

# 石墨炉原子吸收光谱法直接测定 电子级二乙二醇甲醚中 Cd 含量

王 燕, 宋文娟, 高中飞, 郭登峰\*  
(常州大学, 江苏常州 213164)

**摘要:**利用石墨炉原子吸收光谱仪,通过标准加入法直接测定电子级二乙二醇甲醚(DGME)中的Cd含量。对分析线、石墨管类型、基体改进剂、仪器分析条件等进行了研究,并对实验精密度、加标回收率等进行了测定。实验结果表明:分析线选择228.8 nm,以10 g/L酒石酸加3 g/L硫酸铵作复合基体改进剂,灰化温度为900℃,原子化温度为1 900℃,线性关系良好,线性方程为 $y=0.1608x+0.0969$ ,相关系数 $R=0.9993$ 。方法相对标准偏差 $<4.28\%$ ,检出限为0.273 μg/L,加标回收率为95.0%~103.4%之间。该检测方法简单、快速、准确。

**关键词:**石墨炉原子吸收;标准加入法;二乙二醇甲醚(DGME);镉;测定

中图分类号:TQ041.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0201-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.11.047

## Determination of Cd in electronic grade diethylene glycol monomethyl ether by graphite furnace atomic absorption spectrometry

WANG Yan, SONG Wen-juan, GAO Zhong-fei, GUO Deng-feng\*

(Institute of Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China)

**Abstract:** The rapid and direct determination of trace Cd in electronic grade diethylene glycol ether by graphite furnace atomic absorption spectrometry with standard addition method has been developed, using the best matrix modifier. The analysis line, different types of graphite tube, matrix modifier, instrument analysis conditions including ashing temperature and atomization temperature, are studied. In addition, the precision and the recovery rate of the experiment are determined. The results are shown as follows: 228.8 nm of analysis line, the mixture of 10 g/L tartaric acid and 3 g/L ammonium sulphate as matrix modifier, 900℃ and 1 900℃ of ashing temperature and atomization temperature, respectively. Under this condition, a good linear relationship is achieved with correlation coefficient of 0.9993, relative standard deviation range less than 4.28% and the limit of quantification (LOQ) of 0.2727 ng/mL. The recovery rate is 95.0% - 103.4%. It indicates that graphite furnace atomic absorption spectrometry is an accurate and precise method for determination of Cd.

**Key words:** graphite furnace atomic absorption spectrometry; standard addition method; diethylene glycol monomethyl ether(DGME); Cd; determination

二乙二醇甲醚(DGME)分子结构中既有醚键,又有羟基,被誉为万能溶剂,在电子工业中主要用作清洗剂。有资料显示<sup>[1]</sup>,超净高纯有机溶剂在半导体工业中的消耗比例达10%~15%,是半导体制造过程中的关键化工材料,其纯度和洁净度对微电子(IC)产品的成品率、电性能及可靠性都有重要的影响。若重金属杂质(Pb、Cu、Cd等)附着在硅晶片表面,会使P-N结耐压降低,影响IC电性能<sup>[2]</sup>。因此对Cd等重金属杂质质量分数的要求越来越高,质量指标从原来的10<sup>-6</sup>级发展到超大规模集成电

路控制的10<sup>-9</sup>级<sup>[3]</sup>。对Cd等重金属杂质的测定和质量控制成为业内关注的热点问题。

镉的测定方法有原子吸收光谱法<sup>[4-8]</sup>、原子荧光法<sup>[9]</sup>、电化学分析法<sup>[10]</sup>,这些方法各有优缺点。对于痕量镉,一般需要分离富集或基体消解后才能进行测定,操作繁琐,干扰因素多。笔者采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)对样品进行直接测定,不需要对样品进行前处理,具有灵敏度高,进样体积少的优点,但GFAAS法基体干扰大,重现性差,因此,对基体改进剂及测定条件进行优化,提高测定灵敏

收稿日期:2016-05-24

基金项目:江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(BM2012110);国家自然科学基金(20671045)

