

无载气氢化物发生-石英缝管捕集 原子吸收光谱法测定地质试样中的铋^①

陈恒武^② 褚人才

杭州大学化学系 310028

吴德秀

杭州大学地理系 310028

摘要 文章介绍石英缝管原子捕集技术在氢化物-火焰原子吸收光谱法测定 Bi 中的应用。采用自制的无载气氢化物发生装置,对实验条件进行了最佳化。实验结果表明,原子捕集技术的应用使氢化物-火焰原子吸收法的灵敏度提高2.2倍;方法检出限(3 σ)达2.5ng;20ng/ml Bi 的标准溶液10次测定的 RSD 为2.9%。方法用于地质标样中微量 Bi 的测定,结果与推荐值符合。

关键词 铋 无载气氢化物发生 原子捕集 火焰原子吸收

氢化物原子吸收法测定 Bi 时,采用间隙式发生 BiH₃结合电热石英管原子化可获得很高的灵敏度^[1],但其装置较复杂。双毛细管氢化物发生器^[2]和其它简易无载气间歇式氢化物发生装置^[3,4]均采用火焰原子化,大大简化了装置和操作,但火焰原子化的灵敏度较低。

石英缝管原子捕集技术可使气动雾化火焰原子吸收测定 Bi 的灵敏度提高3倍左右^[5]。高英奇等^[6]利用石英缝管原子捕集器提高了 HG-3型同轴毛细管氢化物发生器测定 As 的灵敏度。

本文将石英缝管与间歇式无载气氢化物发生器联用,显著提高了氢化物发生-火焰原子化法测定 Bi 的灵敏度。装置简单、操作方便,已成功地应用于地质标样中痕量 Bi 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器装置

WFX-1 D 型原子吸收分光光度计,铋空

心阴极灯, YWT-164型自动平衡式记录仪。

自制无载气间歇式氢化物发生装置如图1所示。装置中用一根 $\Phi 2\text{mm} \times 160\text{mm}$ 的聚四氟乙烯 (PTFE) 管将氢化物发生器与喷雾器金属毛细管相联以输送氢化物;将另一根 $\Phi 0.7\text{mm} \times 200\text{mm}$ 的 PTFE 管的一端插入发生器底部用作吸入 NaBH₄ 溶液。

开缝石英管规格为 $\Phi 8\text{mm} \times 140\text{mm}$, 其缝长50mm, 缝宽0.8mm, 用支架置于5cm 燃烧器上方5mm 处。

实验条件列于表1。

表1 实验条件

原子吸收测定部分		氢化物发生部分	
波长	223.1nm	试样体积	5ml
狭缝	0.2mm	试样酸度	0.5mol/L HCl
灯电流	5mA	还原剂浓度	2.5% NaBH ₄
空气流量	6.25 L/min	还原剂吸入速度	39ml/min
乙炔流量	1.2 L/min	还原剂吸入量	2ml
背景校正	氘灯		

① 浙江省分析测试基金资助项目(92104)。

② 陈恒武 男,副教授,原子光谱分析。

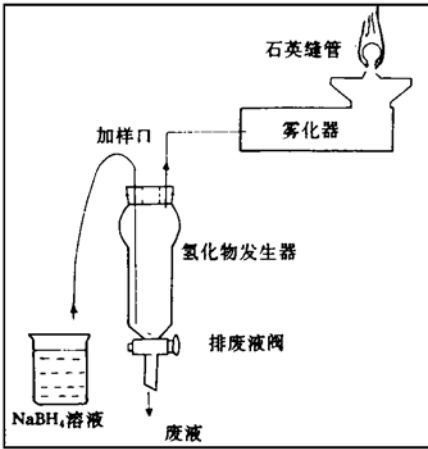


图1 无载气氢化物发生装置示意

1.2 试剂

Bi^{3+} 标准溶液: $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ ($1\text{mol}/\text{L}$ HNO_3 介质), 工作溶液用 $0.5\text{mol}/\text{L}$ HCl 逐级稀释。

2.5% NaBH_4 溶液: $0.1\text{mol}/\text{L}$ NaOH 介质, 用常法配制。

1.3 试样制备

视其含量准确称取 $0.1\sim 0.4\text{g}$ 土壤或水系沉积物标样于 50ml 小烧杯中, 加 6ml 浓 HCl 后在电热板上低温加热至微沸。取下稍冷后加入 2ml 浓 HNO_3 , 继续低温加热保持微沸状态 1h 后升温, 蒸发过量的酸至近干。取下冷却, 用少量水冲洗表皿及杯壁, 加入 2ml $2\text{mol}/\text{L}$ HCl 并加热溶解盐类, 冷却后连同残渣一起转入 100ml 容量瓶, 用水稀至刻度, 摇匀后静置。吸取清液 20ml 于 25ml 容量瓶中, 用含 2.5% 硫脲的 $2.5\text{mol}/\text{L}$ HCl 稀至刻度, 摇匀备用。同批处理试剂空白。

