

悬浮体制样石墨炉原子吸收光谱法直接测定琥珀中微量镉

陈世忠, 陆登波

武汉工业学院重点实验室, 湖北 武汉 430023

摘要 报道了以硝酸钯为基体改进剂, 采用悬浮体制样石墨炉原子吸收光谱法直接测定琥珀中微量 Cd 的方法。研究了悬浮剂、试样粒度、基体改进剂、灰化/原子化温度和共存金属离子对分析信号的影响。在优化实验条件下, 方法的检出限为 $9.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对标准偏差(RSD) 为 6.1%。

主题词 石墨炉原子吸收光谱法; 悬浮体制样; 琥珀; 硝酸钯; 镉
中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)10-1928-03

引言

琥珀具有色泽鲜明、晶莹剔透、质地细密和易于加工等特点, 自古以来都是制作工艺品或装饰品的一种珍稀材料^[1]。此外, 琥珀在制药、染料和涂料工业中也有一定的用途。由于琥珀是古代松柏类植物的树脂经过漫长的地质过程而形成的化石, 因而获取其化学组成和结构信息对于生物学、地质学、环境学和矿物学研究, 以及琥珀的开发和利用都有重要的意义^[2]。琥珀中有机成分分析已有报道^[3], 但无机成分的测定报道甚少。琥珀作为一种非晶态有机物, 主要成分为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_9$, 在有机或无机溶剂中的溶解性很差, 这使得对其组成和结构分析变得困难^[4]。采用干灰化法或湿消解法对样品进行预处理, 又存在着待测物易于污染和损失, 以及样品需求量大等问题。显然, 传统的样品预处理技术难以适用于珍稀样品分析。镉是一种毒性元素, 它在人体内不仅会干扰铜、锌和钴的代谢, 而且能直接抑制某些酶系统, 引起肾功能失调。本研究的目的是, 以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为基体改进剂, 利用石墨炉本身具有对样品进行预处理的能力, 建立一种悬浮体制样石墨炉原子吸收光谱法直接测定琥珀中微量 Cd 的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

180-80 型原子吸收分光光度计, 配套石墨炉及自动进样器(日本日立公司); Cd 空心阴极灯, 普通石墨管。仪器工作条件见表 1。

Table 1 Operating conditions for GFAAS

波长/nm	228.8
灯电流/mA	7.5
光谱通带/nm	1.3
载气/Ar 流量/(L·min ⁻¹)	0.3
进样体积/ μL	10
干燥温度/℃	120, 斜坡 20 s; 保持 20 s
灰化温度/℃	800, 斜坡 20 s; 保持 30 s
原子化温度/℃	2 200, 5 s
清除温度/℃	2 600, 3 s

1.2 试剂及标准溶液

镉标准溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 准确称取 0.1142 g CdO (光谱纯), 加入 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 2 mL, 加热溶解, 冷却后定溶至 100 mL。琼脂悬浮剂、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 溶液由相应的基准物用常规方法配制而成, 其他试剂均为优级纯或分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.3 试样的制备

准确称取经洗净、烘干、研磨、过筛的粉末琥珀试样 (10.0 mg) 置于带刻度的试管中, 加入 0.1 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 以 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 琼脂悬浮液定容至 1.0 mL, 超声分散 20 min, 制成悬浮体待测。Cd 的标准系列 (0, 10, 20, 40, 80 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), 按上述方法用 Cd 标准溶液配制, 同法制备空白试液。

1.4 分析步骤

按表 1 设定的仪器工作条件, 用微量注射器取 10 μL 试液注入到石墨炉内, 进行试液的干燥、灰化和原子化, 以峰

高定量, 采用工作曲线法计算分析结果。

2 结果与讨论

2.1 琼脂悬浮剂的浓度选择

琼脂加热溶解后形成的胶体具有动力学稳定性, 是制备悬浮体常用的一种稳定剂。实验结果表明, 当琼脂浓度大于 $2.5\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 悬浮体黏度较大, 造成取样误差, 而琼脂

