影响

Table1 Integrate absorbance and background absorbance with Various concentration of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ /g		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Cu	AA	0.450	0.539	0.552	0.609	0.603	0.608
	BG	0.387	0.362	0.338	0.300	0.287	0.266
Pb	AA	0.296	0.336	0.335	0.351	0.310	0.306
	BG	0.923	0.426	0.471	0.501	0.511	0.523
Cd	AA	0.377	0.359	0.331	0.332	0.333	0.271
	BG	0.589	0.345	0.343	0.312	0.309	0.249
Cr	AA	0.231	0.325	0.462	0.645	0.716	0.836
	BG	0.049	0.056	0.048	0.041	0.052	0.058

### 2.2.3 石墨炉最佳工作条件

根据以上实验结果, 采用样品进样量为 20  $\mu\text{L}$ , 0.4% 硝酸钼或 20% 磷酸二氢铵基体改进剂加入量 5  $\mu\text{L}$ ; 载气为氩气; 干燥步骤均为两步干燥, 干燥 I (100 $^{\circ}\text{C}$ , 斜坡 5s, 保持 20 s), 干燥 II (140 $^{\circ}\text{C}$ , 斜坡 15 s, 保持 15 s); 测量方式: Cd 用峰高积分, 其他元素均用峰面积积分。其最佳仪器条件列于表 2。



表 2 石墨炉 PERKINELMER-AA700 的仪器工作条件

Table 2 Working condition of PerkinElmer-AA700 Furnace Atomic absorption spectrometer

元素	波长 /nm	灯电流/ mA	狭缝 /nm	基体改进剂	灰化步骤			原子化步骤		
					温度 /℃	斜坡升温 时间 /s	保持 时间 /s	温度 /℃	斜坡升温 时间 /s	保持 时间 /s
Cu	324.8	15	0.7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1200	15	20	2200	0	5
Pb	283.3	10	0.7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	15	20	2200	0	5
Cd	228.8	4	0.7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	800	15	20	1400	0	5
Cr	357.9	10	0.7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + d(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1600	15	20	2450	0	5

### 2.3 基体改进剂消除海水基体干扰的研究

海水中含有大量的氯化物,以NaCl为例,加入NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>后发生如下的反应:



(NaCl熔点801℃, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>熔点170℃, NaNO<sub>3</sub>熔点307℃, NH<sub>4</sub>Cl在335℃升华)

可见基体改进剂NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>加入后形成的NaNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl及过量剩余的NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>都在低于400℃就能蒸发。由于基体改进剂Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>的加入,使得各个元素的灰化温度均在700℃以上,故在灰化阶段就消除了大部分的氯化物的干扰。Cu、Cr不加基体改进剂时,它们的灰化温度在800℃以上,从它们的原子吸收信号图可知,海水样品加入NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>后,在不加入Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的情况下,也能得到良好的吸收信号。由此也验证了NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>消除海水中氯化物干扰的作用机理。

对于Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,一般认为它能与待测元素形成稳定的合金,提高了元素的灰化温度,使基体干扰得以消除。Anatoly B<sup>[11-12]</sup>对此有很详细的论述。

磷酸二氢铵的加入能使镉的灰化温度从300℃提高到800℃,戴青山<sup>[13]</sup>采用动力学模型,结合X射线晶体衍射等手段,分析了灰化过程中的可能产物,认为灰化阶段镉与磷酸二氢铵形成少量的镉偏磷酸盐,并被大量的镉偏磷酸盐包夹,从而提高了灰化温度。

### 2.4 海水样品的测定

#### 2.4.1 方法的精密度和检出限

配制一系列的Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Cr(VI)的混合标准溶液(0.2%的硝酸介质),各自移取10.0 mL加入事先已加入3.0g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>晶体的10 mL比色管中,摇匀溶解后,在选定的最佳仪器条件下测定。按IUPAC定义(3σ),本方法Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Cr(VI)的检出

限分别为0.19、0.97、0.021、0.16 μg/L,相对标准偏差(RSD%)分别为2.26%、3.68%、3.50%和2.85%(20 μL海水+100 ng Cu+200 ng Pb+20 ng Cd+100 ng Cr, n=6)。

#### 2.4.2 实际样品的测定

实验中发现Cr(VI)、Cr(III)的原子化行为存在较大的差异,见图7。因此,对于总铬的测定,用高锰酸钾将其价态统一氧化为Cr(VI)是必要的。本方法用于测定北仑港近岸海域海水中的重金属,分析结果令人满意。表3为某站海水分析结果。

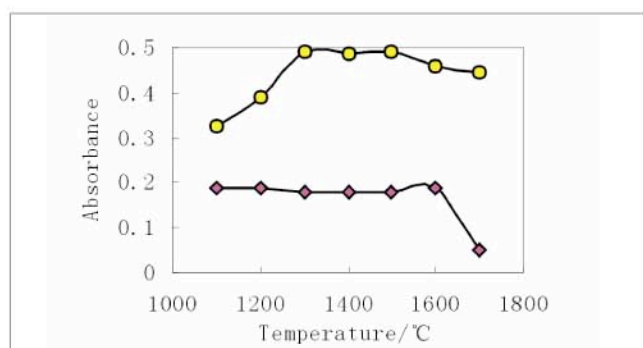


图 7. 灰化温度对 Cr(VI)、Cr(III) 的吸光度影响

—●— 20 L( Seawater + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) +100ngCr(VI)  
—◆— 20 L( Seawater + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) +100ngCr(III)

表 3 分析结果和回收率

Element	ρ/(μg•L <sup>-1</sup> ) (n=6)			Recovery/%
	Concentration	Added	Found	
Cu	4.75 .11	5.0	9.64	97.8
Pb	1.26 .06	5.0	6.05	95.8
Cd	0.143 .018	1.0	1.202	106
Total Cr	1.54 .06	Cr(VI): 2.0	3.47	96.5
		Cr(III): 2.0	3.62	104