

塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定海水中的铬

靳 东 月^①

(广东省石油化工职业技术学校 广州市海珠区赤沙路 23 号 510320)

摘 要 利用石墨炉原子吸收光谱法测定海水中铬,塞曼效应扣除背景,选择抗坏血酸为基体改进剂。线性范围 5—15 $\mu\text{g/L}$,相关系数为 0.9999,回收率为 90%—102%,相对标准偏差为 7.0%。
关键词 塞曼效应,石墨炉原子吸收光谱法,海水,铬。
中图分类号: O 567. 31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2007) 03-0447-05

1 引言

海水水质问题一直是全球人类关注的热点问题^[1-4]。生活饮用水的水源因被重金属污染而带给人们的健康危害的报道也不乏其例。海水中的重金属能够干扰人类和其他动物的内分泌,是有毒的污染物。美国环保署(U. S. Environmental Protection Agency, U SEPA)重点控制的水环境中的有毒有害物质中重金属环境激素类污染物有 13 种,其中包含 Cr^[5,6]。铬(Cr)遍布于自然界,在水体中含量微量。铬有多种价态,其中仅三价铬与六价铬具有生物意义。铬是人体必需的微量元素,它与脂类代谢有密切联系,能增加人体内胆固醇的分解和排泄,是机体内葡萄糖能量因子中的一个有效成分,能辅助胰岛素利用葡萄糖。如食物不能提供足够的铬,人体会出现铬缺乏症,影响糖类及脂类代谢。若大量的铬污染环境,则危害人体健康。铬中毒主要是指六价铬。由于侵入途径不同,临床表现也不一样。饮用被含铬工业废水污染的水,可致腹部不适及腹泻等中毒症状;铬为皮肤变态反应原,还是致癌因子。对人体的致死量为 5g,人体中尿铬正常值应小于 0.01—0.015mg/L。对于水环境中的有毒有害物质中重金属的痕量、超痕量的分析,有关监测仪器、监测技术和方法也还远远不足。本文研究了塞曼(Zeeman)校正技术石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectroscopy , GFAAS)选择适当的分析条件并应用于测定海水中的铬,该法在水环境中对痕量元素分析具有指导作用。

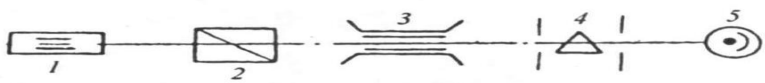


图 1 恒定磁场调制方式 Zeeman 效应背景校正光路示意图
1——光源;2——偏振器;3——磁场和石墨炉;4——单色器;5——光电倍增管。

Zeeman 效应是在磁场作用下简并的谱线发生分裂的现象。Zeeman 背景校正法是磁场将吸收线分裂为具有不同偏振方向的组分,利用这些分裂的偏振成分来区别被测元素和背景的吸收。

① 联系人,手机: (0) 13380063762; E-mail: jdy-8888@ 163. com
作者简介:靳东月(1963—),女,河南省新乡市人,讲师,研究生结业,主要从事分析化学教学及研究工作。
收稿日期:2007-03-05;接受日期:2007-03-14

180-80ZAAS是一直流磁场(10 千高斯)加在石墨炉原子化器上的恒定磁场调制方式类型。见图 1 和图 2。该磁场垂直于光束方向,在磁场作用下,由于 Zeeman 效应,原子吸收线分裂为 π 和 $\sigma_{\pm}$ 组分: π 组分平行于磁场方向,波长不变; $\sigma_{\pm}$ 组分垂直于磁场方向,波长分别向长波和短波方向移动。 π 分量只吸收与磁场平行的偏振光,而 $\sigma_{\pm}$ 分量只吸收与磁场垂直的偏振光,且很弱。引起背景吸收的分子完全等同地吸收平行与垂直的偏振光。光源发出的共振线通过偏振器后变为偏振光,随着偏振器的旋转,某一时刻平行磁场方向的偏振光通过原子化器吸收线 π 组分和背景都产生吸收。测得原子吸收和背景吸收的总吸光度。另一时刻垂直于磁场方向的偏振光通过原子化器,不产生原子吸收,只有背景吸收。两次测得吸光度值之差,就是校正了背景吸收后的被测元素的净吸光度值^[7]。即:

$$\Delta A = \alpha \cdot L \cdot N_A (K_{\parallel}^A - K_{\perp}^A)$$

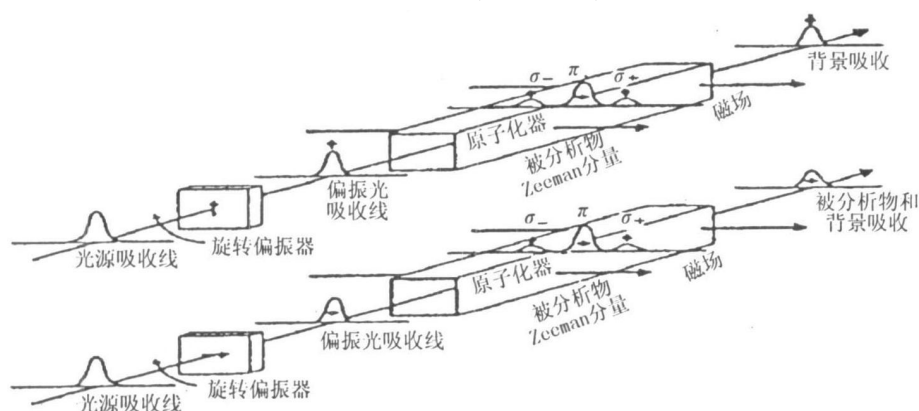


图 2 恒定磁场调制方式 Zeeman 效应背景校正原理示意图

定量方法是用校准曲线法,该法最重要的是绘制一条校准曲线,配制一组含有不同浓度被测元素 Cr 的标准溶液,在与海水试样测定完全相同的条件下,依次由低到高的顺序测定吸光度。绘制吸光度 A 与浓度 C 的校准曲线。测定海水试样的吸光度值,在校准曲线上用内插法求出被测元素 Cr 的含量。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

仪器:180-80 ZAAS(日本日立公司)。

试剂 Cr(VI) 标准贮备液(1.00mg/mL):准确称取已烘干的重铬酸钾 0.3734g,用双蒸水溶解并稀释至 100mL。

Cr(VI) 中间液(10.0 μ g/mL):吸取贮备液 0.50mL 于 50mL 容量瓶中,用双蒸水稀释至刻度。

Cr(VI) 标准使用液(0.10 μ g/mL):吸取中间液 0.25mL 于 25mL 容量瓶中,用双蒸水稀释至刻度。

抗坏血酸(20% W/V);海水(中山大学化学与化学工程学院提供)。

2.2 工作条件选择^[8]

光源:铬空心阴极灯;分析波长:359.3nm;光谱通带:1.3nm;灯电流:7.5mA;载气及流量:氩气 200mL/min;干燥温度/时间:40—80 $^{\circ}$ C/15s, 80—130 $^{\circ}$ C/10s;灰化温度/时间:130—1000 $^{\circ}$ C/15s, 1000—1000 $^{\circ}$ C/10s;原子化温度/时间:2600 $^{\circ}$ C/6s, 净化温度/时间:2650 $^{\circ}$ C/3s;原子化时停气,记录

信号方式: A. S; 进样量: 20μL, 热解涂层石墨管。

2. 3 实验方法

2. 3. 1 绘制校准曲线

在 5 支 10mL 比色管中分别加入铬标准使用液: 0. 00、0. 50、1. 00、1. 50、2. 00mL 和 20% 抗坏血酸 0. 5mL, 用双蒸水稀释至刻度, 在与试样测定完全相同的条件下, 依浓度由低到高的顺序测定吸光度。绘制吸光度 A 与浓度 C 的校准曲线。

2. 3. 2 水样分析

采集海水样用 4. 5μ 滤膜过滤后, 吸取 8. 00mL 水样于 10mL 比色管中加入 0. 5mL 抗坏血酸, 用双蒸水稀释至刻度, 同 2. 3. 1 操作, 测定试样的吸光度值, 平行 5 次。在校准曲线上用内插法求出被测元素 C_r 的含量, 取平均值, 以 μg/L 表示。

2. 3. 3 回收试验

在 10mL 比色管中加入 0. 50mL 标准铬使用液、0. 5mL 抗坏血酸, 再加入 8. 00mL 海水, 用双蒸水稀释至刻度, 平行 6 次, 测定后计算回收率, 以% 表示。

2. 3. 4 灵敏度试验

按测定校准曲线方法对同一水样测定 5 次, 得到吸光度和浓度值, 见表 2。计算灵敏度, 以 g/ 1% 表示。

3 结果与讨论

3. 1 标准系列数据

标准系列数据见表 1。

3. 2 分析校准曲线

分析校准曲线见图 3, 相关系数为 0. 9999 大于检验相关系数的临界值^[9] ($r_{99\%, f=0. 959}$), 说明建立的回归方程是有意义的, 因此, 该分析校准曲线线性关系好。