浓度小于 $1.0\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 悬浮体颗粒容易发生沉降。在本实验中悬浮体浓度为 $1.3\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.2 悬浮体稳定性研究

悬浮体稳定性不仅取决于稳定剂的浓度, 而且还与样品量有关。研究表明, $1.3\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的悬浮体系可稳定的样品量小于 5%。为了尽可能减小背景干扰, 本实验所用的悬浮体浓度为 1%。在此浓度下, 所制备的悬浮体在 120 min 以内, 待测物信号强度基本保持不变(见表 2)。

Table 2 Investigation of slurry stability

时间/min	20	40	60	80	100	120	140	160
吸光度	0.731	0.720	0.704	0.711	0.706	0.694	0.590	0.437

2.3 试样粒度的影响

试样粒度大小是影响悬浮体制样 GFAAS 分析性能的一个重要因素。为此, 实验考察了试样粒度对分析信号的影响。表 3 的结果表明, 当试样粒度大于 $88\text{ }\mu\text{m}$ 时, 分析信号

开始降低, 其原因是试样粒度直接影响到悬浮体稳定性、均匀性、取样重现性和原子化效率。

Table 3 Effect of particle size of sample on the absorbance

粒度/ μm	37-44	44-53	53-62	62-74	74-88	88-105	105-125	125-149	149-177
吸光度	0.712	0.692	0.703	0.720	0.705	0.649	0.587	0.453	0.321

2.4 基体改进剂的比较

Cd 是易挥发性元素, 在灰化过程中容易发生损失。为了提高 Cd 的稳定性, 常使用磷酸盐和硝酸盐作为基体改进剂, 增加石墨炉原子吸收分析中 Cd 的稳定性, 提高灰化温度, 有效地除去基体干扰, 改善方法的分析性能^[58]。本研究选择了 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 三种硝酸盐作为测定 $\text{Cd}(0.04\text{ ng})$ 的基体改进剂, 并进行了比较研究。从图 1 可以看出, 与不加基体改进剂的情况相比, 3 种基体改进剂均使灰化温度和信号强度得到了一定程度的提高, 但其中以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为改进剂的效果较好。因此, 本实验选择 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 作为基体改进剂, 灰化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, 加入基体改进剂改善了吸收信号的峰形, 降低了背景吸收, 使样品的峰形与标准系列的峰形基本一致。

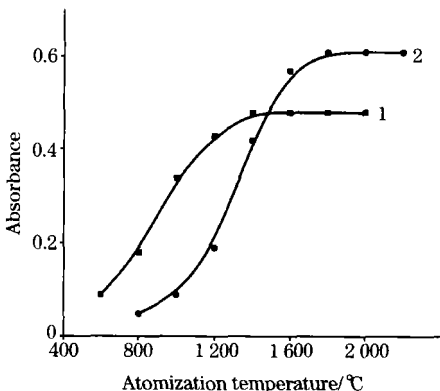


Fig 1 The ashing curve

1: Cd; 2: Cd+ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;
3: Cd+ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 4: Cd+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

2.5 原子化温度

用 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 作基体改进剂, 灰化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 研究了原子化温度对 $\text{Cd}(0.04\text{ ng})$ 信号强度的影响(见图 2)。实验表明, 与基体改进剂不存在时相比, Cd 的信号强度值有所增强, 达到分析信号平台时所需的原子化温度有一定程度的提高($1800\text{ }^\circ\text{C}$)。本实验选择的原子化温度为 $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

