

# 持久化学改进技术——一种新的化学改进技术

邓 勃

(清华大学化学系 北京 100084)

**摘 要** 持久化学改进技术是一种新的化学改进技术,本文简要地介绍持久化学改进技术的发展、持久化学改进剂的制备方法及其持久化学改进剂的特点。引用文献 21 篇。

**关键词** 持久化学改进技术 化学改进剂

## 1 引言

1972 年 R. D. Ediger 等在原子吸收光谱分析中使用硝酸铵作为化学改进剂来消除氯化钠基体对测定铜和镉的干扰以来,化学改进技术已获得非常广泛的应用<sup>1</sup>。化学改进剂最初是以‘基本改进剂’一词问世的,随着化学改进技术的发展,化学改进剂显示对电热原子化过程中所有组分(分析物、基体、原子化器表面和气相)多方面的效应,其涵义不断得到丰富。根据 IUPAC 的建议,现在将化学改进剂定义为:为了以希望的方式影响在原子化器内发生的过程而加入的试剂。1979 年倪哲明和单孝全首次用钼为化学改进剂稳定汞,直接测定废水的汞,允许灰化温度高达 500℃,比硫化铵稳定汞的温度还高 200℃,不经任何处理可直接测定废水中的汞,检出限达到 0.2ng,回收率为 80%~110%<sup>2</sup>,现已发展成为应用广泛的通用化学改进剂。在常规化学改进技术中,每次测定都需加入化学改进剂。持久化学改进技术(Permanent modification technique)是加入一次持久化学改进剂(Permanent chemical modifier),可以进行多次甚至上千次测定,是化学改进技术近来的一个重要发展。它是由 I. L. Shuttler 等提

出来的,方法是注入 50μgPd + 50μg Ir 到横向加热石墨原子化器的整体 L'vov 平台上,用氢化物捕集和 HG - GFAAS 原子化测定 As、Bi 和 Se,平台使用寿命达 300 次<sup>3</sup>。化学改进技术是一种在线化学处理技术,既利用常规化学处理的优点,又避免常规化学处理费时费力、操作繁琐、易粘污和损失的缺点,广泛地应用于电热原子吸收光谱分析中。使用化学改进剂已成为 STPF 技术的重要内容之一。

## 2 持久化学改进剂的制备

可能用作持久化学改进剂的元素,包括高熔点贵金属 Ir、Pd、Pt、Rh、Ru,生成难熔化合物的‘似金属’Hf、Mo、Nb、Re、Ta、Ti、V、W、Zr 及生成‘共价’碳化物的元素 B、Si 等。中等挥发性的贵金属 Ag、Au、Pd 不宜于单独用作持久化学改进剂,只有与其他低挥发性金属形成金属共熔物如 Pd - Ir、Pd - Rh 和 Au - Rh,或在碳化物涂层表面结合形成 Pd - Zr、Pd - W 键提高其热稳定性之后才能用作持久化学改进剂<sup>4</sup>。

制备持久化学改进剂有热解还原沉积法、阴极溅射法和电沉积法。持久化学改进剂的制备方法对改进效果有显著的影响。

用扫描电镜研究热解石墨管表面特性发

现,电沉积的 Pd 排列均匀的区域大,从阳极中心延伸约 2mm,热还原 Pd 盐产生的改进剂仅仅集中在改进剂干燥点的周围边缘。阳极溶出伏安法证实,Pb 分析物粘附在电沉积的 Pd 上,而不是粘附在石墨上<sup>5</sup>。E. Bulska 等详细研究电沉积 Ir、Pd 等的制备方法,发现沉积 Ir、Pd、Pd + Rh、Rh 层的石墨管将 Cd 热解温度由 300℃ 分别提高到 600℃、900℃、1000℃、1100℃。使用电沉积 600 $\mu$ g 钯的石墨管,在 2000℃原子化测定 Cd 时,使用寿命达 520 次,RSD 是 1.5% ~ 2.9%。即使在含 30mg/L NaCl 的 0.1% (v/v) HCl 中测定 Cd,用最高热解温度,使用 60 次也没有发现 Cd 灵敏度损失<sup>6</sup>。阴极喷射 Ir 和电沉积 Rh 优于用直接注射法和浸渍法处理,表面具有更均匀沉积和表面覆盖,更好的长期稳定性,测定 Cd 和 Se 的使用寿命可分别达到 520 次和 750 次。用 Pd 为化学改进剂测定有机基体中硒,特征质量是 50 ~ 55pg,且不受硒价态影响。热沉积 Pd 的使用寿命是 10 次,电沉积 Pd 的使用寿命达 500 次<sup>7</sup>。

