

氢化物发生-原子荧光光谱法 三道联测地球化学样品中汞砷锑(铋)

李福华

(山东省第八地质矿产勘查院, 山东日照 276826)

摘要:利用 PF6-3 型三道原子荧光光度计同时测定包括汞在内的砷、铋或锑中的 3 种元素,方法高效、快速,精密度(RSD)低于 5%,加标回收率为 93.0%~102.0%。适合地球化学样品中痕量汞、砷、锑、铋的同时测定。

关键词:氢化物发生-原子荧光光谱法;联测;地球化学样品;汞砷铋锑

中图分类号:O657.31 **文献标识码:**B

引文格式:李福华. 氢化物发生-原子荧光光谱法三道联测地球化学样品中汞砷锑(铋)[J]. 山东国土资源, 2015, 31(4):58-60. LI Fuhua. Simultaneous Determination of Trace Hg, As, Sb(or Bi) in Geochemical Samples by Using HG-AFS[J]. Shandong Land and Resources, 2015, 31(4):58-60.

地球化学样品中 Hg, As, Bi, Sb 的测定一般是先测 Hg 和 Bi, 然后测 As 和 Sb^[1-2]。测定过程繁琐、周期长、试剂消耗多。该文提出地球化学样品在沸水浴中(1+9)王水处理后,用一定浓度的硫脲-抗坏血酸-盐酸混合溶液定容,通过优化介质酸度、硼氢化钾浓度和仪器条件,建立了一次溶样、同母液同时测定包括 Hg 在内的 As, Sb, Bi 中 3 种元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

PF6-3 型三道原子荧光光度计(北京普析通用仪器有限公司),工作条件见表 1。

1.2 主要试剂

硫脲-抗坏血酸还原液:分别称取 70.0 g 硫脲和 30.0 g 抗坏血酸溶于 1 000 mL 去离子水中,加 10 mL 盐酸。现用现配。

KBH₄-KOH 还原液:分别称取 5.0 g KOH 和 11.0 g KBH₄ 先后溶于 1 000 mL 去离子水中。现用现配。

载液:分别量取 90 mL 盐酸、10 mL 硝酸溶于 1 000 mL 去离子水中。

表 1 PF6-3 型三道原子荧光光度计工作条件

元素	Hg	As	Sb	Bi
观察高度/mm		8		
负高压/V		280		
空心阴极灯电流/mA	40	18	35	58
辅电流/mA	0	18	35	58
读数方式		峰面积		
延迟时间/s		3		
读数时间/s		17		
载气流量/mL/min		300		
辅助气流量/mL/min		600		
炉温/℃		180		

实验所用试剂均为优级纯,实验用水为去离子水,所用玻璃仪器均需 25%硝酸浸泡 24 h。

1.3 实验方法

称取 0.2000 g 干燥的地球化学样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL(1+9)王水,摇匀,放置于沸水浴中分解 1 h,其间摇散样品 1 次,冷却后用预先配制好的硫脲-抗坏血酸混合溶液定容至刻度,摇匀,静置半小时以上,待澄清后上机测定。随样品同时制备 3 个试剂空白。

工作曲线:配制含汞 1 ng/mL、砷 125 ng/mL、锑 10 ng/mL、铋 5 ng/mL 的混合标准溶液。介质:

收稿日期:2014-11-06;修订日期:2014-12-01;编辑:陶卫卫

作者简介:李福华(1987-),男,山东诸城人,助理工程师,主要从事岩矿分析工作;E-mail:wobishangao@qq.com

9% 盐酸, 1% 硝酸, 7% 硫脲, 3% 抗坏血酸。同时配制标准溶液空白。现用现配。按上述仪器条件测定并绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 石英原子化炉

石英原子化炉是否洁净对仪器灵敏度影响较大。如果空白偏高或者仪器灵敏度降低, 要及时清洗或者更换石英原子化炉。仪器使用的双层炉芯, 容易出现载气口附着脏物, 影响气流和元素的原子化, 产生被测元素自熄, 测定时出现没有荧光强度或荧光强度很小。清洗时使用热的稀王水浸泡^[3]。

2.2 硼氢化钾浓度的选择

大量的研究发现, 硼氢化钾的浓度是影响仪器灵敏度的重要因素。选择合适的浓度是三道联测的关键^[4]。在一定范围内, 随着硼氢化钾浓度的增大, As, Sb, Bi 的信号强度均有不同程度的增大, 但是 Hg 的信号强度却随之降低(图 1)。经过反复试验, 折中考虑, 硼氢化钾浓度定在 1.1%~1.2%。