1.4 操作步骤

取 5ml 试液于发生器中, 关闭进样口并将吸取 NaBH_4 溶液的 PTFE 管插入 NaBH_4 溶液, 反应随即发生并产生信号, 当记录笔从峰顶开始回落时, 将 PTFE 管从 NaBH_4 溶液中抽出, 待记录笔回到基线以后先打开进样

口, 再将废液排出, 用蒸馏水清洗反应器。标准系列与样品同时进行, 以峰高信号绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 氢化物发生装置

氢化物发生器的容积对峰高有明显影响。当使用 15ml 、 30ml 和 60ml 的发生器时, 所得到的相对峰高为 $1.2:1.0:0.7$ 。但是当采用 15ml 发生器反应发生时, 溶液易被吸入喷雾器, 造成对石英管的侵蚀^[7]。故选用容积为 35ml 的反应器, 且上部扩大为球形状, 效果较为理想。

输送氢化物的 PTFE 管从 $\Phi 0.7\text{mm}$ 增大至 $\Phi 2\text{mm}$ 时, 峰高增加 10% ; $\Phi 2\text{mm}$ 的 PTFE 管长度在 $160\sim 300\text{mm}$ 范围, Bi 信号没有变化。

2.1.2 缝管与燃烧器间距的影响

试验表明, 当间距为 3 、 5 、 6.5 、 9mm 时, $20\text{ng}/\text{ml}$ Bi 的吸光度分别为 0.133 、 0.134 、 0.128 和 0.119 。本实验选用 5mm 间距。

2.1.3 NaBH_4 溶液的吸入速率

在本氢化物发生装置中, NaBH_4 溶液是靠喷雾器的负压而被吸入反应器的。吸入量由吸取时间(即 Bi 信号到达峰值的时间)所控制而不必测量其体积, 因而大大简化了操作。试验表明, NaBH_4 的吸入速率主要取决于喷雾器毛细管的相对位置。仔细调节毛细管位置使 NaBH_4 以最大的速率吸入反应器是获得高灵敏度的关键。在最佳毛细管位置, 空气流量在 $6\sim 7\text{L}/\text{min}$ 间变化对 NaBH_4 的吸入速率及 Bi 的峰高影响不大。在表1所示的条件下, 每次测定所需的 NaBH_4 约为 2ml 。

2.1.4 HCl 和 NaBH_4 浓度的影响

HCl 浓度和 NaBH_4 浓度的影响如图2所示, 故本法选用的 HCl 和 NaBH_4 浓度分别为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 和 2.5% 。与有载气的 BiH_3 发生系

统^[1]相比,本系统所用NaBH₄浓度较高。这是因为在本系统中,NaBH₄浓度不仅影响BiH₃的生成率,而且还影响BiH₃的逸出及输送速率,即NaBH₄浓度小,生成的H₂少,BiH₃逸出及输送速率小,Bi的峰高就低。

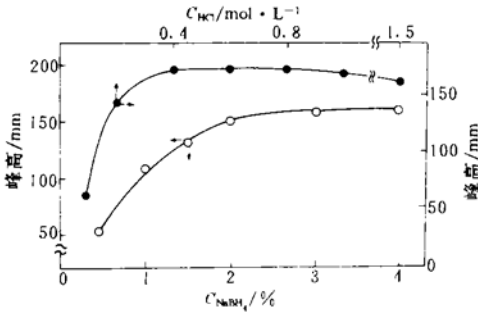


图2 HCl 及 NaBH₄浓度对 Bi 峰高的影响

·: HCl 浓度的影响; ○: NaBH₄浓度的影响。

表2 共存离子干扰试验¹

离子	浓度 (μg/ml)	Bi 回收率 (%)	离子	浓度 (μg/ml)	Bi 回收率 (%)
As(V)	2	96	Ge(IV)	10	101
	10	91		Ni(II)	5
Cd(II)	100	100	10		72
	1000	101	Pb(II)	10	100
Co(II)	10	101		100	105
	100	67	Sb(V)	1	94
Cr(V)	10	100		10	71
	100	103	Se(IV)	10	95
Cu(II)	500	100		Sn(II)	1
	1000	93	10		103
Fe(II)	10	98			
	100	90			
	1000	86			