在热解还原沉积法中,改进剂和试样加入顺序也影响改进效果。将 PdCl<sub>2</sub> 和试样混合后再加到石墨炉,特征质量是 400pg,重复性不好,且出现双峰,原因是还原 PdCl<sub>2</sub> 为 Pd 的同时发生 Hg 的原子化,只有部分 Hg 能稳定到较高热解温度。如果先注入 PdCl<sub>2</sub> 到石墨炉在 600 ~ 1800℃还原为 Pd,再加入试样,得到的特征质量达到 110pg,RSD 约是 2%。热沉积 Pd 在温度 < 1800℃时可用 50 次,而电沉积 Pd 或热沉积 Au + Rh 混合改进剂,即使加热到 2000℃,使用寿命达 500 次。要从石墨管内完全驱除 Pd,需在 2400℃净化 4s。而 Hg 原子化温度是 1300℃,因此 Pd 留在石墨表面可作为持久化学改进剂。Pd 和 Rh 持久改进剂的分析性能列于表 1<sup>8</sup>。

表 1 贵金属持久改进剂分析性能比较

分析参数	THGA 炉			HGA 炉	
	每次还原 Pd	持久改进 Pd	持久改进 Au-Rh	电沉积 Pd	电沉积 Rh
热解温度/℃	400	250	150	400	350
最高净化温度/℃	2400	1800	2000	2200	2400
使用寿命/次	1	50	500	450	500
改进剂量/ $\mu$ g	5	15	12Au + 8Rh	20	15
特征质量/pg	110	115	100	110	160
RSD/%	3	1.5	1.6	2.5	1.8
检出限/ $\mu$ g $\cdot$ L <sup>-1</sup>	10	6	5	6	20

持久化学改进剂使用寿命除受制备方法影响之外,还取决于试样基体的类型和量,热解、原子化、净化温度和时间,以及所通保护气的情况。对于蒸气发生-石墨炉原子吸光光谱法(VG-GFAAS),被测定的分析物没有基体或基体简单,如测定 Cd 挥发物,捕集、热解、原子化和净化温度分别是 350℃、500℃、1300℃和 2000℃,使用寿命可达到 600 ~ 700 次甚至 1000 次。

### 3 持久化学改进剂的特点

持久化学改进剂是沉积在 W、Zr 碳化物涂层原子化器表面,改进剂分散更细和分布更均匀,可以改善铂系金属(PGM)改进剂的效果,使用寿命长,而且可以延长石墨管寿命,有更好的长期稳定性,能提高分析物的热解温度,增强协同和催化效应,节省铂系金属用量,只相当于常规热解还原沉积法用量的 1/50 ~ 1/100,缩短分析时间。

用涂在钨丝原子化器上的 Ir 作为测定 Se 的持久化学改进剂,可使用更高的热解温度,寿命达 300 ~ 400 次,钨丝寿命可延长到 1600 次,在 3 星期内进行 1500 次测定,RDS < 9%。在横向热解石墨炉的涂 W-Rh 平台上,加 250 $\mu$ gW + 200 $\mu$ gRh 为持久化学改进剂,测定生物材料和沉积物消化液中 Cd,检出限分别是 1.0 和 6ng/g,比 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合改进剂分别改

善 1.25 倍和 2.5 倍,使用寿命达 300 ~ 350 次,石墨管寿命可延长到 1450 次,校正曲线斜率的变动较小<sup>10</sup>。热沉积 Ir 为测定全血和尿中的 Pb 的持久化学改进剂,用 0.1% Triton X-100 和 0.2% HNO<sub>3</sub> 为稀释剂,热解温度高达 800℃,使用寿命可达 1100 次<sup>11</sup>。在石墨平台上加入 25μg NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,可使 Cd 和 Pb 的热解温度提高到 900℃ 和 1100℃,但空白值高,用 Ir、Zr 或 W 处理石墨平台,能减少磷酸盐空白和背景是吸收<sup>12</sup>。

有关 PGM 改进剂的作用机理至今不十分清楚。A. B. Volynsky 等认为,对于基体简单的试样,PGM 改进剂稳定分析物的原因是,在低温,挥发性分析物化学吸附在改进剂的表面,接着吸附在石墨表面;在热解阶段较高温度下,PGM 分析物热解或被石墨还原,分析物元素与元素态 PGM 形成固熔体,接着形成化合物。在原子化阶段分析物元素 - PGM 化合物完全分解。从减少分析物损失的观点看,在热解阶段分析物元素 - PGM 的形成是最关键的。现有的理论还不能解释 Pd、Pt、Rh、Ru 和 Ir 在效率上的差异<sup>13</sup>。V. I. Slaveykova 等用 XRF、ESCA 的 SEM 研究涂 W 和涂 Zr 平台上持久化学改进剂 Ir 对 Ag、Bi、Te 的稳定作用,Ir 单独存在和在涂 W 平台上都显示很好的稳定性。Ag、Bi、Te、及 Ir 在涂 W 平台上出现双峰,其可能的原因是存在两种不同的原子生成过程。Ir 在涂 W 和涂 Zr 平台上的不同行为可用 Ir-W 和 Ir-Zr 相互作用与在石墨上分布不均匀、表面上存在含氧形态来解释<sup>14</sup>。A. B. Volynsky 等发现,As 在较大量 Pt 和 Rh 改进剂存在下,In 在较大量 Pt 改进剂存在下,出现‘过稳定(Overstabilization)’现象。如测定 As,当 Rh 的总量超过 10.2μg,分析物‘过稳定’,产生峰拖尾,最终引起灵敏度的降低。在 As-Ru 体系中也出现小的‘过稳定’现象。改进剂滞留分析物按 Pd(b. p. 2937℃)、Pt(b. p. 3827℃)Ru(b. p. 4177℃)Rh(b. p. 3727℃)Ir(b. p. 4400℃)顺序

