

用超脉冲背景校正技术轻松测定环境水样

介绍

分析环境水样中的微量元素经常碰到的问题是未知基体。样品间元素含量可能差异很大，样品前处理过程中的污染也很难评价。经常碰到要测量固体含量很高的样品中的微量元素。在这类应用中，海水是比较困难的。这篇论文是用石墨炉分析两个海水样品（分别是 0.1%NaCl 和 1%NaCl 中）的 Cr/Cd/Se。

Cr 的原子化温度比较高（大概 1400℃），大多数情况下不需要基体改进剂。Cd 容易挥发，原子化温度较低（大概 700℃），可能要用基体改进剂使之稳定，提高原子化温度，通常用磷酸氢二铵。

Se 极易挥发，总需要基体改进剂如镍，锰，钙，镧，钡的硝酸盐，提高原子化温度，降低化学和光谱干扰。测量硒时最常见的光谱干扰是铁和磷酸盐造成的。

实验

仪器

使用的是 GBC AVANTA SIGMA 原子吸收光谱仪，有超脉冲氙灯背景校正。软件控制主机，石墨炉和自动进样器，操作人员通过软件开发方法，采集和保存数据。实时的彩色图形可以同时显示总吸光度和背景，方便操作人员优化方法。标准溶液和样品产生的所有结果文件和图形文件和方法文件都可以保存在计算机硬盘上，可以随时访问。Cr/Cd/Se 的测量条件见表 1a。全分析用的都是 GBC 热解涂层石墨管。镉和锡用的是超灯 (Photron Pty Ltd, Australia)，铬用的是普通元素灯 (GBC 科学仪器公司)。

试剂

1000ug/ml 的镉/锡/铬标准溶液，Aristar 级硝酸和分析纯氯化钠和硝酸镍。所有的化学品都由 BDH 化学品公司（澳大利亚）购得。水则由一级水经反渗透，离子交换处理 (Modulab, reagent grade model water system, continental water systems Pty Ltd, Australia)。

样品和标准品

样品是美国环境保护署的质控样品 WS378（饮用水）。样品 1 是取 10ml 浓样品转移至 1 升的容量瓶，加 5ml 浓硝酸，用去离子水定容。样品 2 和 3 是取 10ml 浓样品至 1 升容量瓶，5ml 浓硝酸，分别用含 0.1%NaCl 和 1%NaCl 的水定容。样品 2 的基体含有 1000mg/ml 钠离子，样品 3 含有 10000mg/ml 钠离子。由 1000mg/ml 标准溶液根据 WS378 各元素含量稀释至合适浓度。无须使用标准加入法。样品体积见表 1，用的是 GBC 带平台的石墨管。

	Cd	Cr	Se
波长	228.8	357.9	196.0
狭缝宽度	0.5	0.5	1.0
背景校正	ON	ON	ON
测量模式	峰高	峰面积	峰面积
样品体积	15	15	16
基体改进剂体积 (ul)	Nil	Nil	5

表 1 测量 3 个海水样品中的 Cr/Cd/Se 的条件。保护气是氩气。

结果

Ca 和 Cr 没有使用基体改进剂, 尽管基体改进剂可以提高灰化和原子化温度, 降低背景信号。这样做是为了评价超脉冲背景校正的有效性。如表 2 所述, 基体中含 1.0%NaCl 时 Cd 信号出现的温度随之改变, 这样 Cd 和背景信号出现的时间很接近, 两者有重叠, 用常规的背景校正有困难。Cd 信号出现的时间有所改变表明 NaCl 与 Cd 有相互作用。这篇论文中有意不使用基体改进剂, 使 Cd 和 NaCl 的信号同时出现。

基体	信号出现的温度	
	Cd	NaCl
0.5% HNO ₃	470	
0.5% HNO ₃ 和 0.1% NaCl	470	670
0.5% HNO ₃ 和 1% NaCl	670	670

表 2: Cd 和 NaCl 在不同基体中信号出现的温度

基体	信号出现的温度	
	Cr	NaCl
0.5% HNO ₃	400	
0.5% HNO ₃ 和 0.1% NaCl	400	670
0.5% HNO ₃ 和 1% NaCl	500	670

表 3: Cr 和 NaCl 在不同基体中信号出现的温度

元素	样品	测量值	验证值	95% 置信水平的浓度范围
Cd	1	7.1	7.4	5.3-8.8
	2	6.7	7.4	5.3-8.8
	3	7.1	7.4	5.3-8.8
Cr	1	61	67	56.5-77.3
	2	70	67	56.5-77.3
	3	61	67	56.5-77.3
Se	1	9.7	9.3	5.8-11.6
	2	9.5	9.3	5.8-11.6
	3	7.6	9.3	5.8-11.6

