

文章编号: 0254-5357(2008)04-0310-03

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

石墨炉原子吸收光谱法测定岩石和土壤中痕量镉

邵文军, 张激光, 刘晶晶

(国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 试样用王水、高氯酸分解。在高氯酸介质中, 不经分离富集, 无需添加任何基体改进剂, 用石墨炉原子吸收光谱法直接测定岩石和土壤样品中的痕量镉。对试样分解、灰化和原子化温度进行了选择, 优化了仪器工作条件。方法检出限为 $0.0066 \mu\text{g/g}$ 精密度(RSD, $n=12$) 低于 8.0%。方法简单、快速、准确, 适用于大批量岩石和土壤样品中痕量镉的分析。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 镉; 岩石; 土壤

中图分类号: O657.31; O614.242; P585.3; S151.93 文献标识码: B

Determination of Trace Cadmium in Rock and Soil Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

SHAO Wen-jun, ZHANG Ji-guang, LIU Jing-jing

(Shenyang Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, The Ministry of Land and Resources, Shenyang 110032, China)

Abstract: A method for the determination of trace cadmium in rock and soil samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was developed. The samples were decomposed by aqua regia-perchloric acid, and trace cadmium in perchloric acid medium was then directly determined by GFAAS without any separation, pre-concentration and without any matrix modifier. The conditions for sample decomposition, temperature of ashing and atomization in GFAAS determination were optimized. The detection limit of the method for cadmium is $0.0066 \mu\text{g/g}$ with precision of less than 8.0% RSD ($n=12$). The method provides the advantages of simple operation, high efficiency, accuracy, and suitable for the determination of trace cadmium in bulk rock and soil samples.

Key words: graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); cadmium; rock; soil

近年来随着分析技术的进步和各种先进仪器的涌现, 使镉的分析尤其是痕量镉的分析方法很多, 目前已报道了多种有关镉的分析方法, 如电感耦合等离子体质谱法^[1-2]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[3-4]、火焰原子吸收光谱法^[5-8]和石墨炉原子吸收光谱法^[9-14]等。

目前, 在地质部门实验室对于痕量镉的测定多数采用石墨炉原子吸收光谱法。有关石墨炉原子吸收光谱法测定痕量镉的文献很多, 但几乎全部是加基体改进剂进行测定的^[9-14]。作者在参照国家标准^[15]的基础上, 对岩石和土壤样品中痕量镉的

石墨炉原子吸收光谱法的测定条件进行了进一步试验, 建立了一个不添加任何基体改进剂的痕量镉的分析方法。方法简便、快速、准确, 经国家一级标准物质的验证, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器

PE-1100B 型原子吸收分光光度计(美国 PerkinElmer 公司), 配镉单元素空心阴极灯。仪器工作条件为: 测定波长 Cd 228.8 nm, 灯电流 8 mA, 光谱带宽 0.7 nm。石墨炉加热程序见表 1。

收稿日期: 2007-10-29; 修订日期: 2008-02-22

基金项目: 国土资源部地质大调查项目资助(DKD9904017)

作者简介: 邵文军(1960-)男, 辽宁沈阳人, 高级工程师, 从事 ICP-AES、ICP-MS、AAS 等分析方法的研究。

E-mail: swj8623@yahoo.com.cn

表1 石墨炉加热程序

Table 1 Heating program of graphite furnace

步骤	温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	t/s			氩气流量 $\nu/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$
		斜坡升温	保持	读出	
干燥	120	10	10		300
灰化	500	10	10		300
原子化	1000~1200	0	3	-1.0 ^①	0
除残	2400	1	4		300

① 数据提前1 s 读出。

1.2 主要试剂

12 mol/L HCl、16 mol/L HNO₃(均为分析纯,广东汕头市西陇化工厂),11.6 mol/L HClO₄(分析纯,天津市鑫源化工厂)。

1.3 实验方法

称取0.2000 g 试样,加入6 mL 浓HCl、2 mL 浓HNO₃、3~4 滴浓HClO₄,在电热板上加热分解,待HClO₄刚冒浓烟溶液体积剩约0.2 mL 时,取下,趁热用蒸馏水定容至20 mL,按仪器工作条件输入校准曲线各点标准值,进样量20 μL ,用氘灯扣背景,直接测定,仪器将自动绘制出校准曲线并打印出样品含量。

1.4 标准曲线的绘制

为了消除基体的影响,选择Cd有一定含量梯度的5个国家一级标准物质(水系沉积物和土壤):GBW 07302[$w(\text{Cd})=0.065 \mu\text{g/g}$],GBW 07426[$w(\text{Cd})=0.150 \mu\text{g/g}$],GBW 07309[$w(\text{Cd})=0.260 \mu\text{g/g}$],GBW 07306[$w(\text{Cd})=0.430 \mu\text{g/g}$]和GBW 07305[$w(\text{Cd})=0.820 \mu\text{g/g}$],按试样测试同样处理、测定,仪器自动打印出标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 试样的分解

