

# 横向加热石墨炉原子吸收法测定轻质碳酸钙中的铅\*

孙梅,余华明,刘毅,陈树榆

(中国科学技术大学中国科学院结构分析重点实验室,安徽合肥 230026)

**摘要:**采用横向加热石墨炉原子吸收光谱法测定轻质碳酸钙中的铅,用磷酸二氢铵和硝酸镁作混合基体改进剂,消除基体干扰.样品铅的测定相对标准偏差为 2.24%,回收率为 97.8%~98.2%,检出限为 3.6 pg.

**关键词:**横向加热;石墨炉原子吸收光谱;塞曼背景校正;基体改进剂;轻质碳酸钙;铅;富钙  
**中图分类号:**O657.31 **文献标识码:**A

## Determination of lead in light calcium carbonate determined by transversely heated GFAAS

SUN Mei, YU Hua-ming, LIU Yi, CHEN Shu-yu

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The method of using transversely heated graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) to detect Pb in light calcium carbonate was studied.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  were used as a matrix modifier so as to eliminate the matrix interference. The relative standard deviation of Pb in the sample is 2.24%, the recovery is 97.8%~98.2%, and the detection limit of Pb is 3.6 pg.

**Key words:** transversely heated; GFAAS; Zeeman background correction; matrix modifier; light calcium carbonate; lead; rich-calcium

## 0 引言

碳酸钙是一种用途广泛的无机盐。Pb 是一种在人体积蓄的有害元素,当摄入过多时,会对神经系统造成危害<sup>[1]</sup>,所以必须严格控制人体摄入 Pb 的量,同时只有对痕量 Pb 进行准确检测才能保障人类的安全。本文测定的碳酸钙样品是药用级(低 Pb)轻质碳酸钙,其 Pb 含量指标要求达到 $\leq 0.25 \mu\text{g/g}$ 。到目前为止,碳酸钙中痕量 Pb 的测定方法有:火焰原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>,这种方法需要运用分离富集技术,对样品进行前处理,费时、费试剂,且容易在操作过程中带来空白。另外,也有文献<sup>[3~5]</sup>采用 ICP-MS 测定  $\text{CaCO}_3$  中的 Pb,但成本高,实验操作复杂,通常要求

通过氢化物发生实验手段去除基体,否则会因含量太高而堵塞进样系统。

本文通过优化实验条件,建立了用纵向交流塞曼效应背景校正石墨炉原子吸收光谱法直接测定碳酸钙中痕量 Pb 的方法。通过回收率实验和不同仪器间比较,实验验证了该方法是一种简便、快速、灵敏度高和样品不需复杂前处理的测量痕量 Pb 的可靠分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

AAAnalyst 800 型原子吸收光谱仪 (Perkin

\* 收稿日期:2005-07-12;修回日期:2006-3-16

作者简介:孙梅(通讯作者),女,1974年生,助理研究员,研究方向:微量元素的光谱分析研究。E-mail: sunmei@ustc.edu.cn

Elmer 公司); 横向加热石墨炉原子化器 (THGA), 纵向交流塞曼 (Zeeman) 效应背景校正器, AS 800 自动进样器, Perkin Elmer 公司生产的平台一体化热解涂层石墨管和铅空心阴极灯。

Atomscan Advantage (Thermo Ash Jarrell Corporation, USA) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

VG PlasmaQuad 3 电感耦合等离子体质谱仪, VGS300 型双泵双六通阀 PrepLab 系统 (VG Elemental, Winsford, UK), 美国密理博 Milli-Q 纯水器。

### 1.1.2 试剂

所用盐酸是 MOS 级试剂, 所用硝酸是将 MOS 级浓  $\text{HNO}_3$  经二次蒸馏提纯而制。所用水为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  超纯水, 用时现配。

Pb 储备液: 准确称取光谱纯硝酸铅  $0.1598 \text{ g}$ , 用  $2\% \text{ HNO}_3$  溶解并用水稀释至  $100 \text{ mL}$  配制成  $1 \text{ mg/mL}$  储备液, 再用超纯水逐步稀释成  $40 \text{ ng/mL}$  标准工作溶液 ( $1\% \text{ HNO}_3$  介质)。

