

原子荧光法快速连续测定 土壤样品中的砷锑铋汞硒

刘桂玲 郭晓红

(山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021)

摘要 确定了各元素的最佳分析条件,可在王水介质中连续测定农业地质调查样品中的砷、锑、铋、汞、硒。该方法快速简便,分析结果与国家一级标样标准值相符合。

关键词 样品 砷 锑 铋 汞 硒 原子荧光法

中图分类号: P575.3 P575.4 文献标识码: A

本文采用王水介质,连续测定农业地质样品中的砷、锑、铋、汞、硒,方法简便快速,准确度高,已在实际中应用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1) XGY-1011A 型原子荧光光度计(国土资源部地球物理化学勘查研究所)。

(2) As, Sb, Bi, Hg, Se 空心阴极灯。

(3) 仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

元素	灯电流(mA)		负高压(V)	预测炉温(°C)	氩气流量(mL/min)	KBH ₄ 加入量(0.7mL/S)
	主电流	辅助电流				
As	50	50	200~260	200	800	6S
Sb	60	60	220~260	200	800	6S
Bi	100	无	280~300	室温	800	6S
Hg	50	无	200~240	200	800	6S
Se	100	无	280~300	室温	800	6S

(4) 标准溶液

标准储备液: As, Sb, Bi 混合标准溶液 $\rho(\text{As}) = 1 \text{ mg/mL}$, $\rho(\text{Sb}) = 0.1 \text{ mg/mL}$, $\rho(\text{Bi}) = 0.1 \text{ mg/mL}$, 20% (V/V) HCl 介质。

Hg 标准溶液 $\rho(\text{Hg}) = 0.1 \text{ mg/mL}$, 20% (V/V) 王水 2.5 g/L K₂Cr₂O₇ 介质。

Se 标准溶液 $\rho(\text{Se}) = 0.1 \text{ mg/mL}$, H₂O 介质。

标准工作液: As, Sb, Bi 混合标准工作液 $\rho(\text{As}) = 10 \text{ } \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Sb}) = 1 \text{ } \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Bi}) = 1 \text{ } \mu\text{g/mL}$, 20% (V/V) HCl 介质。

Hg 标准工作液 $\rho(\text{Hg}) = 100 \text{ ng/mL}$, 20% (V/V) 王水介质;

Se 标准工作液 $\rho(\text{Se}) = 0.1 \text{ } \mu\text{g/mL}$, 20% (V/V) HCl 介质。

(5) KBH₄ 溶液

KBH₄ 溶液: 5 g/L (2 g/L KOH, 使用前配制, 测 As, Sb, Bi 用) 和 7 g/L (2 g/L KOH, 测 Se 用)。

KBH₄ 稀溶液 0.07 g/L (2 g/L KOH, 测 Hg 用)。

(6) 铁盐溶液: 称取 5g 三氧化二铁 (AR) 于 150 mL (1+1) 盐酸中, 加热溶解, 冷后稀释至 500 mL, 摇匀备用。此溶液每毫升约含 Fe₂O₃ 10 mg。

(7) 抗坏血酸、硫脲: 固体分析纯。

(8) 盐酸、硝酸: 分析纯(无砷、汞)。

*收稿日期: 2003-12-22, 修订日期: 2004-02-08, 编辑: 汪先起

作者简介: 刘桂玲(1960-), 女, 山东招远人, 工程师, 主要从事岩矿测试工作。

1.2 实验方法

(1) 铋、汞的测定

分别取 2 mL 铋、汞标准工作液于氢化物发生器中,按工作条件测定荧光值,汞以冷原子荧光法测定。

(2) 硒的测定

分别取 10 mL 硒标准工作液于 25 mL 比色管中,加入浓盐酸 6 mL,加铁盐溶液 2 mL,用蒸馏水冲至刻度摇匀。取 2 mL 溶液于氢化物发生器中,按工作条件测定荧光值。

(3) 砷、锑的测定

取砷、锑混合标准液 10 mL 于 50 mL 小烧杯中,加入约 0.2 g 硫脲及 0.2 g 抗坏血酸摇匀,放置 15 min 后,各取 2 mL 溶液分别测定砷、锑的荧光值。

2 结果与讨论

2.1 KBH_4 浓度对 Hg, Se 测定的影响

实验表明, KBH_4 浓度在 0.07 g/L 时, Hg 的荧光强度最大,且稳定。本文选择 0.07 g/L KBH_4 (2 g/L KOH) 测汞。硒的荧光强度随 KBH_4 浓度的增大而升高,但当 KBH_4 浓度为 10 g/L 时,荧光强度虽大,却重现性差,且零点不稳定。本文选择 7 g/L KBH_4 (2 g/L KOH) 测硒(图 1)。

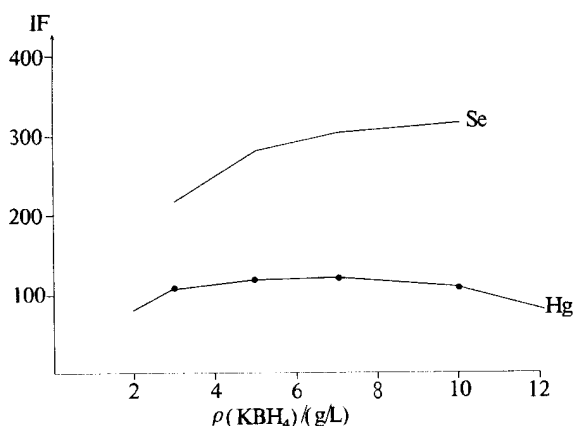


图 1 KBH_4 浓度对 Hg, Se 的影响

2.2 炉温对 As, Sb, Bi, Hg, Se 测定的影响

实验表明,在室温时, Se 和 Bi 荧光强度最大,且稳定,随着炉温的升高荧光强度下降;本文选择了室温条件下测 Se, Bi。在 200°C 炉温时, As 和 Sb 的荧