Cd一般与Zn的矿物伴生,以硫化物或氧化物形式存在,用王水即可分解。本文选用王水(HCl+HNO₃)、HClO₄分解试样。为确认方法溶样的可靠性,与四酸(HCl、HNO₃、HF、HClO₄)溶样进行比对试验(密码形式)表2结果表明,用王水(HCl+HNO₃)-HClO₄溶样与四酸溶样Cd的测定结果无明显差异。

2.2 试液介质的选择

实验发现,HClO₄的存在对Cd的测试影响较大。无HClO₄存在,测试灵敏度较低;稍有点HClO₄存在,其灵敏度立即得到提高。经试验,HClO₄酸度在0.058~0.232 mol/L,Cd的吸光度基本保持恒定(见表3)。据此,本实验选用试液介质为0.116 mol/L HClO₄。

表2 两种试样分解方法Cd的分析结果比对^①

Table 2 Comparison of the analytical results of Cd in samples with two sample decomposition methods

样品和 标准物质编号	$w(\text{Cd})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		E_a	$\Delta\lg C$
	王水法	四酸法		
样品1	0.055	0.053	0.002	0.02
样品2	0.14	0.13	0.01	0.03
样品3	0.24	0.15	0.09	0.20
样品4	0.10	0.12	-0.02	-0.08
样品5	0.11	0.12	-0.01	-0.04
样品6	0.16	0.13	0.03	0.09
样品7	0.090	0.088	0.002	0.01
样品8	0.17	0.18	-0.01	-0.02
样品9	0.092	0.098	-0.006	-0.03
样品10	0.055	0.056	-0.001	-0.008
样品11	0.067	0.071	-0.004	-0.03
样品12	0.41	0.34	0.07	0.08
GBW 07402	0.070	0.073	-0.003	-0.02
GBW 07404	0.36	0.35	0.01	0.01
GBW 07406	0.14	0.13	0.01	0.03
GBW 07408	0.13	0.14	-0.01	-0.03

① E_a 和 $\Delta\lg C$ 的计算方法参见文献[16]。

表3 高氯酸浓度对吸光度的影响

Table 3 Effect of concentration of perchloric acid on absorbance

$w(\text{HClO}_4)/$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸光度 A				
	Cd含量 0.00 $\mu\text{g/g}$	Cd含量 0.10 $\mu\text{g/g}$	Cd含量 0.20 $\mu\text{g/g}$	Cd含量 0.40 $\mu\text{g/g}$	Cd含量 0.80 $\mu\text{g/g}$
0	-0.003	0.036	0.070	0.120	0.180
0.058	0.000	0.093	0.195	0.400	0.795
0.116	0.002	0.099	0.205	0.408	0.803
0.174	-0.007	0.110	0.203	0.404	0.797
0.232	0.001	0.098	0.201	0.398	0.794
0.348	0.005	0.079	0.171	0.382	0.768

2.3 仪器条件的选择

2.3.1 灰化温度的选择

在实验条件下,灰化温度为400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 时,吸光度分别为0.199、0.208、0.204、0.189、0.116,在400~600 $^{\circ}\text{C}$ 吸光度值基本一致。为避免Cd的挥发损失,本实验选择灰化温度为500 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.2 原子化温度的选择

本实验测试条件下,原子化温度为600 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1500 $^{\circ}\text{C}$ 时,吸光度分别为0.135、0.185、0.209、0.208、0.209,以1000~1200 $^{\circ}\text{C}$ 最为合适,在此温度下,不仅能得到很好的Cd的原子吸收峰,而且还可以使之与背景吸收峰分开;原子化温度高于1500 $^{\circ}\text{C}$,背景值变大,测试精密度也变差(见图1)。根据石墨管的具体情况,本实验确定原子化温度为1000~1200 $^{\circ}\text{C}$ 。

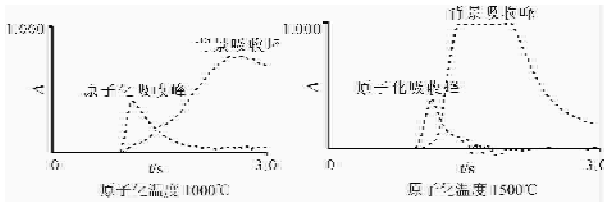


图1 不同原子化温度下原子吸收峰与背景吸收峰

Fig.1 Atomic absorption peak and background absorption peak at different atomization temperature