混合基体改进剂: 分别称取  $0.5 \text{ g}$  分析纯  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $0.03 \text{ g}$  分析纯  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 用超纯水溶解并定容到  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 制成浓度为  $5 \text{ mg/mL}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $0.3 \text{ mg/mL}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  的混合基体改进剂。

GBW09101 国家标准物质人发标样 (中国科学院上海原子核研究所研制)。

## 1.2 样品预处理

准确称取  $0.2000 \text{ g}$  的样品到玻璃烧杯中, 先用少量超纯水润湿, 再分别缓慢滴加  $0.5 \text{ mL}$  二次蒸馏的浓硝酸, 在净化室中置于电热板上低温加热消解, 待样品完全溶解后, 升温将过剩的  $\text{HNO}_3$  蒸至近干, 取下、冷却至室温, 补加  $2$  滴浓  $\text{HNO}_3$ , 用超纯水定容到  $10 \text{ mL}$  容量瓶中待测, 同时作空白实验。

## 1.3 仪器工作条件

波长:  $283.3 \text{ nm}$ ; 灯电流:  $10 \text{ mA}$ ; 通带宽度:  $0.7 \text{ nm}$ ; 进样量:  $20 \mu\text{L}$ ; Zeeman 效应背景校正器; 保护气: 氩气 (纯度:  $99.99\%$ ), 原子化时停止内部气流。石墨炉升温程序见表 1。

## 1.4 标准曲线的制备

将  $40 \text{ ng/mL}$  的 Pb 标准溶液加到自动进样器的样品杯中, 并放置到样品盘上, 分别自动稀释为  $0$ 、 $10$ 、 $20$  和  $40 \text{ ng/mL}$  的标准溶液, 并自动添加基体改进剂, 在上述仪器工作条件下测定吸光度, 仪器将

自动绘制 (A~C) 工作曲线。

## 1.5 样品测定

首先打开仪器主机开关并开启 Pb 空心阴极灯电源, 让其预热  $30 \text{ min}$ ; 然后编写方法文件; 再将处理好的样品依据编号移至自动进样器的不同编号的样品杯中, 同时编写样品信息文件; 最后仪器将按照以上方法文件和信息文件进行样品测试。另外仪器对部分样品进行自动加标回收实验。自动进样器和石墨炉的具体操作步骤见表 2。

表 1 石墨炉升温程序

Tab. 1 Rising-temperature program of graphite furnace

步骤	程序	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/s	保持时间/s	炉内氩气流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$
1	干燥	110	1	30	250
2	干燥	130	15	30	250
3	灰化	800	10	20	250
4	原子化	1400	0	5	0
5	清除	2450	1	3	250

表 2 自动进样器与石墨炉工序

Tab. 2 The working sequence of autosampler and furnace

步骤	工序
1	吸取稀释剂+基体改进剂+样品/标准溶液
2	运行石墨炉升温程序
3	清洗样品管路一次

## 2 结果与讨论

### 2.1 条件实验

#### 2.1.1 消解方法对测定的影响

本文对样品采用两种方式进行消解, 一种用 MOS 级盐酸进行消解, 另一种采用二次蒸馏浓硝酸进行消解。实验发现经盐酸消解的样品因含有大量的  $\text{CaCl}_2$  基体在测定时引起高的背景, 受仪器背景校正能力的限制, 测定的数据波动较大, 且样品回收率很差。宋远志<sup>[6]</sup>等人研究了石墨炉原子吸收光谱测定中碱土金属氯化物的背景吸收, 本文的实验结果与其一致。而采用硝酸消解的样品, 因其中的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  基体相对较易去除, 故背景吸收不很大, 仪器通过纵向交流塞曼 (Zeeman) 效应背景校正器可以扣除背景吸收, 样品测定数据稳定且回收率很好, 故采用硝酸进行样品消解。

