

美国James. A. Holcombe教授访问报道

James. A. Holcombe, 美国德克塞斯大学化学系教授, 主要研究领域是痕量金属分析及原子光谱中原子化与激发过程。用时间-空间分辨光谱、质谱、高温静态二级离子质谱 (SIMS) 和计算机模拟等方法来研究和阐明石墨炉原子吸收体系。另一个研究课题是使用生物有机体对超痕量金属的富集。他今年九月应中山大学邀请来华讲学, 现在在北京讲学 (9.18—9.20) 的主要内容作一介绍。

一、石墨炉原子化机理的研究

J. A. Holcombe 的主要观点是考虑到石墨炉中分析物的量很少, 因而一些适用于大块物质的特性如熔点、蒸发热等可能不再适用于表征分析物的蒸发过程。在大多数场合必须依靠用表面科学的方法来理解自由原子的形成过程。他用电子显微照相显示出 Cu、Cr、Mo 等金属在石墨加热温度还没有到达这些金属的熔点时, 就发生移动并集中在石墨晶体的边缘。这表明石墨和金属之间发生了反应, 反应主要发生于它的活化位置即石墨开放的边缘和一些有碎片的地方。

J. A. Holcombe 教授利用他实验室制

作的时间-空间分辨光谱仪测量了 Cu、Au 等元素在石墨管截面中浓度的时间-空间分布, 用增加浓度观察吸收峰值的时间是否发生变化来确定释放的级次 (n)。在 Au 的测定中, 浓度改变时, 其吸收峰不在同一时间, 表明蒸发是在样品微滴上发生。用气溶胶沉积进样时, 形成了更薄的样品层, 峰值时间提前。证明了 Au-Au 之间的作用比 Au 与石墨表面的作用强, 用 Arrhenius 作图法计算的活化能与其蒸发热没有什么差别。Cu 在不同的浓度下, 峰值时间相同, 是一级释放过程。这表示了 Cu 在原子化前分散在石墨表面, 是铜原子层。可以假设 Cu-Cu 之间的作用比 Cu 与石墨表面的作用弱, 用气溶胶沉积进样时吸收信号峰时间不发生变化, 计算所得 Cu 的活化能不是蒸发热而是去吸附能量。用时间-空间分辨光谱得到的结果也可以证明这一结果, 实验中发现铜原子浓度在石墨管顶部稀而底部密, 很可能 Cu 在蒸发后又粘附于石墨表面, 产生了浓度梯度。与 Au 相同, Ag 的原子蒸气浓度则很均匀, 表明银原子与石墨表面的作用很小, 其碰撞接近完全弹性碰撞。这样一些模型也被用到后面所提到的 Monte Carlo 方法中。

J. A. Holcombe 还利用石墨炉和三种不同的质谱装置研究了 Se 的原子化机理:

1. 真空中的石墨平台, 分子和原子蒸发后直接由质谱测量。在这个体系中, 由于处于真空而无气相反应。2. 置于真空中的石墨管, 质谱测量由进样孔释放出的样品蒸气, 粒子在离开进样孔前可能与石墨表面进行过多次碰撞。3. 一个大气压氩气氛中的石墨管, 样品蒸气到达质谱仪前同样经过了很多碰撞, 并且气相作用亦相当频繁。用质谱测量所有生成物的信号, 并与石墨管的温度相对照, 用以区分各种生成物的形成机理。

在没有 Pd 存在时, 发现 Se 的碳化物只在真空中出现, 表明它在气相中不稳定, 氢氧化硒在真空中不出现, 表明它是在气相中与水作用而产生的。观察到氧化硒和二氧化硒的信号对称而且很宽, 可以预计它是粘附于石墨的物种经解吸过程而释放的, 而且粘着力较强。自由 Se 的信号只有在常压氩气氛中得到, 可以推测硒原子吸附在很强的石墨活化点上, 只有经过多次碰撞后才能释放出来。在石墨炉中, Se 信号很弱是因为在低温下 Se 以氧化物、二氧化物损失了。若在石墨管内先加入 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 加热到 1000K 转化为金属 Pd, 此时加入 Se 溶液, 在一个大气压下二氧化硒和钯作用生成稳定的 Pd-Se-O 化合物, 在真空系统和常压系统中都能观察到 Se 和 Pd 的信号, 表明了此时的过程可能是分解和解吸过程, 而 Pd 的作用是稳定了粘附于石墨表面的氧化硒。