^① 50ng/ml Bi; 0.5mol/L HCl 介质中加入0.5%硫脲。

2.2 干扰试验

按参考文献^[2]在0.5%硫脲存在下,试验了常见的过渡金属离子和氢化物生成元素的干扰,结果如表2所示。可见,当使用硫脲作掩蔽剂时,本法能满足一般地质试样中微量 Bi 测定的需要。

2.3 分析特性

检测限(3σ)为2.5ng。20ng/ml 的 Bi 标准溶液测定10次的 RSD 为2.9%;用39.2ng/ml Bi 的 GSS-6 标样溶液8次平行测定的 RSD 为3.0%。0~50ng/ml Bi 的工作曲线回归方程为 $A=1.61 \times 10^{-3} + 6.13 \times 10^{-3}C$, 相关系数为0.9997。与无缝管但使用10cm 燃烧器的回归方程 $A=5.64 \times 10^{-3} + 2.82 \times 10^{-3}C$ 相比较,灵敏度提高2.2倍。图3是一组典型的标准系列峰。

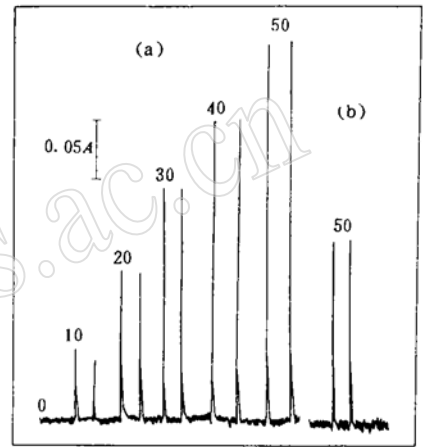


图3 标准系列峰

(a) 有缝管时,0、10、20、30、40、50ng/ml Bi 的峰;

(b) 10cm 燃烧器、无缝管时,50ng/ml Bi 的峰。

表3 地质标样中痕量 Bi 的测定 $w(Bi) / 10^{-6}$

序号	样品	测定值 ¹	推荐值
1	GSD-2	1.79 ± 0.03	1.64
2	GSD-11	51.9 ± 1.7	50
3	GSS-5	41.9 ± 0.3	41
4	GSS-6	50.4 ± 0.5	49
5	GSS-1	1.13 1.30	1.17
6	GSS-4	1.04 0.90	1.04

^① 前4个标样的测得值以3次测定的平均值 ± 标准偏差表示。

2.4 应用

用本法测定了土壤和水系沉积物国家级标准样品中的 Bi,结果如表3所示,本法所得分析结果与推荐值相符,可见本技术可行。

3 参考文献

- 1 张佩瑜. 氢化物-原子吸收光谱法测定地球化学样品中的砷、锑、铋. 光谱学与光谱分析. 1989,9(1):61.
- 2 郭小伟,王升章. 一个快速灵敏测定矿物岩石中微量铋的原子吸收分析法. 分析化学. 1981,9(6):643.
- 3 薛玉生,刘秀兰,赵亢生. 新型氢化物发生器及其应用——阴极镍中微量铋的测定. 理化检验(化学分册). 1984,20(2):11.
- 4 姚建明,郑永章,吴廷照. H-3型半自动火焰原子吸收氢化物发生器——1 结构和以空气-乙炔火焰原子化的测定性能. 分析化学. 1985,13(6):466.
- 5 刘永铭,宫本玲,李传河,等. 缝式原子捕集管的性能考察. 分析化学. 1988,16(1):55.
- 6 高英奇,伍星,池克,等. 微量火焰原子吸收技术及其应用. 分析实验室. 1993,12(1):77.
- 7 Shukun Xu, Lijing Sun, Zhaolun Fang. Application of the Slotted Quartz Tube in Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*. 1992,39(6):581.

(收稿日期:1993-11-22,修回日期:1994-05-17)

Atomic Absorption Spectrometric Determination of Bismuth in Geological Samples Using Non Carrier-gas Hydride Generation in Conjunction with Slotted Tube Atom Trap Technique

Chen Hengwu, Chu Rencai

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou, 310028)

Wu Dexiu

(Department of Geography, Hangzhou University, Hangzhou, 310028)

The slotted tube atom trap technique was used to increase the sensitivity of hydride generation-flame atomization-atomic absorption spectrometric determination of bismuth. A simple non carrier-gas hydride generator was designed, and instrumental and chemical parameters were optimized. A 2.2 fold increase in sensitivity was obtained with the technique, and detection limit (3σ) reached 2.5 ng. Ten determinations of a 20 ng/ml Bi standard solution gave a RSD of 2.9%. The developed method has been successfully used to determine micro-amounts of bismuth in geological samples.

Key words: determination of bismuth, slotted tube atom trap, hydride generation, flame atomic absorption spectrometry