作者简介:王燕(1990-),女,在读研究生,研究方向为分析化学,1124578414@qq.com;郭登峰(1964-),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为精细化工及工业分析,通讯联系人,gdf166@163.com。

度和准确性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GFA-7000 石墨炉原子化器, 岛津公司生产; AA-7000 原子分光光度计, 岛津公司生产; ASC-7000 自动进样器, 岛津公司生产; Cd 元素空心阴极灯; 热解涂复石墨管; 高密石墨管; 热解涂覆平台石墨管。

### 1.2 试剂

镉标准溶液(1.0 g/L), 上海市计量测试技术研究院生产; 硝酸, 国药集团化学试剂有限公司生产; 二水合草酸、一水合柠檬酸、酒石酸、磷酸二氢铵、硫酸铵, 均为分析纯; 实验用水为超纯水, 电阻大于 18 MΩ。

### 1.3 仪器工作条件

波长为 283.3 nm, 灯电流为 8 mA, 狭缝宽度为 0.7 nm, 进样体积为 10 μL, 石墨炉参数如表 1 所示。

表 1 石墨炉升温程序

阶段	温度/℃	时间/s	升温方式
干燥	210	10	斜坡
灰化	900	25	阶梯
原子化	1900	2	阶梯
净化	2000	2	阶梯

### 1.4 实验步骤

#### 1.4.1 镉标准工作溶液配制

准确移取质量浓度为 1.0 g/L 镉标准溶液 1 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度线, 得质量浓度为 1.0 mg/L 的镉标准使用液。

#### 1.4.2 标准系列溶液配制

吸取 4 份待测样品 50 mL 于 4 个 100 mL 容量瓶中, 分别准确移取镉标准使用液 0、0.20、0.40、0.60 mL 于容量瓶中, 分别加入酒石酸溶液和硫酸铵溶液 10 g/L 和 3 g/L, 超纯水定容至刻度, 配成加标量为 0、2.0、4.0、6.0 μg/L 的待测样。

#### 1.4.3 工作曲线的绘制和样品测定

将待测样按表 1 中的升温程序进行测定, 以扣除试剂空白的吸光度为纵坐标, 加标量为横坐标绘制工作曲线。由工作曲线求出样品中的镉的质量分数。

## 2 结果与讨论

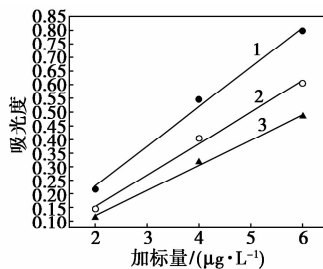
### 2.1 分析线的选择

镉的最灵敏线为 228.8 nm, 次灵敏线为 326.1 nm。

326.1 nm 处灵敏度是 228.8 nm 处的 0.8%, 因此, 选择 228.8 nm 为镉的分析线。

### 2.2 石墨管类型的选择

吸取 4 份待测样品 50 mL 于 4 个 100 mL 容量瓶中, 分别准确移取镉标准使用液 0.20、0.40、0.60 mL 于容量瓶中, 超纯水定容至刻度, 摇匀。配制成加标量为 2.0、4.0、6.0 μg/L 的待测溶液, 分别利用高密、热解涂覆、热解涂覆平台石墨管进行测定, 结果如图 1 所示。