增加,除 Rh 之外,该顺序与 PGM 沸点升高的顺序一致。As 对‘过稳定’最敏感,在某些含 In 体系 In-Ru, In-Ir 和 In-Rh 当改进剂含量较大时,使相应的气态金属间化合物不能有效地原子化,也观察到灵敏度下降。在 2300℃ 较高温度下原子化,可减少改进剂滞留分析和记忆效应,然而,在 2100℃ 和 2300℃ 原子化时,Ir 对 In 峰面积吸光度的影响并没有明显的差别。有意思的是,所需要的 PGM 改进剂的有效质量与其熔点(Pd、Pt、Ru、Rh 分别是 1552℃、1772℃、2310℃、2410℃)有关,与高熔点 PGM 相比,分析物能更好地进入低熔点 PGM 的晶体结构中,所需有效质量较小。到现在为止,还没有找到‘分析物 - PGM’对与相应分析物热解和原子化温度之间的相关关系,已提出的有关在 PGM 存在下分析物还原可能的两种机理,PGM 改进剂催化还原分析物或者直接参与还原过程,也仅仅是一种假说<sup>15</sup>。他们还发现,测定硫酸钠溶液中 As、Se 和 In,PGM 已改进剂效果依 Ru、Rh、Pt、Ir、Pd 顺序增加,主要取决于相应硫化物的稳定性。预还原的纯 Pd 是在硫酸钠存在下同时测定 As、Se 和 In 时最好的化学改进剂<sup>16</sup>。

持久化学改进剂有着明显的优越性和发展潜力,但也显示出某些缺点和限制,管与管之间重复性差,为避免和减少化学改进剂的损失,使用的热解、原子化和净化温度较低,稳定性过度,出现双峰或多峰等。用 W-Ir 和 Zr-Ir 处理的热解平台存在不完整非均匀的面表覆盖,老化效应等导致改进剂残留物的空间重新分布在深度渗透,从有与未涂层覆盖的石墨有面上不同位点以不同方式影响氢化物滞留过程或样品溶液预原子化行为,使峰形失真,甚至出现双峰信号。如用 W-Ir 处理平台测定 Bi 和 Te、W 处理平台测定 Ag、Bi 和 Te 出现双峰<sup>4</sup>。

#### 4 应用

目前,持久化学改进剂主要用于 VG -

AAS 如无机氢化物、汞和蒸汽、铅和硒的乙酰化衍生物、砷甲基化氢化物、取代烷基锡氢化物、烷基硒化物的原位捕集,涂层寿命可达 300~800 次;有机溶剂提取物、富集或分离后得到有组分和浓集物;色谱淋变物的分析;流动注射体系中在线和原位富集;较简单基体中高挥发性分析物的直接 GFAAS 测定等方面,用手复杂实际样品分析还不为普遍。

在沉积在石墨平台上的 Ir、Pd、Rh、Ru 为持久性化学改进剂,测定尘埃、泥浆、海洋和河流沉积物标准物质中的 Hg。在干燥阶段,在所研究的化学改进剂及  $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{MO}_3)_2$  存在下水溶液中的 Hg 都有部分损失,只有在加入  $\text{KMnO}_4$  之后,可以无损失地测定水溶液中的 Hg,用水溶液标准校正直接分析固体样品中的 Hg,特征质量是 55~60pg,检出限是 0.2mg/kg<sup>17</sup>。用 1mol/L  $\text{HNO}_3$  浸取粒度  $\leq 50\mu\text{m}$  煤样 48h,不过滤从煤悬浮液(10mg 煤/mL)中发生 Hg 蒸气,用 Au 为持久性改进剂处理石墨管捕集 Hg 蒸气。在 50℃捕集 60s,捕集效率达到 100%,直接测定的检出限 90pg,特征质量是 110pg。和持久改进剂 Au 处理一次石墨管,使用寿命是 70 次<sup>18</sup>。用空隙度为 18%的多孔石墨片过滤器以流速为 350mL/min,采用大气漂尘 3h,过滤器采集尘埃效率可达 99%,采样石墨片同时又用作  $\text{PdCl}_2$  涂层石墨炉平台。用 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  为化学改进剂,测定 Hg 的检出限是 0.74ng/m<sup>3</sup>,回收率是 101.4%,RSD 是 9.0%<sup>19</sup>。