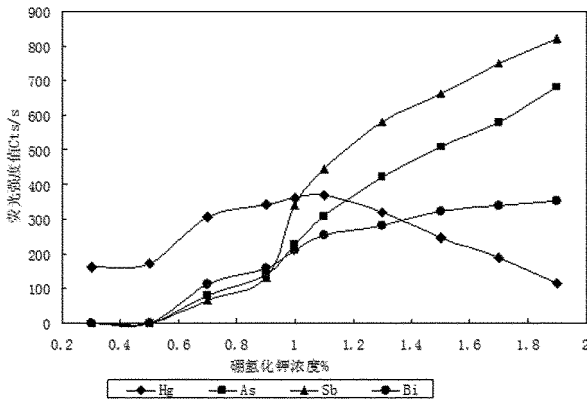


图 1 Hg, As, Sb, Bi 荧光强度值-硼氢化钾浓度图

2.3 介质酸度

样品溶液的酸度对氢化物发生反应要求适宜的酸度^[5]。酸度不能低于 5%, 在 10% 时测试结果最稳定。故将样品溶液酸度和载液酸度均定为 10%, 具体为 9% 盐酸, 1% 硝酸。

2.4 标准曲线

在所选定仪器工作条件下, 通过 Hg, As, Sb 和 Hg, As, Bi 及 Hg, Sb, Bi 的组合方式, 使用仪器自动稀释功能测定标准曲线, 如图 2~图 5, 相关系数均大于 0.999。

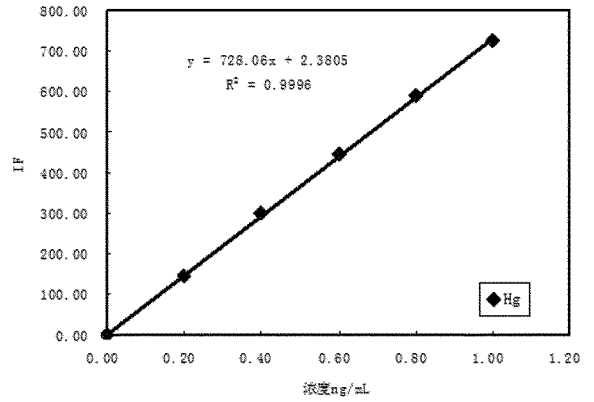


图 2 Hg 标准曲线

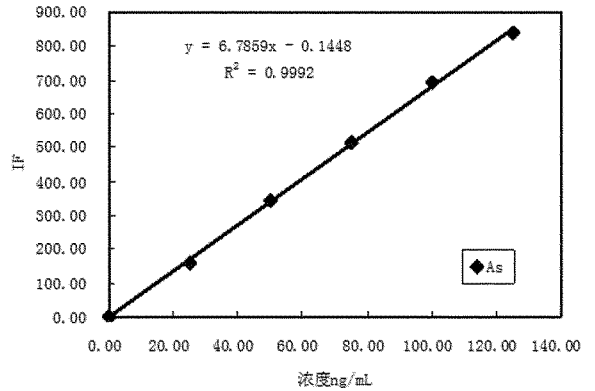


图 3 As 标准曲线

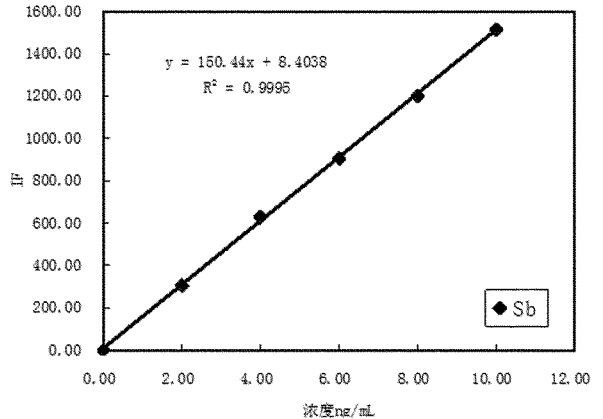


图 4 Sb 标准曲线

3 标准物质和实际样品分析

按照 1.3 试验方法, 分别对国家一级标准物质 GBW07402, GBW07407, GBW07106, GBW07301 和土壤成分样品 A 和岩石成分样品 B 进行测定, 并对 A, B 2 个样品分别进行了加标回收试验。表 2 显示精密密度 (RSD) 低于 5%, 表 3 显示加标回收率为 93%~102%, 测定结果的准确度和相对标准偏差符合要求^[6]。