3. 3 水样分析结果

海水中含铬浓度 $C_{\text{海水}} = C_{\text{查}} \times \frac{10. 00}{8. 00}$,

样品分析结见表 2。

3. 4 回收试验结果

回收试验结果见表 3。

3. 5 灵敏度试验结果

灵敏度 $S = \frac{CV \times 0. 0044}{A}$

式中: C ——浓度, g/ mL; V ——进样体积, mL; A ——吸光度。

计算得该法的灵敏度为 $1. 37 \times 10^{-13}$ g/ 1% 。

表 1 标准系列数据

编号	铬标准溶液(μg/L)	A_s	$\bar{A}_s$	$\Delta A_s = A_s - \bar{A}_s$
1	0 . 00	0. 0048	0. 0055	—
		0. 0062		
2	5. 00	0. 0455	0. 0444	0. 0389
		0. 0429		
3	10. 00	0. 0838	0. 0856	0. 0801
		0. 0875		
4	15. 00	0. 1294	0. 1262	0. 1207
		0. 1231		
5	20. 00	0. 1596	0. 1584	0. 1529
		0. 1572		

表 2 样品分析及灵敏度试验结果

编号	水样 (mL)	吸光度	$C_{\text{查}}$ (μg/L)	$C_{\text{海水}}$ (μg/L)
1	8. 00	0. 0313	3. 90	4. 87
2	8. 00	0. 0328	4. 10	5. 12
3	8. 00	0. 0311	3. 89	4. 86
4	8. 00	0. 0362	4. 51	5. 65
5	8. 00	0. 0354	4. 42	5. 52
平均值(%)		0. 0334	4. 10	5. 21
相对标准偏差(%)		7. 0		7. 0

表 3 回收试验结果

样品	加标量($\mu\text{g/L}$)	吸光度	加标测得值($\mu\text{g/L}$)	样品测定含量($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
1	5.00	0.0695	8.69	4.10	91.8
2	5.00	0.0710	8.88	4.10	95.6
3	5.00	0.0718	8.98	4.10	97.6
4	5.00	0.0712	8.90	4.10	96.0
5	5.00	0.0733	9.16	4.10	101.2
6	5.00	0.0698	8.72	4.10	92.4
平均值	5.00	0.0711	8.89	4.10	95.8
RSD(%)			1.9		3.6

4 结论

根据《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防止和控制海水污染，保护海洋生物资源和其他海洋资源，有利于海洋资源的可持续利用，维护海洋生态平衡，保障人体健康，海水中铬含量(第一类)应在 0.2—50 $\mu\text{g/L}$ 范围^[10,11]，回收率应在 70%—130% 范围^[12,13]。本文研究分析海水中铬的浓度为 5.21 $\mu\text{g/L}$ ，线性范围 5—15 $\mu\text{g/L}$ ，相关系数为 0.9999，回收率为 90%—102%，相对标准偏差为 7.0%。该法的灵敏度为 1.37 $\times 10^{-13}\text{g/1\%}$ 。实验结果在允许范围内，此方法可靠。

一个优良的分析方法应是准确度高、精密度高、灵敏度高、检出限低、分析空白低、线性范围宽、基体效应小、耐变性强、适用性强、操作简便、容易掌握、消耗费用低^[14]。目前普遍认为由 Slavin 等人在 L, vov 平台技术的基础上提出的“稳定温度平台石墨炉”(Stabilized Temperature Platform Furnace, STPF)技术，是消除基体干扰的有效方法。STPF 技术包括：使用 L, vov 平台，热解涂层石墨管(热解石墨涂层法是在 10% 甲烷—90% 氩气的混合气体流的气氛中，流速一般在 300mL/min 以下，将石墨管加热到 2000—2400 $^{\circ}\text{C}$ ，此时甲烷热解产生的石墨沉积于石墨管表面上，可以形成均匀致密而且厚长适宜的具有光泽的热解石墨涂层^[7])，快速升温，灰化与原子化温度之差不大于 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，采用氩气作载气及原子化时停气，积分吸收信号，使用基体改进剂，快速电子信号检测及塞曼效应扣除背景。横向加热石墨炉原子化器(THGA)问世，从根本上提供了时间和空间等温的理想环境，为实现绝对分析创造了最佳条件^[7]。

