

M₆ 石墨炉原子吸收测定微量镉的方法研究

吴建政

(河南省岩石矿物测试中心, 郑州, 450053)

摘要:研究了直接用标准溶液做曲线, SOLAAR M₆ 石墨炉原子吸收测定样品中微量镉的分析方法, 试样经酸分解, 以 0.2% NH₄H₂PO₄—0.5% Mg(NO₃)₂ 做改进剂, 方法检出限为 0.008μg/g(0.20000g 样品), 经国家一级标准物质中镉的测定验证, 结果与标准值相符, 12次测定的 RSD 为 -8.1%~4.1%, 可用于测定水系、岩石矿物、选冶等样品中的微量镉。

关键词:SOLAAR M₆; 改进剂; 镉; 石墨炉原子吸收

中图分类号:O657.31 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2002)05-0038-03

The Analysis Method of Trace Cd in Samples by SOLAAR M₆ GFASS

WU Jian-zheng

(The Geoanalysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450053, China)

Abstract: The analysis method of trace level Cd in samples was studied in the paper. Using standard solution to do the analysis calibration and SOLAAR M₆ GFASS as determination instruments, the samples were dissolved. Using 0.2% NH₄H₂PO₄ 0.5% Mg(NO₃)₂ as modifier determined by SOLAAR M₆ GFASS, the detection limit is 0.008μg/g (0.20000g of sample). The method has been applied to the determination of trace Cd in the national standard samples. The results are in agreement with certified values with precision of -8.1% to 4.1% RSD(n=12). The method can be used in the determination of trace Cd in rock and mineral samples.

Key words: SOLAAR M₆; matrices modifier; Cadmium; GFASS

在自然界中, 元素镉一般与锌的矿物伴生一起, 以硫化物或氧化物形式存在, 含量很低, 因镉在环境保护、土壤改良、部分矿物选冶中是有害成分, 同时镉又是地质找矿的重要指示元素, 故镉在化探、找矿、选冶、环保等方面是主测元素之一, 测量的准确度、精密度

要求很高, 过去受仪器设备所限, 在样品测试中, 多数采用日立 180-80 石墨炉原子吸收法测定镉的含量, 因用标准溶液做曲线测定结果偏低, 而普遍采用标准物质随同样品一起处理来做标准曲线, 这样做方法本身易产生测量结果的系统误差, 且不同的样品种类

• 收稿日期: 2002-06-29

作者简介: 吴建政(1967-), 男, 河南郑州人, 工程师, 在读工程硕士, 从事岩石矿物测试和化探质量管理工作。

标准物质不全,对测定结果的精密度与准确度产生很大影响。为了满足不同类型样品测试质量要求,本文利用 Thermo Elemental SOLAAR M_6 型原子吸收分光光度计在以前基础上研究建立了直接用标准溶液做曲线,石墨炉原子吸收准确快速测定岩石矿物样品中微量镉的分析方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

(1)仪器: Thermo Elemental SOLAAR M_6 型原子吸收分光光度计;镉空心阴极灯(北京市朝阳区天宫电器厂);Thermo Elemental 石墨管;测定波长 228.8nm、灯电流 5mA、光谱带宽 0.5nm、Zeeman 扣背景。

(2)镉标准溶液:称取经稀盐酸处理过的光谱纯金属镉粒 1.0000g,溶于 20mL 王水中,冷却移入 1000mL 容量瓶中,5% 盐酸定容,此标液浓度为 1mg/mL;所用硝酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸等试剂均为优级纯。

1.2 试验条件选择

用国家标准物质 GSD1-12 及镉标准溶液分别对普通石墨管、长寿命石墨管、平台石墨管试验,结果表明平台石墨管效果最好,试验条件见表 1。

表 1 试验条件

参数	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	斜坡 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	保持时间 (s)	氩气流量 (L/min)
干燥	90	10	30	0.2
干燥	120	5	10	0.2
灰化	400	150	20	0.2
灰化	500	200	20	0.2
原子化	1450	0	3	Off
净化	2400	0	3	0.2

1.3 工作曲线

经试验设置主标准溶液浓度为 5 ng/mL,由仪器智能稀释为 0.25、0.5、1、2、5

ng/mL 标准系列,基体改进剂选择湿法由仪器自动加入,以峰高吸收信号作图见图 1。

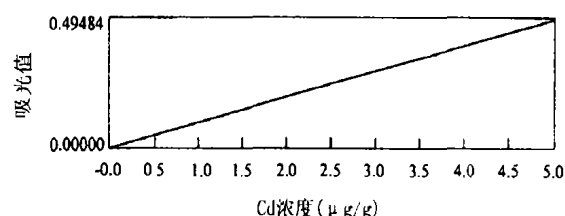


图1 工作曲线

1.4 样品前处理

经对 HNO_3 — HF — HClO_4 体系、 HNO_3 — HF — H_2SO_4 体系两种溶样体系试验表明: HNO_3 — HF — HClO_4 体系溶样,国家标准物质 GSD 系列测定结果稍有偏低,且易引起石墨管爆裂,原因是在溶样时产生的氯根(Cl^-)与镉形成 CdCl_2 而挥发损失, HNO_3 — HF — H_2SO_4 体系溶样测定结果正常,具体操作步骤如下:

称取 0.2000g 样品于 40mL 聚四氟乙烯钳锅中,加入 5mL HNO_3 , 10mL HF , 1mL 1+1 H_2SO_4 置电热板上,加热至硫酸白烟冒净,取下稍冷,加 1+1 HNO_3 2mL 提取,定容至 25mL 塑料比色管中。

2 结果与讨论

2.1 灰化、原子化条件选择

在研究中发现:灰化、原子化温度在一定范围内变化时,标准系列的吸光度变化不大,但不同的样品都有较大的变化,产生这一现象的原因是不同的样品具有不同的基体,如 Co、Ni、Fe、Li、Mg、Mn、Mo 对镉都有负干扰,原子化时基体对镉产生了不同程度的干扰,因此本文在优化灰化、原子化温度时,为了兼顾标准系列和样品这两者因素,经过反复试验,采取多步斜坡升温法确定下了灰化、原子化条件。

2.2 基体改进剂

因镉是易挥发元素,不加基体改进剂,随试液介质不同,一般在 400~600℃ 之间挥发,故本文用 1% HNO₃ 做溶液,2ng/mL 镉标准对基体改进剂进行了深入研究试验结果表明:用 0.2% NH₄H₂PO₄ + 0.5% Mg(NO₃)₂ 做基体改进剂,灰化温度可达 700℃、最佳温度为 500℃,通过磷酸二氢铵、硝酸镁对标准物质镉的影响研究发现,磷酸二氢铵量大于 0.2%、硝酸镁量大于 0.5% 对镉的吸光度无明显影响,磷酸二氢铵量小于 0.15%、硝酸镁量小于 0.4% 时,样品的吸光值降低很多,当磷酸二氢铵量小于 0.1%、硝酸镁量小于 0.3% 时吸光度几乎降为零,故本文选用 0.2% 磷酸二氢铵—0.5% 硝酸镁,经试验基体改进剂加入量大于 5μL 对镉的吸光度无明显影响,为保护石墨管节约成本,选择基体改进剂的加入量为 5μL。

2.3 多步斜坡升温

本文研究的多步斜坡升温是将干燥分为 90℃ 和 120℃ 两步,灰化分为 400℃ 和 500℃ 两步升温,90℃ 干燥能防止液体暴溅,400℃ 灰化能让镉和磷酸二氢铵、硝酸镁有一个充分反应的余地,从而有利于在 500℃ 灰化去除基体干扰更好保护镉,使原子化信号不出现双峰,得到较好重现性,具体见表 1。

2.4 精密度和准确度

用试验方法和最佳条件,对 12 个 GSD 系列国家标准物质中的每一个标准物质进行 12 次分析,分别计算,平均值和推荐值之间的相对误差(RE%) 相对标准偏差(RSD%) 测定结果见表 2。

在生产样品测定中,曾对 6 个不同选矿样品进行加标回收试验,测定结果见表 3。加标回收率在 99.7%~100.5%

2.5 检出限

以空白试验标准偏差的三倍计检出限,经

21 次空白试验计算镉检出限为 0.008 μg/g。

表 2 方法的精密度、准确度试验结果

次数	平均值	标准值	RSD(%)	RE(GBW)
GSD-1	0.086	0.088	6.1	-1.8
GSD-2	0.061	0.065	8.6	-5.5
GSD-3	0.092	0.100	9.7	-8.1
GSD-4	0.205	0.190	9.2	7.9
GSD-5	0.824	0.820	9.0	0.5
GSD-6	0.417	0.430	8.5	-3.1
GSD-7	1.058	1.050	7.4	0.8
GSD-8	0.081	0.081	9.1	0.00
GSD-9	0.258	0.260	6.8	0.7
GSD-10	1.130	1.120	5.3	0.9
GSD-11	2.395	2.300	5.3	4.1
GSD-12	4.134	4.000	5.0	3.4

注:平均值为 12 次测量结果平均值。

表 3 样品标准加入回收试验结果

编号	m(Cd)μg			回收率 (%)
	样品含量	加入量	测定值	
选 1	4.48	10	10.40	99.9
选 2	10.08	10	20.60	100.5
选 3	11.56	10	21.48	99.9
选 4	17.20	20	37.60	100.2
选 5	20.04	20	39.76	99.7
选 6	30.00	30	60.53	100.4

3 结论

本文克服了过去用标准物质做曲线测定镉含量的不足,采用标准溶液做曲线,对试验方法和最佳条件进行了研究和探讨,确定了 SOLAAR M₆ 石墨炉原子吸收测定不同样品中镉的分析方法,通过用国家一级标准物质 GSD 系列进行检验,分析方法的准确度和精密密度完全符合 DZ/T0167-1995,及有关标准规范对镉的分析质量要求,可用于地质找矿、选冶、环保、土壤等领域镉的测试。

参考文献:

- [1] B 威尔茨. 原子吸收光谱法[M]. 余国辉译. 北京:海洋出版社.