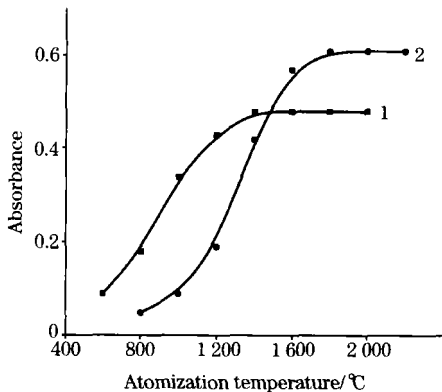


Fig 2 The atomization curve

1: Cd; 2: Cd+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

2.6 共存离子的影响

通过对琥珀样品进行定性分析可知, 样品中主要含有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+} 等离子。因此, 考察了上述共存离子对测定的影响。结果表明, 对于 $5\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Cd, 当测定的相对误差 $\leq 5\%$ 时, 在 1.0 mL 试液中, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ($200\text{ }\mu\text{g}$) 及 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ($50\text{ }\mu\text{g}$) 对待测元素(Cd)的分析信号没有影响。

2.7 基体改进剂的浓度

基体改进剂的稳定作用与其用量有关。在 $5\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cd 溶液中, 加入不同量的基体改进剂, 考察其对 Cd 的吸光度影响。结果表明, 基体改进剂 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的量在 $0\sim 1.2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内, 吸光度值趋于稳定。在本实验中, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.8 检出限、精密度及标准曲线

按上述实验方法, 对琥珀样品测定并计算出本法的检出限(3σ)为 $9.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对标准偏差(RSD)为 6.1% ($n=11$, $c=2\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)。待测元素 Cd 在 $0\sim 80\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内, 工作曲线线性关系良好, 相关系数(r)为 0.9984 。

2.9 样品分析

按上述方法对琥珀中微量元素 Cd 进行了直接测定, 所得结果列于表 4 中。此外, 还将本法与干灰化法 GFAAS 的

分析结果作了对照。表 5 给出了采用本法测定人发标样 (GBW07601) 中 Cd 的分析结果, 测定值与标准值基本一致。

Table 4 Analytical results of cadmium in amber($n=5$)

元素	测定值 ^a	平均值 ^a	测定值 ^b
Cd/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	2.31, 2.08, 2.12, 1.95, 2.40	2.17	2.36

a 悬浮体法; b 干灰化法

Table 5 Analytical results of cadmium in standard reference material of human hair($n=5$)

元素	标准值	测定值
Cd/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.11 ± 0.02	0.15

参 考 文 献

[1] XIAO Shi-yu, et al(肖诗宇, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2000, 2(4): 27.

[2] CAO Ke-qing(曹克清). Shanghai Geology(上海地质), 2000, 73(1): 15.

[3] Edwards H G M, Farewell D W. Spectrochim. Acta, Part A, 1996, 52: 1119.

[4] GUO Shi-qing, et al(郭时清, 等). Journal of Fudan University(Natural Science)(复旦大学学报·自然科学版), 1991, 30(3): 271.

[5] YAO Jir-bao, SONG Jing-yuan, ZHOU Jing-ru(姚金宝, 宋静媛, 周静茹). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1990, 10(1): 27.

[6] WENG Li, ZHAI Guo-qing(翁黎, 翟国庆). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 567.

[7] DENG Shi-lin, LI Xir-feng, ZHOU Ping(邓世林, 李新风, 周平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(3): 106.

[8] LIU Hong-wang, PAN Zhen-qiu, FENG Jia-li(刘红望, 潘振球, 冯家力). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(3): 82.

Slurry Sampling for Direct Determination of Trace Cadmium in Amber by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Shi-zhong, LU Deng-bo
Key Laboratory, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China

Abstract A method for the direct determination of trace cadmium in amber by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) with slurry sampling was described. Palladium nitrate was used as a matrix modifier to eliminate the interference. Slurry stability and the influences of the matrix modifier, ashing/atomization temperature and coexistent ions on analytical signals were investigated in detail. Under the optimized experimental conditions, the detection limit of this method was $9.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ with a precision of 6.1% .

Keywords Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Slurry sampling; Palladium nitrate; Amber; Cadmium

(Received Aug. 10, 2005; accepted Dec. 20, 2005)