光强度最大,且稳定;本文选择了 200°C 炉温测 As 和 Sb。当炉温小于 180°C 时, Hg 的荧光强度极不稳定,大于 180°C 后荧光强度呈现稳定状态,在 200°C 时强度最佳;本文选择 200°C 炉温测 Hg(图 2)。

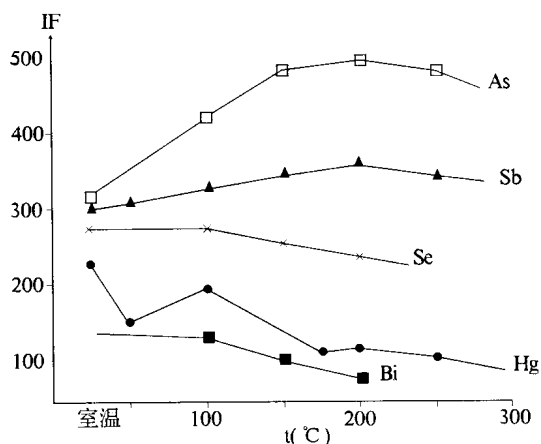


图 2 炉温对 5 种元素灵敏度的影响

2.3 硒的还原

据文献 [1] 介绍,对于硒,通过加入铁盐及提高酸度可以大大降低干扰程度;还可适当降低取样量来避免干扰。本法采取了分取清液,再预还原,且预还原盐酸浓度在 24% ~ 32% 之间效果最佳。本法选用预还原盐酸浓度为 24%。

3 样品分析

3.1 分析手续

准确称取 0.5000 g ~ 1.0000 g 样品于 50 mL 比色管中,加入 (1+1) 王水 20 mL 于沸水浴溶解 1.5 h,其间摇动两次,取下冷却,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀澄清备用。

3.2 检出限

在实验条件下,用较低浓度的待测元素的标准溶液和试剂空白一起交替进行 12 次测定,按 $LD = 3\sigma/k$ 计算,方法检出限 ($\mu\text{g/g}$): As 为 0.01; Sb, Bi, Se 为 0.01; Hg 为 0.002。

3.3 精密度和准确度

3.3.1 精密度

按分析手续对标样进行 12 份平行分析,确定精密密度,见表 2。

3.3.2 准确度

分别用国家一级标准物质,按分析手续对标样

中的 As, Sb, Bi, Hg, Se 的含量进行测定,分析结果(表 3),证实了本方法的准确度高。

表 2 方法精密度

元素	$\alpha(B)/10^{-6}$						RSD/%	
	测定值							
As	13.5	13.2	14.5	13.8	13.6	14.3	13.7	3.95
	12.8	14.0	13.0	13.9	13.7	14.4		
Sb	1.24	1.20	1.10	1.15	1.18	1.20	1.18	3.43
	1.25	1.16	1.18	1.16	1.16	1.17		
Bi	0.30	0.31	0.29	0.28	0.32	0.31	0.31	4.19
	0.31	0.30	0.32	0.32	0.31	0.32		
Hg	0.032	0.034	0.034	0.030	0.033	0.034	0.0329	4.58
	0.033	0.034	0.034	0.034	0.030	0.033		
Se	0.14	0.16	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	5.93
	0.17	0.16	1.17	0.15	0.16	0.17		

表 3 标准物质分析结果对照

标准物质	$\alpha(As)/10^{-6}$			$\alpha(Sb)/10^{-6}$			$\alpha(Bi)/10^{-6}$			$\alpha(Hg)/10^{-9}$			$\alpha(Se)/10^{-6}$		
	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%
GBW07303	17.6	17.7	0.57	5.40	5.1	-5.56	0.79	0.74	-6.33	50	50	0	1.06	1.10	3.77
GBW07304	19.7	19.0	-3.55	1.84	1.85	0.54	0.64	0.65	1.56	44	46	4.55	0.28	0.28	0
GBW07309	8.4	8.7	3.57	0.81	0.73	-9.88	0.42	0.44	4.76	83	82	1.20	0.16	0.16	0
GBW07402	13.6	13.7	0.74	1.30	1.18	-9.23	0.38	0.33	-13.16	15	16	6.67	0.16	0.16	0
GBW07403	4.4	4.3	-2.27	0.45	0.40	-11.11	0.17	0.16	-5.88	60	60	0	0.092	0.084	-8.70
GBW07408	12.7	13.3	4.72	1.04	1.05	0.96	0.30	0.31	3.33	16.6	17.6	6.02	0.12	0.10	-16.67

参考文献:

[1] 王焯.原子荧光法连续测定地球化学样品中微量砷、锑、铋、汞、硒、碲[J].地质实验,1989,(1)24-26.

Determination of As Sb Bi Hg and Se in Agricultural Geology Samples by Using Atomic Fluorescence Spectrometry

LIU Gui-ling, GUO Xiao-hong

(No. 4 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Weifang 261021, China)

Abstract :If best analysing condition of each element is determined, As, Sb, Bi, Hg and Se in agricultural geology samples can be determined continuously in sulpho acid medium. This method is easy and rapid, and analysing results are accordance with first grade standard values.

Key words :Agricultural geology samples; As; Sb; Bi; Hg; Se; atomic fluorescence spectrometry