石墨炉原子吸收光谱法用于环境水样中重金属离子测定 ——基体改进剂

唐安娜*, 高榕志, 王恪

南开大学化学学院, 分析科学研究中心, 天津市生物传感与分子识别重点实验室, 化学国家级实验教学示范中心,
天津 300071

摘要: 加入基体改进剂是石墨炉原子吸收光谱法中消除基体干扰常用的方法。但学生对于基体改进剂的选择和作用机理了解还仅停留在教科书层面。基于此, 采用多元教学模式, 使学生变被动为主动, 通过文献调研、分组讨论、归纳总结及后续学生实验等方式, 对石墨炉原子吸收光谱法用于环境水样中重金属离子测定的基体改进剂进行深入探讨。

关键词: 石墨炉原子吸收; 基体改进剂; 环境水样; 课程思政; 归纳总结

中图分类号: G64; O6

Discussion on Matrix Modifiers in the Determination of Heavy Metal Ions in Environmental Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Anna Tang *, Rongzhi Gao, Ke Wang

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: Adding matrix modifier is a common and efficient method to eliminate chemical interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The students' understanding of the choice and mechanism of matrix modifier is only at the textbook level. In the light of this, the multiple teaching modes are adopted to make students' learning activities changed from passive to active. Through literature investigation, group discussion, induction and summary and subsequent student experiments, the matrix modifier for the determination of heavy metal ions in environmental water samples by GFAAS is discussed in depth.

Key Words: Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Matrix modifier; Environmental water sample; Course ideology and politics; Induction and summary

为了使学生对石墨炉原子吸收光谱法中常用到的基体改进剂有更深入的理解, 我们以测定环境水样中重金属离子为例, 围绕学习目标, 开展了一系列的教学活动。通过举例、课程思政, 使学生了解学习这一知识点的重要意义, 激发学习积极性; 采用提出问题、课下自主调研文献、课上分组讨论、归纳总结和学生实验等方式, 加深学生对知识点的理解和掌握; 通过学生课堂展讲和对思考题的回答情况, 及时了解学生掌握程度, 为之后的学生实验及实际应用打下坚实的基础。通过学生

收稿: 2021-01-26; 录用: 2021-02-25; 网络发表: 2021-03-11

*通讯作者, Email: tanganna@nankai.edu.cn

基金资助: 功能化纳米材料用于环境样品中金属离子的测定(F1027221)

实验，进一步巩固和加深学生对知识点的理解和掌握。

1 围绕学习目标，开展教学活动

以掌握石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中重金属离子的基体改进剂选择和消除干扰原理为学习目标，开展一系列的教学活动。

2 通过课程思政，激发学生学习兴趣

测定环境水样中重金属离子的意义？重金属元素一般具有毒性大、易富集、难降解等特点。重金属污染是水环境污染的主要问题之一，金属冶炼、矿山开采、化工生产废水、使用化肥农药和随意倾倒生活垃圾等人为污染，以及地质侵蚀、风化作用等自然因素都能导致重金属以各种形式进入水环境。据世界卫生组织出具的一份报告中显示：世界上每年有300–400万人死于和水污染有关的疾病，而造成这些疾病产生的主要原因就是因为水中的重金属超标以及大量杂质造成的。据了解，大部分重金属如砷、铅、镉等并非人体所需元素，在通过饮水进入人体后，在身体的某些器官累积，易造成慢性中毒。水环境中的重金属污染已经严重威胁到水生生物的生存和人类健康。因此，水环境中重金属离子含量的监测和控制成为关系到环境保护、人类健康的主要问题之一，探寻环境水样中重金属元素的快速、准确检测方法具有重要的现实意义。通过环境水样中重金属离子污染的实例，引入思政元素，使学生认识到保护赖以生存的环境人人有责，要学以致用，解决关乎人类生命健康的实际问题(如表1所示)。

