

文章编号: 0254- 5357(2004)01- 0067- 03

无色散原子荧光法直接测定海水中的痕量镉

周泳德, 陈志兵, 肖 灵
(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 利用硫脲和 Co^{2+} 对镉易挥发组分的形成有增强作用, 建立了无色散原子荧光光谱直接测定海水中痕量镉的方法, 检出限为 $0.044 \mu\text{g/L}$, 对镉含量为 $2.08 \mu\text{g/L}$ 的样品进行 11 次测定, RSD 为 4.0%, 线性范围为 $0 \sim 20 \mu\text{g/L}$ 。对国家二级海水标准物质进行测定, 结果与标准值相符。

关键词: 镉; 易挥发组分; 海水基体; 无色散原子荧光

中图分类号: O657.31; O614.242

文献标识码: B

海水中镉的含量很低, 一般在 $0.0x \sim 0.x \mu\text{g/L}$, 大多数分析方法因其灵敏度不够而不能直接用于测定, 需要经过分离富集步骤提高分析灵敏度和消除基体干扰。无色散原子荧光法 (AFS) 测定镉的方法报道很少^[1], 本文参照文献[1]的研究, 应用断续流动- AFS 法, 无需分离富集, 直接测定海水中的痕量镉, 方法简便, 准确。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

AFS 1201 原子荧光光度计 (北京海光仪器公司); 断续流动氢化物发生装置 (北京海光仪器公司); 镉特制高强度编码空心阴极灯 (北京真空电子技术研究所)。

仪器测量条件: 负高压 220 V; 灯电流 30 mA; 原子化器温度 400°C ; 载气流量 0.4 L/min ; 屏蔽气 1 L/min ; 测量方式为峰面积; 工作方式为断续流动; 积分时间 10 s。

继续流动工作程序: 断续流动系统具有样品及试剂消耗量少, 进样量易控制等优点, 其流路见图 1。仪器由微机控制分步骤工作, 第一步, 样品和 KBH_4 各自通过蠕动泵引入, 进入各自管道中; 第二步, 泵停止运转以便操作者将样品放入载流中; 第三步, 泵高速运动, 载流迅速将样品送入混合

器, 使其与 KBH_4 反应。载气将所生成的挥发物经气液分离后送入石英炉中。

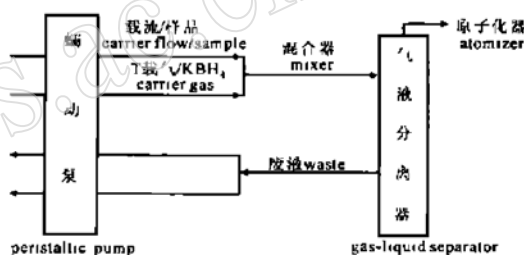


图 1 断续流动系统原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the intermittent flow system

1.2 主要试剂

KBH_4 溶液: $\rho(\text{KBH}_4) = 30 \text{ g/L}$, 3 g/L KOH 介质。

镉标准溶液: 储备液 $\rho(\text{Cd}) = 1.0000 \text{ g/L}$, 逐级稀释至工作液 $\rho(\text{Cd}) = 0.10 \text{ mg/L}$, 介质均为 0.32 mol/L HNO_3 。

混合试剂: 称取硫脲 25 g, 溶解于 100 mL 6 mol/L HCl 中, 加入 $\rho(\text{Co}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ 的溶液 50 mL, 水稀释至 250 mL, 摇匀备用。

1.3 实验方法

准确移取 $\rho(\text{Cd}) = 0.10 \text{ mg/L}$ 的 Cd 标准工作液 $0.00 \sim 5.00 \text{ mL}$ 于 100 mL

收稿日期: 2003-04-11; 修订日期: 2003-07-02; 作者简介: 周泳德 (1962-), 男, 江苏省溧阳市人, 高级工程师, 从事岩矿和水质分析工作。

容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。倒入 150 mL 烧杯中, 加入混合试剂 10 mL, 摇匀待测。

移取 100 mL 待测海水于 150 mL 烧杯中, 加入 10 mL 混合试剂, 摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 载气流速的影响