1—热解涂覆平台石墨管; 2—热解涂覆石墨管; 3—高密石墨管

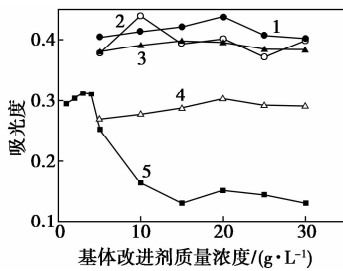
图 1 不同类型石墨管的比较

由图 1 可知, 热解涂覆平台石墨管相同加标量待测溶液吸光度值最高, 线性系数  $r$  为 0.993 9, 线性关系较好; 热解涂覆石墨管的吸光度值次之; 高密石墨管对应吸光度值最低。这是因为高密石墨管表面碳结构相对热解涂覆石墨管较疏松, 原子化温度较高时会产生碳化物, 从而降低了待测元素的灵敏度; 在石墨管内加入内衬平台后, 在石墨管中部原子浓度较大区域的体积减小约 30%, 这使石墨管内原子浓度有所增加, 从而灵敏度增加。此外, 加入内衬平台后较明显地改善了 GFAAS 的分析性能, 结果的重现性和抗干扰能力都有所改善。因此, 分析过程选择热解涂覆平台石墨管。

### 2.3 基体改进剂选择

基体改进剂一般起到以下作用: 一是测量复杂样品时提高灰化温度, 尽量减少基体干扰; 二是避免待测元素在原子化阶段前损失, 提高灵敏度; 三是获得更好的稳定性和重现性。笔者首先以单组分抗坏血酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸二氢铵、硫酸铵为基体改进剂, 考察不同质量浓度(5、10、15、20、25、30 g/L)基体改进剂对测定的影响, 结果如图 2 所示。

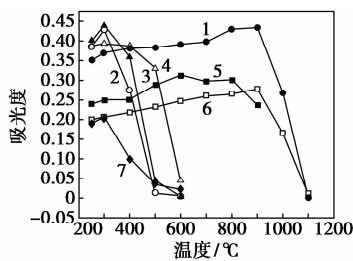
未加入基体改进剂时吸光度值为 0.213 1。由图 2 可知, 加入基体改进剂后, 样品吸光度有明显增大。以酒石酸作基体改进剂时响应值最大, 为 0.439 2, 用量为 10 g/L; 柠檬酸用量为 20 g/L 时最大响应值为 0.428 0, 与酒石酸响应值接近, 考虑到



1—柠檬酸;2—酒石酸;3—抗坏血酸;4—磷酸二氢铵;5—硫酸铵  
图2 不同基体改进剂的质量浓度对吸光度的影响

降低空白值,所以选用用量较少的酒石酸为基体改进剂。其原因是有机酸受热分解产生  $H_2$ 、 $CO$  和新生碳等还原性物质,降低待测元素原子化温度,降低背景吸收信号,提高灵敏度。磷酸二氢铵、硫酸铵作基体改进剂时能与镉形成难溶的磷酸盐、硫酸盐,提高其灰化温度,避免镉在灰化阶段的损失,提高灰化温度能烧尽有机物,从而减少基体干扰,降低背景吸收,提高灵敏度。质量浓度分别为  $20\text{ g/L}$  的磷酸二氢铵和  $3\text{ g/L}$  的硫酸铵作基体改进剂时吸光度最大分别为  $0.3032$ 、 $0.3128$ ,因此选择用量较少且吸光度值较高的硫酸铵作基体改进剂。综合以上因素,选择  $10\text{ g/L}$  酒石酸与  $3\text{ g/L}$  硫酸铵作为双组份复合基体改进剂进行考查。

固定其他测试条件不变,改变灰化温度,考察复合基体改进剂及其他单组分基体改进剂对测定的影响,结果如图3所示。



1—酒石酸+硫酸铵;2—柠檬酸;3—酒石酸;4—抗坏血酸;  
5—硫酸铵;6—磷酸二氢铵;7—无基体改进剂

图3 基体改进剂对灰化温度的影响

灰化的主要作用是使有机物分解或基体中的盐类挥发,以减轻或消除原子化时的背景吸收和元素间的相互干扰。在待测元素不受损失的前提下灰化温度应尽可能的高。由图3可知,灰化温度在  $250\sim 1100^\circ\text{C}$  变化时,吸光度也随之改变,加入不同基体改进剂对灰化温度影响不同。无基体改进剂或采用酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸单组分基体改进剂,灰化温度应低于或等于  $400^\circ\text{C}$ ,超过  $400^\circ\text{C}$  吸光度急