在 0.6mol/L 和 1.2mol/L 酸性介质中,用 1%(m/v)  $\text{NaBH}_4$  在室温分别产生 Ag 和 Cu、Cd、Zn 的挥发性形态,用适宜流速的 Ar 载带挥发性形态迅速转移并捕集于用持久性化学改进剂 Ir 预处理过的石墨表面。测定 Ag、Cd、Cu、Zn 的检出限( $3\sigma$ )分别是 10、0.064、27.7 和 1.1ng, RSD 分别是 17%、9.0%、11% 和 6.1%,校正曲线线性上限 Ag 和 Cu 是 100.0ng, Cd 和 Zn 分别是 1.00ng 和 10ng<sup>20</sup>。

在钨丝上 Rh 涂层为持久化学改进剂,不仅能在灰化阶段稳定 Pb,在净化阶段使含炭残留物易于除去,还可延长钨丝寿命到 300 次。测定血、尿中的 Ph,检出限分别是 1.5 $\mu\text{g/L}$  和 27 $\mu\text{g/L}$ , RSD  $\leq 10\%$ <sup>21</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 Ediger RD, Peterson G E, Kerber J D. *Atom. Absorp. Newslett.*, 1974, 13(3): 61~64
- 2 单孝全, 倪哲明. *化学学报*, 1979, 37(4): 261~266
- 3 Shuttler I L, Feuerstein M, Schlemmer G. J. *Anal. Atom. Spectrom.* 1992, 7: 1299~1301
- 4 Tsaler U D L, Slaveykova VI, Lampugnani L, et al. *Spectrochim. Acta*, 2000, 55B(5): 473~490
- 5 Matousek J P, Powell H K J. *Talanta*, 1997, 44(7): 1183~1193
- 6 Bulska E, Liebert - Ilkowska K, Hulanicki A. *Spectrochim. Acta*, 1998, 53B(6~8): 1057~1062
- 7 Bulska E, Pyrzyńska K. *Spectrochim. Acta*. 1997, 52B(9~10): 1283~1291
- 8 Bulska E, Kandler W, Hulanicki A. *Spectrochim. Acta*, 1996, 51B(9~10): 1263~1270
- 9 Hou Xiandeng, Yang Zheng, Jones B T. *Spectrochimica Acta*, 2001, 56B(2): 203~214
- 10 Eder C. Lima, Fernando Barbosa, Jr., Francisco J. Krug. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 409(1~2): 267~274
- 11 Grinberg P, de Campos R C. *Spectrochim. Acta*, 2001, 56B(10): 1831~1843
- 12 Dimiter L, Leonardo L b, Rositsa G, et al, *Talanta* 2002, 58(2): 331~340
- 13 Voynsky A B. *Spectrochimica Acta*, 2000, 55B(2): 103~150
- 14 Slaveykova V I, Lampugnani L, Tsalev D L, et al. *Spectrochim. Acta*, 1999, 54B(3~4): 455~467
- 15 Volynsky A B, Wennrich R. *Spectrochimica Acta* 2002, 57B(8): 1301~1316
- 16 Volynsky A B, Rainer W. *Talanta*, 2003, 59(2): 277~286
- 17 Silva A F, Welz B, Curtius A J. *Spectrochim. Acta*, 2002, 57B(12): 2031~2045
- 18 Flores E M M, Welz B, Curtius A J. *Spectrochim. Acta*,

2001, 56B(9):1605 ~ 1615

ta, 2002, 57B(12):2047 ~ 2056

19 Yu J C, Zhang Bicheng, Lai Yuen - Kwan. Spectrochim. Acta, 2000, 55B(4):395 ~ 402

21 Zhou Ying, Parsons P J, Aldous K M, et al. Spectrochim. Acta, 2002, 57B(4):727 ~ 740

20 Luna A S, Pereira H B, Takase I, et al. Spectrochim. Ac-

## Permanent modification technique——A new modification technique

Deng Bo

(Department of Chemistry, Tsing hua University, Beijing, 100084)

**Abstract** The permanent modification technique is a new modification technique. In this paper, The development, preparation methods of permanent chemical modifier and its characteristics were introduced generally. 21 references were cited.

**Key words** Permanent modification technique Chemical modifier

本文章转载自《现代仪器》 2003 年第 4 期