对于 2 μg/L Cd 溶液, 载气流速试验结果见表 1, 试验数据表明, 载气 0.40 L/min, 屏蔽气 1.00 L/min 时, Cd 的荧光强度最大。

表 1 不同载气流速下 Cd 的荧光强度值
Table 1 Cadmium fluorescence intensity under varying carrier gas flow rates

$V_{\text{载气}}/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	I_f	$V_{\text{屏蔽气}}/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	I_f
0.3	1 076	0.40	780
0.4	1 100	0.60	790
0.50	1 050	0.80	980
0.60	970	1.00	1 065
0.70	910	1.20	1 050
0.80	885	1.40	1 010
1.00	840		

① 固定屏蔽气流速 1.00 L/min; ② 固定载气流速 0.40 L/min。

2.2 原子化温度的影响

不同的原子化温度, Cd 的荧光强度不同, 实验数据见表 2。试验表明, 300~ 600 ℃原子化, Cd 的荧光强度最强, 且变化不大。选定 400 ℃作为最佳原子化温度, 在此温度下, 无火焰发生与火焰原子荧光相比, 可消除大量基体干扰。

表 2 原子化温度对 Cd 荧光强度的影响
Table 2 Effect of atomization temperature on cadmium fluorescence intensity

$t/^\circ\text{C}$	I_f	$t/^\circ\text{C}$	I_f
0	355	500	653
100	502	600	667
200	608	700	464
300	658	800	413
400	682		

2.3 酸度试验

HCl 最佳浓度为 0.22~ 0.28 mol/L, 这与文献 [1] 所得的结论一致, 故选择 0.24 mol/L。

2.4 还原剂浓度

KBH_4 的浓度影响样品的峰高, KBH_4 浓度在 20

~ 30 g/L 时, Cd 荧光强度最大且平稳, 本文选定 $\rho(\text{KBH}_4) = 30 \text{ g/L}$ 。

2.5 硫脲和 Co^{2+} 的增敏作用

在 2.0 μg/L Cd 标准溶液中, 改变硫脲和 Co^{2+} 的浓度, 测定结果见表 3。数据表明: 硫脲与 Cd 形成水溶性化合物, 对 Cd 测定有抑制作用, 且随着硫脲浓度的增大而加强。 Co^{2+} 对 Cd 的测定有明显的增敏作用, 在 Co^{2+} 浓度 < 0.20 μg/mL 时, 增敏作用随着 Co^{2+} 浓度的增加而加强, 但 Co^{2+} 过量信号反而下降。在 Co^{2+} 的存在下, 同时加入硫脲, 可加强 Co^{2+} 对 Cd 易挥发组分产生的增敏作用, 且 Co^{2+} 浓度在 0.20~ 1.00 μg/mL 增敏作用有一个平台, 本文采用 10 g/L 硫脲和 1.00 μg/mL Co^{2+} 作为 Cd AFS 测定的增敏剂。

表 3 硫脲和 Co^{2+} 浓度对测定 Cd 的影响
Table 3 Effects of thiourea and Co^{2+} concentration on Cd signal intensity

$\rho_{\text{硫脲}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	I_f	$\rho^{(1)}(\text{Co}^{2+})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	I_f	$\rho^{(2)}(\text{Co}^{2+})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	I_f
0	476	0.00	471	0.00	58
1	244	0.05	925	0.05	734
2	204	0.10	1 200	0.10	1 119
5	82	0.20	1 342	0.20	1 375
10	60	0.50	1 312	0.50	1 401
15	54	1.00	1 244	1.00	1 449
20	34	1.50	1 107	1.50	1 258
25	14	2.00	1 008	2.00	1 240
30	0	2.50	992	2.50	1 131
		3.00	825	3.00	1 001

① 不加硫脲; ② 固定硫脲 10 g/L。

2.6 精密度和检出限

在本法实验条件下, 对 Cd 含量为 2.08 μg/L 的海水样品进行 11 次连续测定, 所得结果 (μg/L) 为 2.02 2.04 1.97 1.99 2.03 2.10 2.10 2.12 2.14 2.19 2.23; 平均值为 2.08 μg/L, 计算 RSD 为 4.0%。