剧下降,这是因为灰化阶段待测元素镉挥发损失所致。

而采用酒石酸与硫酸铵作复合基体改进剂时,灰化温度从无基体改进剂时的  $400^\circ\text{C}$  提高到  $900^\circ\text{C}$ ,吸光度为  $0.4346$ ,为不加基体改进剂2倍。笔者就复合基体改进剂的比例进行了研究,复合基体改进剂总量不变时,调整酒石酸与硫酸铵的比例,结果表明:酒石酸为  $10\text{ g/L}$ ,硫酸铵为  $3\text{ g/L}$  时,效果最佳。因此,选择以  $10\text{ g/L}$  酒石酸与  $3\text{ g/L}$  硫酸铵作为复合基体改进剂对镉进行测定。

## 2.4 原子化温度对测定影响

按实验所述方法配制待测样,固定其他条件不变,改变原子化温度进行研究。灰化温度为  $900^\circ\text{C}$ ,原子化温度为  $1900^\circ\text{C}$  时吸光度最大。在待测元素能充分原子化的前提下,原子化温度应尽可能的低,以延长石墨管的使用寿命。因此,选择  $1900^\circ\text{C}$  作为最佳原子化温度。

## 2.5 工作曲线及检出限

按1.4.2中所述的方法配制溶液,采用酒石酸、硫酸铵复合基体改进剂,灰化温度为  $900^\circ\text{C}$  时,原子化温度为  $1900^\circ\text{C}$ ,测得工作曲线为  $y = 0.16085x + 0.09687$ ,相关系数  $r = 0.9993$ ,检出限为  $0.2727\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

## 2.6 样品测定及精密度实验

按最佳工作条件实测3个批次的生产样品,结果如表2所示。测定数据  $RSD$  均小于  $4.28\%$ ,精密度较好。

表2 二乙二醇甲醚中Cd的测定及精密度 ( $n=5$ )

样品	相对标准偏差/%	质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1 <sup>#</sup>	1.02	0.4045
2 <sup>#</sup>	4.28	0.4286
3 <sup>#</sup>	2.93	0.5069

## 2.7 加标回收率实验

在最佳工作条件下,采用复合基体改进剂,测得样品1不同加标量的加标回收率如表3所示。

表3 加标回收率实验

加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
0.5	0.9214	103.4
1.0	1.3987	99.4
3.0	3.2550	95.0
5.0	5.3270	98.5

Longer pump BT100-2J 蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司生产;KCS-S 蠕动泵,卡川尔流体科技(上海)有限公司生产;721 可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;DR5000 紫外可见分光光度计,美国 HACH 公司生产;泵管(masterflex 蠕动泵管、Longer pump 蠕动泵管);挥发酚在线蒸馏预处理系统,自制;挥发酚在线检测系统,自制。

## 1.2 实验方法

挥发酚在线蒸馏-检测系统如图 1 所示。待测水样经过蠕动泵进入蒸馏器,蒸馏器将待测水样中的挥发酚与水样中的杂质、干扰物及不易挥发的物质分离,然后挥发酚与水蒸气进入冷凝器冷凝为馏分,至此完成在线蒸馏过程。在线检测系统中的蠕

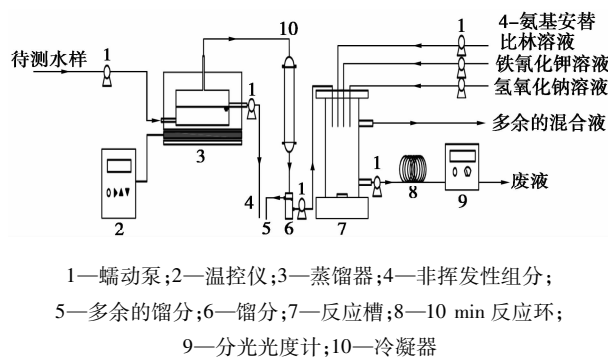


图 1 挥发酚在线蒸馏-检测系统

动泵将馏分输送至检测系统的反应槽;同时显色剂 4-氨基安替比林溶液、氧化剂铁氰化钾溶液和氢氧化钠溶液以一定比例输送至反应槽与馏分发生显色反应,反应槽中的磁力搅拌子将溶液混合均匀;混合后的溶液经蠕动泵进入 10 min 反应环反应 10 min;多余的混合液排出系统;反应后的溶液进入分光光度计测定 510 nm 波长下的吸光度。最后根据标准曲线计算得出样品中挥发酚的质量分数。

