

文章编号: 1003-7837(2002)02-0139-05

化学蒸气发生—原子荧光光谱法 测定皮革和纺织品中可溶性痕量镉

刘天平, 孙红英, 刘宏江

(广州有色金属研究院分析检测研究中心, 广东 广州 510651)

摘要: 为建立化学蒸气发生—原子荧光光谱法测定皮革和纺织品中可溶性痕量镉的方法, 研究了还原剂浓度、酸度、催化剂浓度、共存元素以及仪器条件等主要因素对测定的影响. 选择了最佳试验条件, 检出限为 0.8 ng/g, 加标回收率在 95%~107% 之间, 能满足国际标准规定限量的测定要求.

关键词: 化学蒸气发生; 原子荧光光谱法; 镉; 痕量分析

中图分类号: **文献标识码:** A

化学蒸气发生作为原子光谱法中的样品引入方法被认为是一种极为有效的方法, 具有灵敏度高, 选择性好的特点. 化学蒸气发生与原子荧光光谱法的联用已成为发展较快的痕量分析技术, 成功地应用于生物样品、河底沉积物以及自来水样品中痕量镉的测定^[1]. 目前, 由于对出口皮革和纺织品中重金属含量的要求更加严格, 依据国际标准 ISO105-e04 用人工汗液浸取样品, 可溶性镉应在 1 μg/L 以下, 而原有的原子吸收光谱分析方法的检出限远不能达到这一测定要求. 本试验采用断续流动装置来实现溶液中镉易挥发组分的化学蒸气发生, 利用无色散原子荧光光度计进行测定, 并对各种影响因素进行了研究, 得到了满意的结果.

1 试验部分

1.1 原理

在酸性介质及催化剂的作用下, 试液中的镉与硼氢化钾反应生成镉的挥发性组分, 与反应生成的氢气和载气(氩气)混合, 进入原子化器形成氢—空气—氩火焰, 并在此被原子化. 镉的热原子蒸气受空心阴极灯发射的特定波长的光能激发, 处于基态的外层电子跃迁到较高能级, 并在返回到较低能级的过程中辐射出原子荧光, 其荧光强度与溶液中镉的浓度成正比. 与标准系列比较定量.

1.2 仪器及试剂

北京万拓仪器有限公司生产的 AFS-2202a 型双道原子荧光光度计及断续流动进样装

收稿日期: 2002-05-30

作者简介: 刘天平 (1961-), 男, 广东龙川人, 高级工程师, 学士.

置;计算机系统和镉编码空心阴极灯。

试验用水为去离子水,所用试剂除盐酸、硝酸为优级纯外,其余均为分析纯。盐酸(6 mol/L);硝酸(7.5 mol/L);硫脲溶液(100g/L),现用现配; Co^{2+} 溶液(0.05 g/L)。

KBH_4 溶液(10~60 g/L):溶解在 5g/L KOH 溶液中,临用前配制。

镉标准储备溶液(1000 mg/L):按常规方法配制,使用时用 0.6 mol/L 盐酸逐级稀释,最后配成 0.100 mg/L 镉标准使用溶液。

人工汗液:0.37 g/L L-组氨酸,5.0 g/L NaCl,2.2 g/L NaH_2PO_4 ,pH 约 5.5。

1.3 试验步骤

1.3.1 试样溶液的制备

称取 1.00 g 皮革或纺织品试样置于 150 mL 具塞三角烧瓶中,加入 50 mL 人工汗液,在温度(37±1)°C 下恒温振荡 1 h,然后过滤并洗涤,滤液待测。

1.3.2 标准系列配制

分别吸取 0,0.25,0.50,1.00,2.00 mL 镉标准使用溶液于 50 mL 比色管中,加水至 25 mL,依次加入 2mL 6 mol/L HCl,5 mL 100 g/L 硫脲和 1 mL 0.05 g/L Co^{2+} 溶液,用水稀释至刻度,摇匀。相应浓度分别为 0.00,0.50,1.00,2.00,4.00 $\mu\text{g/L}$ 。该标准系列现用现配。

1.3.3 试液分析

吸取 25.00 mL 上述待测试液于 50 mL 比色管中,以下手续同标准系列配制。

按照仪器操作规程设定工作参数(仪器测量条件见表 1,断续流动程序见表 2)进行标准系列的测定,以荧光强度对质量浓度作工作曲线,然后测定试液,仪器自动计算并打印分析结果。

2 试验条件的选择

2.1 仪器条件的选择

2.1.1 空心阴极灯灯电流

灯电流与相对荧光强度(检出信号强度与背景信号强度之比)的关系如图 1 所示。灯电流过小,灵敏度降低;灯电流过大,会缩短灯的使用寿命。选择灯电流为 50 mA(辅助电流为 25 mA),可以得到较大的荧光强度比值和很好的灵敏度。