表 4 EPA WS378 水样在不同基体中 Cr/Cd/Se 的测量结果, 并与 EPA 的验证值相比较。所有的浓度单位都是 mg/L。

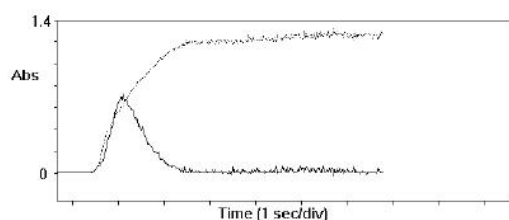


Figure 1: Cadmium trace

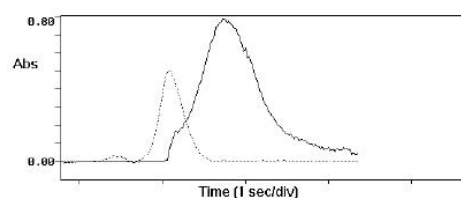


Figure 2: Chromium trace

信号峰表明超脉冲背景校正准确的扣除了很高的背景吸收 (1.2Abs), 没有校正过度。表 4 的结果与验证值很接近, 所有的结果都落在 95% 置信水平以内, 重复性很好。

Cr 比 Cd 难挥发的多, 在 1400°C 挥发, 而 NaCl 的挥发温度低得多 670°C。样品和背景之间

分得很开，对超脉冲背景校正而言没有任何困难（图 2）。表 4 表明 Cr 的结果都在 95%置信水平内，与真值非常一致。

Se 受基体干扰很难测量。加入 1%的硝酸镍作基体改进剂（EPA 推荐的基体改进剂）。WS378 在三种基体下 Se 的结果都在 95%置信水平内（表 4）。尽管样品信号和背景有重叠，超脉冲背景校正能够准确扣除背景（图 3）。

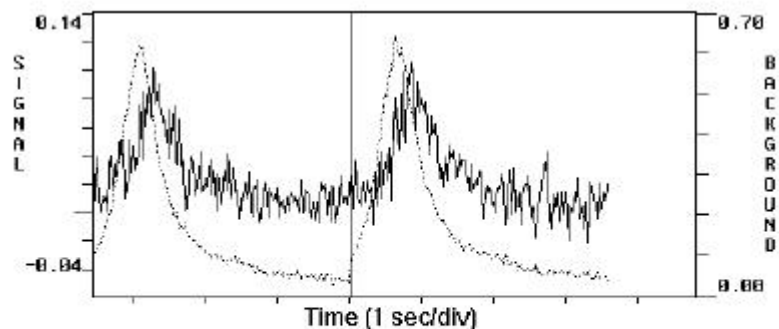


Figure 3. Selenium trace

石墨炉方法

Cd 的石墨炉方法

	温度	斜坡时间	保持时间	保护气
步骤 1	90	1.0	10	惰性气
步骤 2	120	20	5.0	惰性气
步骤 3	120	0.5	0.5	无
步骤 4	1200	0.7	5.0	无
步骤 5	2600	1.0	2.0	惰性气

Cr 的石墨炉方法

	温度	斜坡时间	保持时间	保护气
步骤 1	90	2.0	3	惰性气
步骤 2	120	30	5.0	惰性气
步骤 3	600	10	5.0	惰性气
步骤 4	600	0.5	0.5	无
步骤 5	2700	2.0	1.0	无
步骤 6	2800	1.0	2.0	惰性气

Se 的石墨炉方法

	温度	斜坡时间	保持时间	保护气
步骤 1	90	1.0	10	惰性气
步骤 2	110	20	5.0	惰性气
步骤 3	1350	15	5.0	惰性气
步骤 4	1350	0.5	0.5	无
步骤 5	2300	1.0	2.0	无
步骤 6	2600	1.0	2.0	惰性气

讨论

盐水不经稀释或不使用基体改进剂直接进石墨炉进行分析是比较困难的, 因为有严重的背景干扰。必须小心使用基体干燥并灰化。灰化阶段改变被分析元素的形态可能会影响测量的准确性和重复性。所以应尽可能避免形成挥发性氯化物造成原子化阶段的信号损失。这类样品背景吸收会非常高, 扣背景可能会过头, 对这三种元素的测量产生不利影响。但是在我们的工作中没有发生过度校正的问题, 信号反映了样品含量。

结论

这篇论文用比较难的含有高盐基体的环境样品来评价仪器的性能。结果和图(图 1, 2, 3)表明测量是准确的, 超脉冲背景校正是可靠的。如果样品信号和背景有重叠, 要避免校正过度, 背景校正的频率要足够快(200Hz)是非常重要的。

参考文献

- 1 Docekalova, H., Docket, B., Komarek, J., and Novotny, I., J. Anal. At. Spectro., 1991,6,661,668
- 2 Tassel, D.L.Slave, V.I., and Mandjukov, P.B., Spec. Act Rev. 1990,13,225-274
- 3 Edgier, R.D., At. Absorpt. Newels. 1975,14,127
- 4 Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, USEPA, 600/4-79-020, Revised March, 1983. Method 270.2