显色原理:在  $\text{pH} = (10.0 \pm 0.2)$  介质中,在铁氰化钾存在的条件下,酚类化合物与 4-氨基安替比林发生反应,生成橙红色的叫喹酚安替比林染料,其水溶液在 510 nm 波长处有最大吸收<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 在线蒸馏系统

#### 2.1.1 蒸馏装置的工作条件

蒸馏器的进样流量为 2.00 mL/min;馏分的流量为 1.80 mL/min<sup>[9]</sup>;蒸馏温度为 130℃;利用内置于蒸馏器底部一根 70 W 的小型加热棒对蒸馏器进行加热,蒸馏器为纯铝制作而成,其导热性能良好,同时在蒸馏器外部包裹一层耐高温的硅酸铝陶瓷纤维毯,以增强保温效果,经过实验测试,这种加热方式的蒸馏效果良好。

(上接第 203 页)

由表 3 中可以看出,加标回收率在 95.0% ~ 103.4 之间,该方法具有较好可靠性。

## 3 结论

以酒石酸和硫酸铵为基体改进剂,利用石墨炉原子吸收光谱法直接测定电子级二乙二醇甲醚中的镉的质量分数,该方法具有良好的线性关系( $r = 0.9993$ )及精密度(相对标准偏差  $< 4.28\%$ ),检出限为 0.2727  $\mu\text{g/L}$ 。该方法具有样品处理方便,检测快速准确,对电子级化学试剂的生产和监控具有一定的指导意义。

### 参考文献

- [1] 穆启道. 我国超净高纯试剂市场需求及产业化前景[J]. 精细与专用化学品, 2008, 16(23): 18-21.
- [2] 高媛媛, 张广平, 宋宽广, 等. 超净高纯试剂的制备、检测及包装技术进展[J]. 化学试剂, 2014, 36(8): 715.
- [3] 陈琪. 石墨炉原子吸收最佳条件分析[J]. 河北化工, 2007, 30(12): 41-43.
- [4] Miranda K, Dionisio A G G, Pessoa Neto O D, et al. Determination

of Cd levels in smoke condensate of Brazilian and Paraguayan cigarettes by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS) [J]. Microchemical Journal; Devoted to the Application of Microtechniques in all Branches of Science, 2012, 100(1): 27-30.

- [5] Mehmet Yaman, Esra Buyukaslak. STAT-AAS Determination of Cd, Pb, and Zn leached from turkish glazed ceramic tableware [J]. Atomic Spectroscopy, 2013, 34(6): 221-227.
- [6] Méndez J A, García J B, Crecente R M P, et al. A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine [J]. Talanta; The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2011, 85(5): 2361-2367.
- [7] Duarte A T, Dessuy M B, Vale M G R, et al. Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis [J]. Talanta; The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2013, 115: 55-60.
- [8] 陈国友, 杜英秋, 马永华, 等. 应用 ICP-MS、AFS、GF-AAS 测定食品中 As、Cd、Hg、Pb 方法的对比研究 [J]. 分析化学, 2009, 37(z1): 71-76.
- [9] 刘霞, 李伟, 夏侯国论, 等. 防己中砷、汞、硒、镉的氢化物发生-原子荧光法测定 [J]. 湖北农业科学, 2014, 53(2): 419-420.
- [10] 白京生. 测定环境样品中痕量镉的化学分析方法 [J]. 天津化工, 2013, 2: 27-29. ■