2.1.2 原子化器高度

原子化器高度与试样的原子化效率有关。由图 2 可见,当原子化器观测高度为 16 mm 时,相对荧光强度最大。故选择原子化器高度为 16 mm。

2.1.3 载气流量

万方数据

表 1 仪器测量条件

Table 1 Determination conditions of instruments

项目	参数
PMT 负高压/V	280
原子化器温度/°C	200
原子化器高度/mm	16
灯电流/mA	50
载气流量/(mL·min ⁻¹)	500
屏蔽气流量/(mL·min ⁻¹)	1000
延迟时间/s	1
读数时间/s	10
测定方式	标准曲线法
积分方式	峰面积

表 2 断续流动程序

Table 2 Intermittent flow program

步骤	时间/s	泵转速/(r·min ⁻¹)	读数
1	5	0	No
2	10	100	No
3	5	0	No
4	16	120	Yes
5	0	0	No

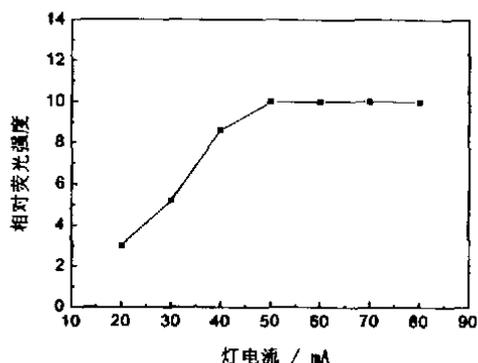


图 1 灯电流与相对荧光强度的关系

Fig. 1 Relation between lamp current and relative fluorescence intensity

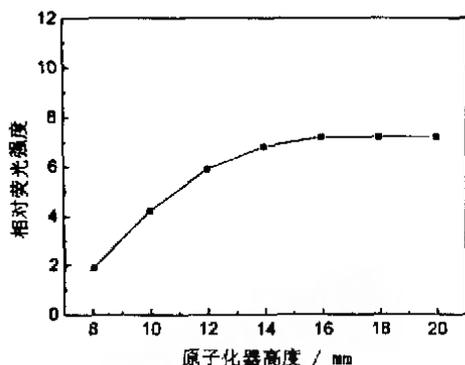


图 2 原子化器高度对相对荧光强度的影响

Fig. 2 Influence of height of atomizer on relative fluorescence intensity

载气流量与荧光强度有一定的关系. 从图 3 可以看出, 由于反应所生成的镉挥发性组分具有较低的稳定性, 为了提高测定的精度, 载气流量要高于测定一般的可形成氢化物元素. 当屏蔽气流量固定为 1000 mL/min 时, 选择载气流量为 500 mL/min, 可得到稳定的较大的荧光强度比值, 而且此时氩气消耗量适中.

2.2 还原剂浓度对反应的影响

在化学蒸气发生方法中一般采用硼氢化钾作为还原剂. KBH_4 水溶液不太稳定, 需加入适量的 KOH, 但 KOH 的加入量不能过多, 否则会降低反应的酸度和灵敏度. 在本试验过程中 KOH 的浓度始终保持 5 g/L. 试验表明: KBH_4 浓度太低时, 不利于还原反应的进行; 当其浓度达到 30 g/L 时, 才有比较高的荧光强度; 过高的浓度会产生大量的氢气反而稀释原子蒸气的浓度, 同时反应也会太剧烈, 易引起液相干扰, 导致荧光强度下降. KBH_4 的浓度也影响反应的酸度范围, 当其浓度增加时, 酸度也需相应加大. 选择 KBH_4 浓度为 30 g/L 可以满足试样的测定要求.

2.3 酸度对反应的影响

在上述条件下试验了盐酸酸度对反应的影响, 如图 4 所示. 盐酸酸度过小或过大, 都对镉挥发性组分的产生不利, 会使荧光强度值呈下降趋势. 当盐酸浓度在 0.22~0.28 mol/L 范围时, 荧光强度达到最大的恒定值. 本试验选用 0.24 mol/L 盐酸.

对硝酸酸度也进行了试验, 得到类似的结果, 适宜硝酸浓度为 0.18~0.26 mol/L.

2.4 催化剂对反应的影响

在镉还原反应过程中, 硫脲和 Co^{2+} 的存在会大大提高原子蒸气的生成效率, 从而提高测定的灵敏度. 因此, 硫脲和 Co^{2+} 被认为是反应的催化剂. 经过试验, 最后选定硫脲的质量浓度为 10 g/L, Co^{2+} 的质量浓度为 1 mg/L. 所加入的催化剂对反应的酸度范围没有影响.