#### 2.1.2 测量方式的选择

本文对峰面积和峰高两种测量方式进行了比较, 发现采用峰高进行测量时, 样品的加标回收率仅

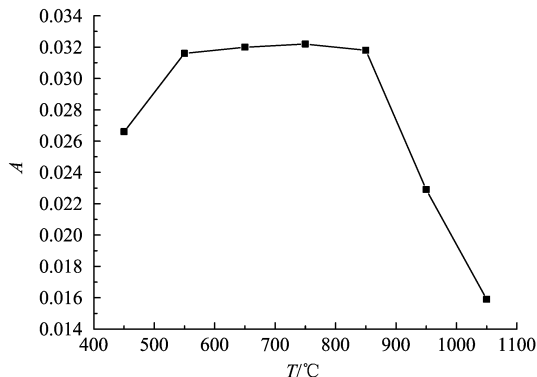


图1 Pb的灰化曲线

Fig. 1 Ashing curve of Pb

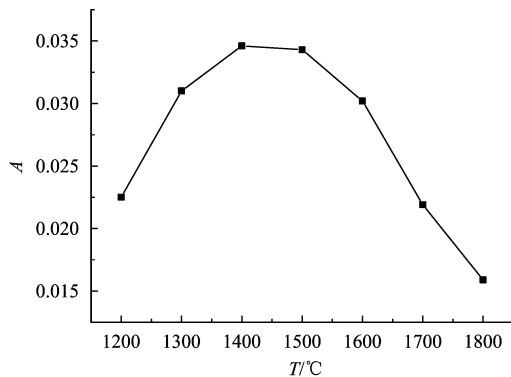


图2 Pb的原子化曲线

Fig. 2 Atomization curve of Pb

为60%左右;而采用峰面积测量方式,样品加标回收率满足分析要求,故采用峰面积测量方式。

### 2.1.3 灰化温度和原子化温度的选择

Pb是易挥发性元素,在高于450~500℃时易损失<sup>[7]</sup>。本法使用了磷酸二氢铵和硝酸镁混合基体改进剂,使Pb在高温下不易损失。固定原子化温度为1500℃,对其中一个加标样品(Pb浓度为14.5 ng/mL)进行了试验,灰化曲线如图1所示。从图可见:灰化温度在450~550℃,吸光度急剧上升;在550~850℃之间吸光度A上升缓慢;在850℃有最大吸收且有最小的背景吸收;高于850℃吸光度急剧下降,故本法选择的灰化温度为850℃,在此温度下样品中大部分干扰成分被清除。

用相同的方法,固定灰化温度为850℃,改变原子化温度,测得加标样品的原子化曲线如图2所示。从图中可见,原子化温度在1400~1500℃之间有最大的吸收,本文选择的原子化温度为1400℃,可使样品中的Pb充分原子化,从而保证测定的灵敏度最高和石墨管的寿命较长。

### 2.1.4 基体改进剂的影响

通过实验发现:不加基体改进剂时,为了不让Pb挥发损失,灰化温度和原子化温度不宜太高,分别为500℃和1300℃,但由于样品中含有大量基体成分Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,如果温度太低,基体又得不到有效的挥发。为了消除基体干扰,本文采用磷酸二氢铵和硝酸镁混合基体改进剂,使Pb的灰化温度和原子化温度分别提高到850℃和1400℃,有效降低了背景吸收。

## 2.2 校正方法的选择

文献<sup>[8]</sup>利用石墨炉原子吸收法采用标准加入法测定了富钙基体样品中的Pb。本文通过实验对直

接测定法和标准加入法进行了比较,发现标准加入法比直接测定的结果稍高,但结果相差不超过2%,考虑到直接法操作更简单,故本文采用直接法进行样品测定。

## 2.3 干扰试验

药用轻质碳酸钙,其主要化学成分为CaCO<sub>3</sub>。本文利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了其中的微量和痕量元素。实验发现其中主要元素含量为:Fe 81 μg/g、Mg 1161 μg/g、Mn 18.3 μg/g。根据以上含量,通过加标实验发现:10 mg/mL Ca、100 μg/mL Mg、10 μg/mL Fe、20 μg/mL Mn对5 ng/mL Pb的测定均不产生干扰。

## 2.4 工作曲线和精密度试验

本方法中仪器自动稀释配制标准溶液,并按实验部分描述的方法进行工作曲线绘制。该标准曲线线性良好,回归方程为

$$A = -0.00062 + 0.00257C$$

其中,A为吸光度;C为测试标准溶液的浓度,单位为ng/mL,回归系数 $r=0.9997$ 。

对40 ng/mL标准溶液平行测定7次,测定的相对标准偏差为1.90%。对其中一个样品平行测定7次,测定的相对标准偏差为2.24%。

## 2.5 方法的特征质量与检出限

在波长283.3 nm处测定的特征质量为33.5 pg·(0.0044A)<sup>-1</sup>。当进样量为20 μL时,对空白溶液重复测定11次,计算测定吸光度的标准偏差,以3倍标准偏差除以工作曲线的斜率,则得Pb的检出限为3.6 pg。

## 2.6 方法的准确度

### 2.6.1 加标回收试验

利用自动进样器的自动加标功能,本文通过仪

器软件控制对部分样品进行了回收率测定,结果见表 3.