表1 环境水样中重金属离子引发的危害及反思

重金属离子	危害	具体案例	育人目标
汞	汞通过食物链在人体富集浓缩，会严重伤害肾脏、神经系统。无机汞进入水体后可以转化为毒性更强的有机汞，可以在脑中积累导致大脑损伤，引起水俣病，严重危害人体健康。	日本发生的著名公害水俣病	2017年10月18日，习近平总书记在十九大报告中指出，坚持人与自然和谐共生。必须树立和践行绿水青山就是金山银山的理念，坚持节约资源和保护环境的基本国策。
铅	致使婴幼儿、儿童多动症和生长发育迟缓；导致中老年人肾脏损伤、神经障碍、智力障碍、癌症等。长期饮用含铅超标的水，还会导致孕妇流产、胎儿畸形等。	实事求是报道：某县铅锭冶炼厂导致300多名儿童铅中毒	通过实例，使学生认识到保护环境人人有责；学以致用，治理环境，解决关
铬	Cr(VI)是一种常见的致癌物质。能诱发肺癌、咽炎、支气管炎、皮炎等疾病。	实事求是报道：某化工厂发生铬污染致数万立方水质变差、牲畜接连死亡	乎人类生命健康的实际问题。
镉	镉离子沉积在人的骨骼中，阻碍人体对钙的吸收，导致钙离子的大量流失，引起骨质疏松、骨骼病变等，严重者则会引发癌症。	日本富山县发生的“痛痛病”事件	
砷	导致急性砷中毒，主要损害胃肠道系统、呼吸系统、皮肤和神经系统。	实事求是报道：某市一居民楼几百人因饮用自来水，陆续发生急性砷中毒	

3 采用多元学习模式，加深学生对知识的理解和掌握

3.1 提出问题

由于环境水样基体复杂，准确测定其中重金属离子的含量，往往需要消除样品中的基体干扰。消除基体干扰的方法，一般有以下几种：加入保护剂、释放剂、缓冲剂、基体改进剂或通过化学分

离等方式消除干扰(图1)。为了测定痕量甚至超痕量元素,经常采用石墨炉原子吸收光谱法。其中,加入基体改进剂是消除石墨炉原子吸收基体干扰常用而有效的方法。但是学生对于基体改进剂的了解还仅仅停留在教科书层面,经常有学生问到相关问题。基于上述情况,为了使更深入地理解、掌握这部分内容,我们首先提出问题:测定环境水样中重金属离子,选用的基体改进剂及其作用机理是什么?

图1 测定环境水样中重金属离子常用的方法及要解决的问题

3.2 文献调研

将一个班20名同学分为5组,发布学习任务。学生用两周时间通过各种方式,如:利用中英文数据库、去资料室查阅文献、网上搜索等,调研相关文献;每组同学将文献调研结果列表对比并做成PPT课件。通过这种教学方式,使学生掌握采用不同数据库来检索文献的方法;通过阅读科研论文,加深学生对理论课中知识点的理解。

3.3 分组讨论

完成文献调研之后,我们对石墨炉原子吸收光谱法用于环境水样中重金属离子测定的基体改进剂进行课堂讨论。采取的方式为:每组选一位学生进行课堂展讲,之后组与组之间展开讨论,相互补充,取长补短。

3.4 归纳总结

我们对各组同学的讨论结果进行归纳总结。在石墨炉原子吸收分析中,为了增加待测样品溶液基体的挥发性,或提高待测易挥发元素的稳定性,而在待测样品溶液中加入某种化学试剂,用以消除或减小基体干扰,提高检测灵敏度和重现性,这种化学试剂称之为基体改进剂。基体改进剂降低干扰的机理如下:(1) 基体改进剂与样品基体作用,形成易挥发的化合物,使背景吸收降低。(2) 与样品基体形成难解离的化合物,降低待测元素灰化损失。(3) 与待测元素结合形成易解离的化合物,从而避免待测元素与基体形成热稳定碳化物或被基体包埋,使凝相干扰降低。(4) 使待测元素形成热稳定的化合物或合金,减少待测元素的挥发,降低灰化损失。(5) 形成强还原性氛围,对原子化过程起到改善作用。常用于环境水样中重金属离子测定的基体改进剂种类包括:金属/金属-金属(单一金属^[1-3]、金属-金属混合物^[4-6]、金属盐(如:铵盐^[7-10]、磷酸盐^[11]、硝酸盐^[12-16]、氯化物^[17])、金属+金属盐^[18]、有机改进剂^[7,19,20,21]等及其作用机理,如表2所示。

3.5 学生实验

理论课之后,安排有学生选修实验。实验内容为:采用石墨炉原子吸收光谱法测定海水中的 Cd^{2+} 。鼓励学生根据前期的文献调研和思考,尝试使用不同类型的基体改进剂。学生通过亲手实验,处理实验数据,对是否加入基体改进剂以及加入不同改进剂的结果进行比较分析,选取最佳的基体改进