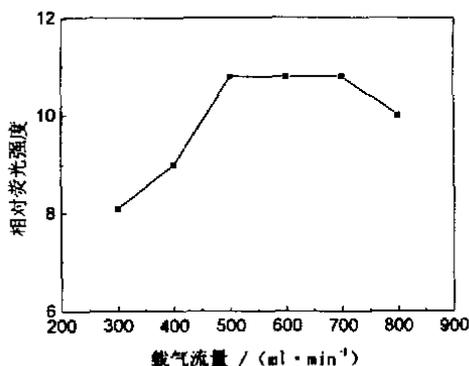


图 3 载气流量与相对荧光强度的关系

Fig. 3 Relation between gas ampacity and relative fluorescence intensity

3 试验结果与讨论

3.1 共存元素的影响

根据样品溶液中可能存在的共存元素进行干扰试验. 结果表明, 在 10 g/L 硫脲和 1 mg/L Co^{2+} 存在的条件下, 下列元素在括号内所示的含量 (mg/L) 时, 对测定不产生干扰: Na, K (10000); Ca, Mg (1000); As (V), Sb (V), Cr (VI), Cr (III), Hg, Ni (0.1); Cu (0.05), Pb (0.01). 对于常规样品而言, 试液中各种共存元素均未超过上述含量, 不干扰测定.

由于大量碱金属和碱土金属对测定不产生干扰, 因此本方法也可以应用于海水样品中痕量镉的分析.

3.2 线性关系

在不同时间分别测定日常分析所用的标准系列 (0.00~4.00 $\mu\text{g/L}$), 作标准工作曲线, 它们的相关系数均大于 0.9997, 平均为 0.9998. 可见标准系列呈现良好的线性关系. 线性回归方程为 $I_f = 1228.39\rho$ (I_f 为荧光强度; ρ 为 Cd 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$).

3.3 检出限

用本法连续 15 次测定空白溶液, 然后测定标准系列, 取最后 11 次空白溶液测量的数据, 统计标准偏差 SD, 按 $DL = 3 \times SD/K$ (DL 为检出限, K 为校正曲线的斜率) 的计算方法, 计算出试液中镉的检出限为 0.0080 $\mu\text{g/L}$. 对于样品来说, 最低检出量为 0.8 ng/g.

3.4 精密度

在所设定的试验条件下, 分别对含镉 0.50, 1.00, 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的试液用统计测量法进行测定, 结果如表 3 所示. 由表 3 可见, 所测三种不同溶液的相对标准偏差均在 5.0% 以内.

表 3 测试不同试液的统计结果

Table 3 Statistical results of determination of different test solution

$\rho(\text{Cd})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均荧光强度	标准偏差	相对标准偏差/%
0.50	1003.15	47.04	4.69
1.00	1970.28	75.27	3.82
2.00	3879.62	91.35	2.35

3.5 加标回收试验

在制备试样溶液过程中加入一定量的镉标准物质, 测定结果见表 4. 由表 4 可知, 加标回收率为 95%~107%, 表明本法测定的结果是可靠的.

4 结论

采用化学蒸气发生—原子荧光光谱法测定皮革和纺织品中可溶性痕量镉, 具有灵敏度高、
万方数据

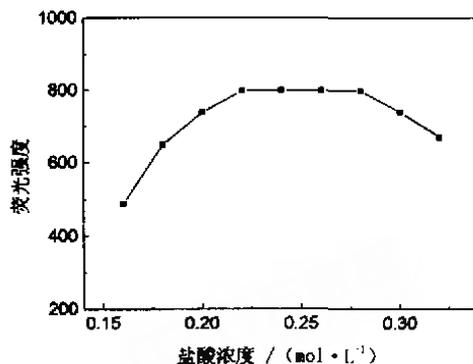


图 4 盐酸浓度对荧光强度的影响

Fig. 4 Influence of HCl concentration on fluorescence intensity

检出限低、共存元素干扰小、操作简便、重现性好等优点, 加标回收率在 95%~107% 之间, 能满足国际标准规定限量的测定要求。

表 4 加标回收试验结果

Table 4 Results of the addition recovery test

样品	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
A	0	0.28	—
	1.00	1.23	95
	2.00	2.36	104
B	0	0.71	—
	1.00	1.78	107
	2.00	2.69	99

参考文献:

- [1] Guo Xiao wei, Guo Xuming. Studies on the reaction between Cadmium and Potassium tetrahydroborate in aqueous solution and its application in atomic fluorescence spectrometry[J]. Anal chim Acta, 1995, 310(2): 377—385.

Determination of the soluble trace Cd in the textile fabric and leather by chemical vapor generation and atomic fluorescence spectrometry

LIU Tian-ping, SUN Hong-ying, LIU Hong-jiang

(Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals,
Guangzhou 510651, China)

Abstract: The soluble trace Cd in the textile fabric and leather was determined by chemical vapor generation and atomic fluorescence spectrometry. The effects of concentrations of reductant and catalyst, acidity, coexisting elements and operating conditions were studied. The results obtained under optimum conditions show that the detection limit is 0.8 ng/g and the addition recovery is between 95% and 107%.

Key words: vapor generation; atomic fluorescence spectrometry; cadmium; trace analysis