二、用 Monte Carlo 模拟研究石墨炉原子化

Monte Carlo 技术是用大量随机数模拟和处理无规则过程的数学方法, 现已广泛用于计算化学和分析化学中。由于石墨炉原子化过程非常复杂, 信号受到多种变量的影响, 而许多变量之间又互相关联。因此, 实验工作量极大, 无法用实验对其作深入研

究。

Monte Carlo 方法用于复杂过程, 其数学方式很简单。例如在石墨炉表面原子的解吸过程可以表示为:

$$\frac{\Delta N_s}{N_s} = -\nu N_s^{n-1} \exp[-E_{des}/kT] \Delta t$$

其中 N_s 是石墨表面的原子总数, n 是释放的级数, ν 是频率因子, E_{des} 是解吸释放的活化能, k 是玻尔兹曼常数, T 是石墨表面的绝对温度, t 是时间。

对于给定的 T 、 ν 和 E_{des} 可以代入该式求出 $\frac{\Delta N_s}{N_s}$ 值, 这个值表明, 在 Δt 时间里从石墨表面上迁移出的粒子占其总数的比例。它也代表一个原子从石墨表面释放出来的几率。

在气相中粒子的扩散也是在三个方向任意运动的随机过程。粒子在 x 轴运动距离可以表达为:

$$dx = R_g (2D_T \Delta t)^{1/2}$$

R_g 是随机高斯分布, D_T 是 T 温度下的扩散系数。这个式子同样适用于 Y 轴和 Z 轴。

同样还可以把气相中粒子被炉壁重吸附的几率描述为:

$$\frac{\Delta N_{gas}}{N_{gas}} = S^* f_e(\theta) \exp\left(\frac{-E_{ads}}{RT}\right)$$

其中 E_{ads} 是重吸附的活化能, S^* 是粘着系数, 代表粒子与石墨表面活化位置的碰撞几率, $f_e(\theta)$ 表示石墨表面空位置的比例, 一般来说它近乎等于 1, 因为已吸附了样品的位置很少。

作者在实验中测量吸收信号的同时测量温度, 用信号的起始部分求出 E_{des} , 从浓度曲线求得 n 值。用一个超级计算机假设将一万个粒子置于石墨炉内, 设定各种随机数, 不仅在炉壁上而且在气相中一个一个地跟踪粒子, 预测出粒子的运动。不断地增加时间, 即在计算机中一次一次地循环, 每个 Δt 都 $< 0.1\text{ms}$ 。从气相中没有原子开始, 然后

出现原子,继续循环到最终气相中的原子个数为零,模拟整个原子吸收信号,并将此信号与实验信号比较。

利用Monte Carlo方法模拟信号可以得到更多的信息用以解释原子化机理。例如在Cu原子吸收信号模拟中发现实验曲线与模拟曲线不符合,实际上是因为假设气相中Cu原子和石墨之间是弹性碰撞而没有吸附。模拟中把 E_{des} 假设为零就发现所得信号变宽,与实验相符合。这是因为气相中Cu粒子的能量足以克服石墨吸附Cu粒子的能量界限而粘着于石墨表面产生重吸附的作用,而这过程使吸收信号峰延迟。然而用传统的Arrhenius作图法求不同曲线的 E_{des} 是相同的,表明这种方法得不到重吸附的信息,只能用于表面蒸发过程而不能用于气相反应。另外,用Monte Carlo方法模拟了Cu的信号后,还可以估计到在峰值时大约只有30%的原子在气相中。模拟的结果还与作者所进行的时间-空间分辨原子吸收光谱仪的结果进行了对照,随时间变化在石墨管横截面的原子浓度分布与实验值也很相符。

在对Ag的模拟实验中,用280℃和80℃两种温度进行干燥,得到两种不同形状的原子吸收信号,用Arrhenius作图法得到的 E_{des} 分别为32 kcal/mol和60 kcal/mol,这是因为不同的干燥过程使样品在石墨管表面的分布和状态发生了变化。当Ag从较大的金属微滴上蒸发时其 E_{des} 为60 kcal/mol,而以自由原子状态蒸发(即单层分布)时 E_{des} 为30 kcal/mol。当用Monte Carlo法进行模拟时,假定100%的Ag以原子状态蒸发,得到280℃干燥时的宽吸收峰,而假定90%从金属微滴上蒸发而10%以自由原子蒸发则得到80℃干燥的较窄的信号轮廓,两者都与实验吻合很好。可以假设在较高的干燥温度下样品的较大微滴分开了,以单层原子的状态附着于石墨表面。从这一点看,用该法模拟能