剂, 最后完成实验报告。通过实验, 进一步加深学生对理论课知识的理解和掌握, 培养学生对知识的运用能力。

表2 GFAAS测定环境水样中重金属离子——基体改进剂种类及作用机理

基体改进剂种类			测定离子	作用机理	Ref.
金属/金属-金属	单一-金属	Pd、Ni、Mo、Zr、Ir 和 W 等金属	Ca, Ag, Bi, Te, Sb	基体改进剂金属单质可以与待测金属生成金属间化合物, 提高了灰化温度, 减少基体干扰。	[1–3]
	金属-金属混合物	Pd-Mg、Zr-Ir、W-Ir、W-Ru 和 W-Rh 等	As, Cd, Pb, Sb, Pb	将 W、Zr 等化学物质涂在石墨管表面以提高或改进石墨管性能。该改进剂分散更细, 分布更均匀, 可以改善铂系金属(Pt, Pd, Ir, Rh, Ru)改进剂的效果, 使用寿命长, 而且可以延长石墨管寿命。复合元素改进剂可用于各类复杂基体样品测定。	[4–6]
金属盐	铵盐	NH ₄ NO ₃	Cd, Cu, Cd	加入基体改进剂后, 化学反应如下: NaCl + NH ₄ NO ₃ = NaNO ₃ + NH ₄ Cl 生成硝酸钠、氯化铵及未反应的硝酸铵, 在 400 °C 都能从样品中蒸发从而减小了各种氯化物的干扰	[7, 8]
		NH ₄ H ₂ PO ₄ /(NH ₄) ₂ HPO ₄	Cd	NH ₄ H ₂ PO ₄ /(NH ₄) ₂ HPO ₄ 与氯化物反应, 生成氯化铵和磷酸二氢盐/磷酸氢二盐(易挥发物质), 使得一些金属氯化物可以在灰化阶段去除; 灰化阶段 NH ₄ H ₂ PO ₄ /(NH ₄) ₂ HPO ₄ 也可受热分解产生 H ₂ 与 Cl ⁻ 形成 HCl 挥发, 同时形成还原性的氛围从而减少金属元素与 Cl ⁻ 形成氯化物造成损失 ^[10,11] 。NH ₄ H ₂ PO ₄ /(NH ₄) ₂ HPO ₄ 是消除 Cl ⁻ 干扰效果很好的基体改进剂。	[9, 10]
	磷酸盐	Na ₃ (PO ₄) ₃ 等	Cd	使得待测元素(易挥发元素, 特别是 Cd)在升温初期与其生成磷酸盐, 升温后生成含氧磷酸络合物, 粘在石墨管表面上, 从而降低待测元素的挥发度, 提高了灰化温度, 有利于基体的挥发。	[11]
	硝酸盐	Mg(NO ₃) ₂	Cr, Cu, Pb, Zn	在干燥阶段 Mg 以氧化物的形式穿透到涂层下的石墨中。灰化阶段待测元素与 Mg 形成非常牢固的共价键使被测元素能够承受更高的灰化温度, 原子化阶段被气化产生吸收峰。Mg(NO ₃) ₂ 溶液, 作为助灰剂减少分析元素的损失, 一般与 Pd(NO ₃) ₂ 、PdCl ₂ 共同使用。	[12–14]
		Ni(NO ₃) ₂	As, Se, Sb, Bi, Sn	对于稳定 As、Se、Sb、Bi 和 Sn 等低温元素有很好效果, 缺点是 Ni、Cu 均是常测元素, 长时间使用会污染石墨管、石墨锥。	[15]
		LiNO ₃	Tl	当无基体改进剂存在时, 由于 NaCl 的干扰, 铊的吸收信号几乎检测不到。当加入 LiNO ₃ 作为基体改进剂, 随着其浓度的增大, 吸收信号增大, 最后恢复至纯的铊标准溶液达到的吸收值。基体 NaCl 解离能较小, 干扰严重, 加入基体改进剂使其转变为解离能较大的 LiCl, 从而降低了干扰。	[16]
氯化物	PdCl ₂	Cd	Pd 与 Cd 形成稳定的络合物, 使 Cd 在灰化过程中不易损失。	[17]	
金属+金属盐		Pd + Mg(NO ₃) ₂	Pb	在干燥阶段 Pd、Mg 以氧化物的形式穿透到涂层下的石墨中。灰化阶段待测元素与 Pd、Mg 形成非常牢固的共价键使被测元素能够承受更高的灰化温度, 原子化阶段被气化形成吸收峰。	[18]
有机改进剂	抗坏血酸	Cd, Cu, Pb, Cd	抗坏血酸热分解后产生碳和含碳的中间化合物, 当温度介于 970–1070 K 时, 活性中心显著, 从而使石墨表面活化, 增加去除化学吸附氯的作用, 同时生成甲烷、氢气、一氧化碳、新生碳等还原性物质, 降低挥发性元素的原子化温度, 引起吸收信号的位移, 降低背景干扰, 提高灵敏度。	[7, 19, 20]	
	硫脲	Sb, Bi, Cd, Cu, Ag	可以与待测元素 Sb、Bi、Cd、Cu 和 Ag 生成络合物, 在灰化阶段转变成硫化物, 从而增加了待测元素的稳定性, 降低了灰化损失, 增加灵敏度。	[21]	