在本法实验条件下, 对空白样品进行 11 次连续测定, 测得该方法的检出限 (3s) 为 0.044 μg/L。

2.7 线性范围

按实验方法绘制工作曲线。Cd 的质量浓度在 0~ 20 μg/L 时与荧光强度 (I_f) 呈线性关系, 线性方程为 $I_f = 134.0757 \times C + 4.5480$ (C 为质量浓度 μg/L), 相关系数 $r = 0.9995$; 在 10~ 400 μg/L Cd 时, 采用二次回归, 相关系数 $r = 0.9997$ 。

2.8 干扰试验

针对海水中不同的组分, 以及可能对原子荧光测定 Cd 产生干扰的金属元素作了干扰试验。在选定的条件下测定 $2.0 \mu\text{g/L}$ Cd, 当相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时, 干扰元素的允许量见表 4。实验表明, 海水中各组分对本法无干扰, 特别是对此法有干扰的 Cu Pb Zn 在海水中的含量均低于允许量, 可不经分离直接对海水进行测定。

表 4 AFS 测定 Cd 的干扰试验
Table 4 Interference test of determination of Cd by AFS

元素 El.	$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		元素 El.	$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	允许量	海水组分		允许量	海水组分
K	6.0×10^5	3.8×10^5	Mn	500	0.2
Na	50.0×10^6	10.77×10^6	La	1×10^4	0.003
Ca	1.0×10^6	4.12×10^5	Y	4×10^3	0.001 3
Mg	1.8×10^6	1.29×10^6	Cr	1×10^4	0.3
Fe	200	2	V	1×10^4	2.5
Mo	20	10	As	1×10^3	3.7
Cu	50	0.5	Sb	1×10^4	0.24
Au	1	0.004	Hg	5	0.03
Zn	10	4.9	Sn	1	0.01
Ni	100	1.7	Se	5	0.2
Bi	100	0.02	Te	10	—
Pb	1	0.03	Ge	10	0.05
Ti	5×10^4	1	Ga	200	0.03
Ag	5	0.04	In	10	0.000 1
Al	5×10^5	2	Tl	200	0.01

2.9 准确度和回收率

对国家海水标准物质 GBW(E) 080040(标准值为 $1.00 \mu\text{g/L}$ Cd), 以及连云港近海海水样品分析, 结果见表 5。对镉含量较低的样品, 可浓缩后测

定。

表 5 样品测定结果
Table 5 Analytical results of Cd in samples

样品号 sample No.	$\rho(\text{Cd}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	标准值 standard	测定值 found
海水-1	—	0.17
海水-2	—	0.10
海水-3	—	0.25
海水-4	—	0.05
GBW(E) 080040	1.00	1.02 1.00 1.03 0.98 1.02

按实验方法, 对 GBW(E) 080040 进行加标回收试验, 结果见表 6。

表 6 加标回收试验
Table 6 Results of recovery test

$\rho(\text{Cd}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				回收率 recovery (%)
GBW(E) 080040	加入 Cd 量 added amount	测得总量 total amount	回收量	
1.00	0.00	0.98	—	—
1.00	1.00	2.00	1.02	102
1.00	1.50	2.48	1.50	100
1.00	2.00	3.05	2.07	104
1.00	2.50	3.38	2.40	96

3 参考文献

- [1] Guo Xiaowei, Guo Xuming. Studies on the Reaction Between Cadmium and Potassium Tetrahydroborate in Aqueous Solution and Its Application in Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analytical Chimica Acta*. 1995(310): 377—385.

Direct Determination of Trace Cadmium in Seawater by Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHOU Yong-de, CHEN Zhi-bing, XIAO Ling
(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing Jiangsu 210018, China)

Abstract: Based on the enhancement effect of thiourea and Co^{2+} on formation of cadmium volatile component, a method for the direct determination of trace cadmium in seawater by atomic fluorescence spectrometry was established. The detection limit of the method was $0.044 \mu\text{g/L}$ for Cd with dynamic linear range of 0~ $20 \mu\text{g/L}$. The analytical precision for the sample with $\rho(\text{Cd}) = 2.08 \mu\text{g/L}$ was 4.0% RSD ($n = 11$). The method has been applied to the determination of trace Cd in standard reference seawater sample [GBW(E) 080040] with satisfactory results.

Key words: cadmium; volatile component; atomic fluorescence spectrometry; seawater