

石墨炉原子吸收法直接测定海洋沉积物 和悬浮物中的镉、铅、铜

高 生 泉

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

海洋沉积物和悬浮物样品基体组成十分复杂, 而待测元素在样品中的含量也相差甚远, 这给分析工作带来了一定的困难. 石墨炉原子吸收法虽然具有灵敏度高, 取样量少等优点, 但存在着严重基体干扰^[1-2]. 因此很多作者不得不采用费时的分离手段或标准加入法进行测定. 本文应用自制简易石墨平台和基体改进技术以及峰面积测量相结合, 直接测定了海洋沉积物和悬浮物中的镉、铅、铜. 方法有效地消除了普遍石墨炉原子吸收测定法分析镉、铅时所遇到的基体干扰, 使标准加入法曲线与标准工作曲线的斜率比接近1.0. 方法简便快速, 稳定可靠.

一、实验部分

(一) 仪器及试剂

1. Perkin-Elmer 703型原子吸收分光光度计, HGA-500型石墨炉, P-E铜空心阴极灯和镉、铅无极放电灯, 氘灯背景校正器, AS-1自动进行装置, 配20 μ l进样泵, PRS-10打印机.
2. 石墨平台, 7 \times 5mm带槽弧形薄片(由普通石墨管切割而成).
3. 铜、铅、镉标准工作溶液, 分别由铜、铅、镉的储备标准溶液(1mg/ml)逐级稀释配成铜、铅1 μ g/ml和镉0.02 μ g/ml.
4. 5%磷酸铵水溶液和5%硫酸铵水溶液(分析纯).
5. 实验用水均为二次离子交换水, 所用试剂均为分析纯以上.

(二) 操作步骤

1. 样品分解: 称取试样20mg(悬浮物10mg)于25ml聚四氟乙烯坩锅中; 用少量水润样品, 加0.5ml高氯酸, 加盖于180 $^{\circ}$ C电热板上加热分解约1小时, 稍冷后加1ml硝酸, 在180 $^{\circ}$ C下敞口加热溶液至湿盐状. 用1ml去离子水冲洗坩锅内壁, 加1.5ml氢氟酸, 摇匀后

于100℃左右加热去硅。待溶液蒸发至小体积后升温继续加热分解样品至于干,加入2ml 5%硝酸,加热至近沸并保持10分钟,移入10ml刻度试管中,用水稀释至刻度。

2. 石墨炉原子吸收测定:根据样品中待测元素含量的高低进行适当稀释,使待测溶液中铜和铅的含量约为10ppb,镉的含量约为0.2ppb,溶液的酸度为1%硝酸,样品溶液由AS-1自动进行器取20μl直接加入于石墨炉或石墨平台进行测定。测定镉和铅时,溶液中分别加入0.5%硫酸铵和磷酸铵以防止镉和铅在灰化阶段的损失。石墨炉的测定条件列于表1。

表1 石墨炉原子吸收测定工作条件

元素	波长 (nm)	光谱带宽 (nm)	原子化方式	干燥		灰化		原子化		清洗	
				温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Cd	228.8	0.7	石墨平台,停气,峰面积测量	200	5/15	700	10/15	1400	0/5	2650	1/3
Pb	283.3	0.7	石墨平台,停气,峰面积测量	200	5/15	900	10/15	1600	0/5	2650	1/3
Cu	324.7	0.7	管壁,停气,峰高测量	110	5/15	850	10/15	2300	0/6	2650	1/3

• 在时间一栏中分子的数字为升温时间,分母的数字为保持时间。

二、结果与讨论

1. 灰化温度和原子化温度的选择:镉和铅是较容易挥发的元素,对海洋沉积物和悬浮物,由于基体中挥发性成份共挥发等原因更容易在灰化阶段造成损失。为此,我们使用基体改进剂硫酸铵和磷酸铵以分别防止镉和铅在灰化阶段的损失。当使用基体改进剂结合石墨平台时,镉和铅的允许灰化温度分别可提高至800℃和1000℃。同时由于采用最大功率升温 and 峰面积测量,镉和铅的起始原子化温度又比通常降低,镉和铅的原子化温度分别为1300℃和1400℃使测定吸光度趋于平稳。镉的原子化温度高于1600℃,铅高于1800℃吸光度反而逐渐降低。