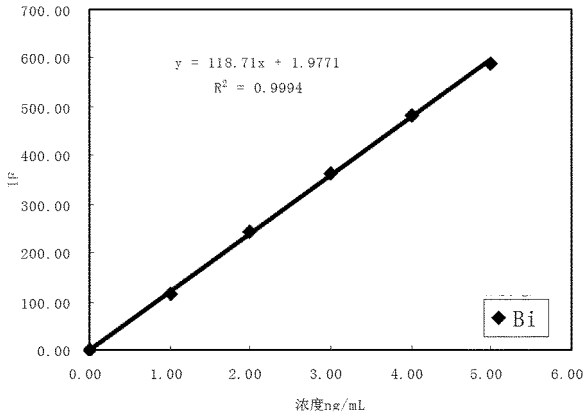


图 5 Bi 标准曲线

表 2 国家一级标准物质分析结果

标准物质编号	分析元素	标准值	测定值	准确度	RE/%
		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	RSD/%	(n=4)
GBW07402	As	13.70	13.93	101.7	1.22
	Sb	1.30	1.22	93.80	2.32
	Bi	0.38	0.41	107.9	3.52
	Hg	0.015	0.014	93.3	3.98
GBW07407	As	4.80	4.68	97.5	1.28
	Sb	0.42	0.41	97.6	2.03
	Bi	0.20	0.19	95.0	3.95
	Hg	0.061	0.062	101.6	1.44
GBW07106	As	9.10	9.24	101.5	1.15
	Sb	0.60	0.63	105.0	1.93
	Bi	0.18	0.16	88.9	4.04
	Hg	0.008	0.009	112.5	4.38
GBW07301	As	2.00	2.07	103.5	1.95
	Sb	0.22	0.23	104.5	2.79
	Bi	0.66	0.63	95.5	2.87
	Hg	0.018	0.017	94.4	3.77

4 结语

定容时一定要在样品完全冷却到室温后进行,

表 3 地球化学样品分析结果

地球化学样品	分析元素	测定值	加标量	测得总量	回收率/
		$\mu\text{g/g}$			%
土壤成分样品 A	As	6.282	5.000	11.130	97.0
	Sb	0.274	0.200	0.473	99.5
	Bi	0.112	0.200	0.314	101.0
	Hg	0.023	0.050	0.071	96.0
岩石成分样品 B	As	3.556	5.000	8.420	97.3
	Sb	0.543	0.200	0.729	93.0
	Bi	0.191	0.200	0.395	102.0
	Hg	0.046	0.050	0.093	94.0

否则会发生副反应使溶液变黑。选择合适的硼氢化钾浓度是实现三道联测的关键,蠕动泵夹的压紧程度不同,会对最佳硼氢化钾浓度略有影响,在实际工作中应注意。通过优化其他条件,该法实现了检出限低,准确度高,精密度好的现代仪器分析要求,且操作简便快速,实用性强,测量时间短,试剂消耗少,非常适合地球化学中大批量样品的分析。

参考文献:

- [1] 杨莉丽,李娜,张德强,等. 氢化物发生-双道原子荧光光谱法在我国的应用研究进展[J]. 光谱实验室,2004,21(1):102-105.
- [2] 刘桂玲,郭晓红. 原子荧光法快速连续测定土壤样品中的砷锑铋汞[J]. 成果与方法,2004,20(2):55-57.
- [3] 卢安民,卢兵,孟令晶,盛宏宇. 原子荧光光谱分析地质样品中砷锑铋汞出现的问题及解决方法[J]. 化学工程师,2010,(4):65-67.
- [4] 贺攀红,吴领军,杨珍,等. 氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷锑铋汞[J]. 岩矿测试,2013,32(2):240-243.
- [5] 谢永臻,庄峙厦,张志刚,等. 流动注射氢化物发生原子荧光法测定中药中的微量 As、Hg[J]. 分析科学学报,1997,(4):296-299.
- [6] DZ/T0130.5-2006. 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

Simultaneous Determination of Trace Hg, As, Sb(or Bi) in Geochemical Samples by Using HG - AFS

LI Fuhua

(No. 8 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Rizhao 276826, China)

Abstract: By using PF6-3 atomic fluorescence spectrophotometer, three elements of As, Sb, Bi including Hg have been determined simultaneously. This method is efficient and fast. RSD is less than 5%, and the recoveries of standard materials is 93.0%~102.0%. It is suitable for determining trace contents of Hg, As, Sb and Bi in geochemical samples simultaneously.

Key words: Hydride generation - atomic fluorescence spectrometry; connection surveying; geochemical samples; Hg; As; Sb; Bi