表 3 回收率试验

Tab. 3 Recovery test

样品 编号	测定值/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加入量/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	测得总量/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %
1	4.49	10	14.27	97.8
2	5.52	10	15.30	97.8
3	4.72	10	14.54	98.2

### 2.6.2 人发标样测定

据文献[8]可知:目前还没有相同基体的标准参考物质,故本文采用国家标准物质人发标样进行方法准确性的辅助检测,结果见表 4.

表 4 人发标样检测结果

Tab. 4 Determination result of standard human hair reference material

标样名称	标准参考值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
人发(GBW09101)	$7.2 \pm 0.7$	$6.7 \pm 0.5$

### 2.7 样品测定

根据编写好的样品信息文件,仪器通过自动进样器对样品进行逐个分析,同时本文根据文献[4]报道测定  $\text{CaCO}_3$  中的 Pb 的方法,利用 HG-ICP-MS 对样品进行了检测,两种方法的测定结果列于表 5. 所得结果经统计学分析,计算得  $t = 1.084$ , 而查表  $t_{0.05,5} = 2.571$ ,  $t < t_{0.05,5}$ , 说明两法所测结果无显著性差异,石墨炉原子吸收光谱法测定轻质碳酸钙中的 Pb 不存在系统误差,测定结果准确可靠.

表 5 样品检测结果

Tab. 5 Analytical results of samples

样品 编号	GFAAS 测定结果/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	HG-ICP-MS 测定结果/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	0.22	0.21
2	0.28	0.27
3	0.24	0.24
4	0.28	0.27
5	0.30	0.30
6	0.28	0.29

## 3 结论

轻质碳酸钙经硝酸溶解后,在纵向塞曼背景校正下直接测定,减少了样品基体预分离过程,避免被测元素的损失和污染,极大地提高了测定准确度和重现性. 实验结果证实该方法简单、灵敏、准确、可

靠,是一种理想的富钙基体样品中痕量 Pb 的测定方法.

### 参考文献 (References)

- [1] LI H, ZHOU G Y. Determination of lead in tea by AFS-2201 atomic fluorescence spectrometer[J]. Food Science, 1999,20(4):41-43.  
李和,周光漪. 应用 AFS-2201 原子荧光光度计测定茶叶中的铅[J]. 食品科学,1999,20(4):41-43.
- [2] PENG Y, ZHANG Y, TONG S J, et al. Determination of trace lead in calcium carbonate reagent by flame atomic absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 1997,33(7):323-325.  
彭茵,张莹,佟淑娟,等. 火焰原子吸收光谱法测定碳酸钙试剂中痕量铅[J]. 理化检验:化学分析,1997,33(7):323-325.
- [3] Bellotto V R, Miekeley N. Improvements in calibration procedures for the quantitative determination of trace elements in carbonate material(mussel shells) by laser ablation ICP-MS[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000,367(7):635-640.
- [4] Chen S Y, Zhang Z F, Yu H M, et al. Determination of trace lead by hydride generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2002,463(2):177-188.
- [5] Amarasiriwardena D, Sharma K, Barnes R M. Determination of lead concentration and lead isotope ratios in calcium supplements by inductively coupled plasma mass spectrometry after high pressure, high temperature digestion[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1998,362(5):493-497.
- [6] SONG Y Z, LUO Q H. On the background absorption of Alkali-earth chlorides in graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1997, 16(3):63-65.  
宋远志,罗启华. 石墨炉原子吸收光谱测定中碱土金属氯化物的背景吸收[J]. 分析测试学报,1997,16(3):63-65.
- [7] HUANG S L, WANG H R. Determination of lead in salt by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2001,37(11):522-524.  
黄树梁,王海蓉. 石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中铅[J]. 理化检验:化学分析,2001,37(11):522-524.
- [8] Bourgoin B P, Boomer D, Powell M J, et al. Instrumental comparison for the determination of cadmium and lead in calcium supplements and other calcium-rich matrices[J]. Analyst, 1992,117(1):19-22.