更详细地知道原子化的反应机理。

作者利用Monte Carlo模拟方法还进行了一些别的研究,得到了下面的一些结论:商品石墨炉的空间不等温性对积分吸收信号的影响一般只有5—10%;在平台条件下,尽管炉壁温度高于平台和气相温度,Cu的重吸附过程依然存在;在等温炉中,在停止升温以后,气体不再膨胀而对流作用的发生使气相温度下降,扩散变慢使实际信号尾部有所延迟。作者还利用该法对石墨管尺寸的设计进行了优化,对不同的元素相应的最佳尺寸略有不同,但根据模拟最佳石墨管尺寸应该为内径0.5cm,长3.5cm。

总之, Monte Carlo法具有如下优点:

(1)和实验相结合使人们更容易理解电热石墨炉原子化的过程和机理;(2)可以用于模拟难以用实验研究的多变量过程;(3)对于一些异常现象,可以通过推测进而模拟,使研究工作更为简单。

三、藻类吸附超痕量金属的富集技术

James. A. Holcombe和他的合作者筛选、培养了三种蓝绿色的淡水单细胞藻类,用于富集水样中超痕量金属,再用原子吸收光谱法进行测定。与其它富集手段相比,简单省时、富集倍数大且不吸附基体成份。研究取得了明显成效,主要内容如下。

1. 藻类的制备

所选取的三种藻类是: *Stichococcus bacillaris*, *Chlorella Pyrenoidosa*和*Chlamydomonas reinharti*,直径2μm左右。它们是在一个盛有培养液的专用装置中生长2—3周后,再经清洗离心、干燥成粉并冷冻保存备用。

2. 藻类对金属的富集行为

大多数藻类选择性很强,不吸附碱土金属和碱金属。如海水中一些藻类吸附K、Na以外的金属,这对于基体的降低十分有利。James. A. Holcombe取上述三种藻类进行

金属的富集试验。静态吸附是将藻类加入到含金属的溶液中,经搅拌振荡几分钟达吸附平衡后离心分离,弃去清液,剩下的藻加酸制成小体积浆液用原子吸收光谱法测定,或在藻粒中加入酸洗脱后测量。为了提高富集倍数,也可以将藻类装入柱子,让大体积的溶液上柱再用小体积酸液洗脱下来,此时富集率比静态吸附大大提高。对于含金属量在4mg/L时的回收率在70—98%范围,含量<1ppb的溶液回收率可达100%。再用不同量的上述藻类对Fe、Cu等14种金属进行试验,结果表明在pH 3—6或7范围富集率稳定,这三种藻类对金属的富集率均以Pb、Fe和Cu为最高,且随藻量的增加吸附率有增加趋势,当然背景也有所增加,综合两个方面的因素一般选取6mg藻量是适宜的。

由于藻类粒度太细,溶液过柱速度慢,进一步的研究中通过藻类的聚合,并把聚合物研磨成100目的颗粒再装柱。此时溶液上柱速度加快,富集8μg/L的Pb,用0.12mol/L HCl溶液洗脱,回收率可达98%。反复使用

时,藻类吸附率呈下降趋势。也有人曾用硅胶作为藻类的载体,这对于形态分析是有益的。

上述研究目前仅应用于淡水中0.1μg/L的Cd的富集和淡水、海水中0.1—1μg/L的Cu的富集。至于吸附机理和细胞壁上的化学行为还不太清楚,尽管这些藻类都是含蛋白质的单细胞生物体,但经过处理已失去生命,不再是藻类的新陈代谢的作用。一些理论和技术上的问题还需进行深入的研究。

主要参考文献

- [1] D. S. Droessler and J. A. Holcombe, J. Anal. Atom. Spectrosc., 2, 785, 1987.
- [2] D. S. Droessler and J. A. Holcombe, Spectrochim. Acta, 42B, 981, 1987.
- [3] O. A. Güell and J. A. Holcombe, Spectrochim. Acta, 44B, 185, 1989.
- [4] C. A. Mahan and J. A. Holcombe et al., Anal. Chem., 61, 624, 1989.

(地矿部岩矿测试技术研究所杨啸涛,邵济馨供稿)

〈收稿日期:1990年9月26日〉