3 分析方法的质量水平

3.1 检出限

在本实验条件下,用试样空白溶液平行12次测试,Cd含量结果为(单位 $\mu\text{g/g}$):0.014、0.013、0.012、0.012、0.011、0.013、0.016、0.010、0.011、0.012、0.018、0.012,平均值为0.013。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议,以3倍标准偏差计算检出限为 $0.0066 \mu\text{g/g}$ 。多目标调查要求测定Cd的检出限为 $0.03 \mu\text{g/g}$ 。

3.2 准确度和精密度

按照《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[16],选用国家一级标准物质土壤GBW 07401~GBW 07408和岩石GBW 07103~GBW 07108检验方法的精密度和准确度,对每个土壤标准物质平行取样12次进行分析,分别计算平均值与标准值之间的对数差($\Delta\lg C = \lg \bar{w} - \lg w_s$)作为分析方法准确度的指标,并计算方法的精密度(RSD)。表4结果表明,方法的准确度与精密度(低于8.0%)均较好。

表4 方法的准确度与精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	$u(\text{Cd})/10^{-6}$		$\Delta\lg C$	RSD/% ^①
	标准值	平均值		
岩石				
GBW 07103	0.029 ± 0.014	0.033	0.06	-
GBW 07104	0.061 ± 0.021	0.062	0.007	-
GBW 07105	0.067 ± 0.024	0.065	-0.02	-
GBW 07106	0.060 ± 0.025	0.063	0.02	-
GBW 07107	0.033 ± 0.017	0.029	0.06	-
GBW 07108	0.07 ± 0.03	0.067	-0.02	-
土壤				
GBW 07401	4.3 ± 0.6	4.36	0.006	2.1
GBW 07402	0.071 ± 0.022	0.072	0.006	6.4
GBW 07403	0.059 ± 0.022	0.059	0	0
GBW 07404	0.35 ± 0.08	0.32	-0.039	3.4
GBW 07405	0.45 ± 0.09	0.42	-0.030	3.1
GBW 07406	0.13 ± 0.04	0.12	-0.035	4.1
GBW 07407	0.080 ± 0.033	0.082	0.011	3.8
GBW 07408	0.13 ± 0.05	0.12	-0.035	4.1

① 岩石标准物质 GBW 07103~GBW 07108 未计算 RSD。

4 结语

采用王水、高氯酸分解试样,在高氯酸介质中,为消除基体干扰,选用具有含量梯度的同类标准物质作标准曲线,采用低温原子化,不经分离富集,不加任何基体改进剂,直接用石墨炉原子吸收光谱法测定岩石、土壤中的痕量镉,得到满意的分析结果。该方法简单、快速、准确,适用于大批量样品的测试。

5 参考文献

[1] 林光西,徐霞,张静梅. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的镉[J]. 现代仪器, 2007, 22(4): 63-64.

[2] 周丽萍,李中玺,王水提取-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中微量银、镉、铋[J]. 分析试验室, 2005, 24(9): 20-25.

[3] 陈秀娟,洪涛,沈方祥. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的镉[J]. 分析仪器, 2005(3): 37-39.

[4] 吴成. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(5): 990-992.

[5] 张琪,刘琳捐. 高压密闭消解原子吸收光度法同时测定土壤中铜、锌、铅、镉、镍、铬[J]. 化学分析计量, 2007, 16(5): 48-50.

[6] 高芹,邵劲松,余云飞. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中的铅镉铊[J]. 农业环境与发展, 2006(3): 99-101.

[7] 吕跃明. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中的镉[J]. 理化检验:化学分册, 2004, 40(8): 468-469.

[8] 程志臣,王素兰,杨志杰. 原子捕集-火焰原子吸收光谱法测定土壤中的镉[J]. 石油化工环境保护, 2001(1): 45-47.

[9] 邓维群. 无火焰原子吸收分光光度法直接测定地球化学样品中银、镉、铋、砷、锑、锡[J]. 岩矿测试, 1987, 6(2): 120-122.

[10] 曹茂林. 恒温平台石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中镉[J]. 理化检验:化学分册, 1999, 35(4): 178-180.

[11] 孙汉文,温晓华,梁淑轩. 悬浮体进样-原子吸收光谱法测中铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 950-954.

[12] 黄小红,卫勇. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的镉[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(5): 143-144.

[13] GB/T 17141-1997, 土壤质量,铅、镉的测定;石墨炉原子吸收光谱法[S].

[14] 叶家喻,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社, 2004: 119-122.

[15] GB/T 14353.4-93, 铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法镉的测定;石墨炉原子吸收分光光度法[S].

[16] DZ/T D130-2006, 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 北京:中国标准出版社, 2006: 56-57.