4 学习效果评价

对于学生学习效果的评价,通过课堂展讲、课后习题回答情况及之后学生实验情况反馈来完成。结果表明采用这种教学模式,学生能够很好地理解和掌握这一知识点,达到了预期的学习效果。

5 结语

水环境中重金属离子的监测已经成为关系到环境保护、人类健康的主要问题之一。石墨炉原子吸收光谱法是常用于水样中重金属离子测定的方法,实验中常用到基体改进剂来消除基体干扰。采用多元教学模式,充分发挥学生学习主动性,通过开展文献调研、分组讨论、归纳总结和学生实验等方式,对基体改进剂种类和作用机理进行深入探讨,不仅加深了学生对理论课中相关知识的理解,同时也使学生切身感受到科研与日常生活密切相关,科研中会有很多的乐趣和发现。

参 考 文 献

- [1] Abad, C.; Florek, S.; Becker-Ross, H.; Huang, M. D.; Buzanich, A. G.; Radtke, M.; Lippitz, A.; Hodoroaba, V. D.; Schmid, T.; Heinrich, H. J.; *et al.* *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, 33 (12), 2034.
- [2] Slaveykova, V. I.; Lampugnani, L.; Tsalev, D. L.; Sabbatini, L. *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, 52 (14), 2115.
- [3] Dobrowolski, R.; Adamczyk, A.; Otto, M.; Dobrzyńska, J. *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, 66 (7), 493.
- [4] Lima, E. C.; Barbosa, R. V.; Brasil, J. L.; Santos, A. H. D. P. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17 (11), 1523.
- [5] Lima, E. C.; Brasil, J. L.; dos Santos, A. H. D. P. *Microchim. Acta* **2004**, 146 (1), 21.
- [6] Lima, E. C.; Brasil, J. L.; dos Santos, A. H. D. P. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 484 (2), 233.
- [7] Chan, M. S.; Huang, S. D. *Talanta* **2000**, 51 (2), 373.
- [8] 赖正青. 中国井矿盐, **2018**, 49 (5), 36.
- [9] Rodríguez García, J. C.; Barciela García, J.; Herrero Latorre, C.; Freire Rodríguez, M.; García Martín, S.; Peña Crecente, R. M. *Talanta* **2003**, 61 (4), 509.
- [10] Imai, S.; Ishikawa, S.; Kikuchi, Y.; Yonetani, A. *Anal. Sci.* **2004**, 20 (3), 575.
- [11] 韩恒斌, 乐晓春, 倪哲明. 环境化学, **1986**, 5 (6), 34.
- [12] Monasterio, R. P.; Lascalea, G. E.; Martínez, L. D.; Wuilloud, R. G. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2009**, 23 (3), 157.
- [13] dos Passos, A. S.; Tonon, G. F.; Nakadi, F. V.; Mangrich, A. S.; de Andrade, J. B.; Welz, B.; Vale, M. G. R. *Anal. Methods* **2018**, 10 (29), 3645.
- [14] Terres-Martos, C.; Navarro-Alarcon, M.; Martín-Lagos, F.; Gimenez-Martinez, R.; De la Serrana, H. L. G.; Lopez-Martinez, M. C. *Water Res.* **2002**, 36 (7), 1912.
- [15] Dédina, J.; Frech, W.; Cedergren, A.; Lindberg, I.; Lundberg, E. *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, 2 (5), 435.
- [16] 吕鹂. 湖南工业大学学报, **2014**, 28 (4), 22.
- [17] 杜青, 任兰. 石墨炉原子吸收分光光度法测定水中总铅//中国环境科学学会学术年会论文集. 中国环境科学学会学术年会, 云南, 2013: 2436–2438.
- [18] 陈雅丽, 王春丹, 姚佳希, 徐菁, 曹伊楠, 余静. 中国卫生检验杂志, **2015**, 25 (23), 4004.
- [19] Gilchrist, G. F. R.; Chakrabarti, C. L.; Byrne, J. P. *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, 4 (6), 533.
- [20] Kántor, T.; Bezúr, L. *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, 1 (1), 9.
- [21] 官东超. 物探与化探, **2018**, 42 (5), 1054.