2. 常量元素的干扰:对海洋沉积物和悬浮物中常量元素(Na、K、Ca、Mg、Fe、Al、Mn、Ti)的影响试验表明,当用管壁测定时,常量元素铁、钠、铝、钾对镉和铅的测定产生较严重的干扰。当使用平台炉和基体改进技术及峰面积测量相结合时,上述干扰可完全消除。

3. 样品基体的影响:对海洋沉积物和悬浮物中镉、铅、铜,将由不同原子化方式所得到的标准加入法曲线和工作曲线的斜率比进行比较。实验表明,对于镉和铅,由管壁原子化峰高测定时,沉积物和悬浮物中镉和铅所得到的标准加入法曲线与工作曲线的斜率比分别介于0.43—0.52和0.73—0.84,表明基体干扰是严重的,单独使用基体改进技术或石墨平台也不能完全消除其干扰,当石墨平台和基体改进技术及峰面积测量相结合时,镉和

铅的斜率比均接近于1.0, 有效地消除了样品基体对镉和铅测定的影响。

此外, 实验还表明, 石墨平台和基体改进技术及峰面积测量的应用, 不仅能消除基体的干扰, 还进一步提高了铅和镉的测定灵敏度(铅和镉的灵敏度均为管壁进样测定时的2倍)。同时也加宽了铅和镉的测定线性范围。因此, 测定可用简单的标准曲线法, 无需用标准加入法。

4. 样品测定及方法的准确度和精密度: 本方法应用于海洋沉积物和悬浮物中镉、铅、铜的测定, 其标准加入回收率分别为90—107%, 91—103%, 93—106%。对地质部水系沉积物标样的测定及与常规萃取-火焰原子吸收法对照, 结果具有较好的一致性(见表2)。其变异系数分别铜为3.4%、铅为5.1%、镉为5.7%。

表2 样品测定结果及方法对照

样 品	Cu ($\mu\text{g/g}$)			Pb ($\mu\text{g/g}$)			Cd ($\mu\text{g/g}$)		
	本 法	FAAS	标 准 值	本 法	FAAS	标 准 值	本 法	FAAS	标 准 值
沉 积 物	1	43.0	44.8	32.5	34.1		0.16	0.17	
	2	27.5	28.9	25.3	24.0		0.12	0.14	
	3	37.0	34.5	31.5	32.0		0.13	0.12	
悬 浮 物	A	38.6	38.4	38.8	40.1		0.15	—*	
	B	42.5	43.4	50.3	53.8		0.20	—*	
标 样	G-1**	22.0		21.7 \pm 0.6	26.8		24.5 \pm 1.5	0.080	0.080 \pm 0.016
	G-4**	36.9		37.2 \pm 1.0	29.3		30.9 \pm 2.1	0.20	0.19 \pm 0.02

*因样品量少, 铜含量低, 火焰原子吸收未能检出。

**系地质部水系沉积物标样。

应时理同志参加部分实验工作, 潜琬英副教授对本文提出宝贵意见, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Sturgeon, R.E., Desaulniers, J.A.H., Berman, S.S. and Russell, D.S., Determination of trace metals in estuarine sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 134 (1982), 283-291.
- [2] Legret, M., Demare, D., Marchandise, P. and Roble, D., Interferences of major elements in the determination of Lead, Copper, Cadmium, Chromium and Nickel in river sediments and sewage sludges by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 149 (1983), 107-114.
- [3] Hinderberger, E.J., Kaiser, M.L. and Koertyohann, S.R., Furnace atomic absorption analysis of biological samples using the L'vov platform and matrix modification. *At. Spectrosc.*, 2 (1981), 1-7.
- [4] Masahiro SaKata and Osamu Shimoda, A simple and rapid method for the determination of Lead and Cadmium in sediment by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Water Res.*, 16 (1982), 2, 231-235.