石墨炉原子化法的优点是绝对灵敏度高；试样原子化是在惰性气体中和强还原剂介质内进行的，有利于难熔氧化物的原子化；自由原子在石墨炉吸收区内停留时间长，约可达火焰法的 10³ 倍，原子化效率高；其绝对检出限可达 10⁻¹²—10⁻¹⁴g；取样量少，液体试样量 1—50 μL ，固体试样约为 0.1—10mg。液体、固体均可直接进样。缺点是基体干扰、化学干扰较多；有较强的背景；测量的重现性比火焰法差。本文选择抗坏血酸为基体改进剂使石墨管(graphite tube, GT)在灰化—原子化阶段产生大量 C，降低干扰，提高灵敏度，改善精度。Zeeman 效应校正背景波长范围很宽，可在 190—900nm 范围内进行，背景校正准确度高，可校正吸光度高达 1.5—2.0 的背景，在痕量分析中具有指导意义，但仪器的价格较贵。

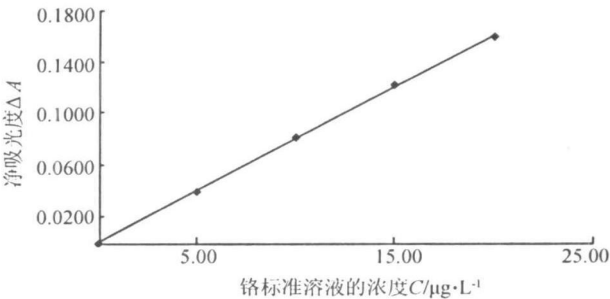


图 3 铬标准溶液分析校准曲线

参考文献

[1] 联合国环境卫规划署，国家环境保护总局国际合作司译. 全球环境展望 3[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002. 148—149.

[2] 美国世界资源研究所, 国家环境保护总局中际合作司译. 世界资源报告: 1988—1999[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 317—322.

[3] 国家环境保护总局科技标准司. 环境影响评价标准汇编[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 46—54.

[4] 张永良, 刘培哲. 水环境容量综合手册[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991. 21—131.

[5] 施耀, 张清宇, 吴祖成等. 21 世纪的环保理念——污染综合预防[M]. 北京: 化学工业出版社, 环境科学与工程出版中心, 2002. 35.

[6] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 环境科学与工程出版中心, 2001. 104.

[7] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册(第三分册) 光谱分析[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1998, 368, 392, 401.

[8] Dean John A. 分析化学手册[M]. 常文保等译. 北京: 科学出版社, 2003, 7. 17—7. 26.

[9] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第一分册) 基础知识与安全知识[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1997, 613.

[10] 实用化学手册编写组. 实用化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 623.

[11] 国家环境保护总局环境工程评估中心. 环境影响评价技术导则与标准汇编[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005, 685.

[12] 王令今, 王桂花. 分析化学计算基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 635—638.

[13] 王海涛, 蔺玉华, 卢玲等. 塞曼石墨炉原子吸收法测定水产品中的铬[J]. 光谱实验室, 2003, 20(6): 955—958.

[14] 夏玉宇. 化验员手册[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 材料科学与工程出版中心, 2005. 283.

Determination of Cr in Seawater by GFAAS

JIN Dong-Yue

(Guangdong Vocation & Technology School of Petrochemical Engineering, Guangzhou 510320, P. R. China)

Abstract The total chromium in seawater was determined by AAS with graphite furnace, vitamin C as a matrix modifier and Zeeman effect for the elimination of background. The linear range is from 5μg/L to 15μg/L with a recovery of 90—102%, linear relation coefficient of 0.9999 and RSD of 7.0%.

Key words Zeeman Effects, GFAAS, Seawater, Chromium.

这真是令人啼笑皆非! ——重大发明创造被视为“旧货”
欢迎作者将退稿佳作, 再投本刊

在 20 世纪的科技成就中, 激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼 (见《邮票上的科学家——佼佼者之路》中之 M4) 研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文, 理由是: 这是微波激射物理学方面的文章, 对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着, 梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志, 这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来, 梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训, 本刊收到的论文, 即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突, 只要是言之有理, 也给予发表。因为“仁者见之谓之仁, 智者见之谓之智”(《周易·系辞上》), 不同人从不同角度看问题, 难免不同。我们欢迎作者将退稿佳作, 再投本刊。

氘谱实验室编辑部