

氢化物_原子荧光法测定大洋沉积物中的砷^①

刘昌岭^② 江志刚 姜彤璋

地矿部海洋地质研究所 青岛 266071

摘要 试验了常用酸及还原剂用量对测定 As 的影响, 选择了仪器的最佳工作条件, 考察了大洋沉积物中主量及常见元素对测定的干扰情况, 并给出了这些元素不干扰测定的允许存在量。方法用于测定海底沉积物标准样品, 结果与标准值吻合, 相对标准偏差 ($n=12$) 小于 5%。

关键词 氢化物 原子荧光法 大洋沉积物 砷

目前, 砷的常用测定方法有: 分光光度法^[1], 氢化物_原子吸收法^[2,3] 和原子荧光法^[4,5]。此外, Hengwu Chen 等^[6] 报道了用 ICP_AES 法测定环境样品中的砷, 邱友林等^[7] 用 XRF 法测定了地质样品中的砷, 检出限可达 0.10 $\mu\text{g/g}$, 关于大洋沉积物中砷的测定却鲜有报道。本文使用原子荧光仪测定大洋沉积物中的砷, 选择了仪器的最佳工作条件, 并对常用酸及 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等主量和常见元素的干扰情况进行了考察。对海底沉积物标样 GBW 07313 进行了 12 次测定, 结果与标准值相符, 相对标准偏差为 4.6%。方法简便、快速, 具有较高的灵敏度与精密度。应用于大批量大洋沉积物样品的测试, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

XGY_1011 型原子荧光分析仪(地矿部物化探所), VEKY_AF 特种空心阴极灯(北京真空电子技术所)。

主机附件: 气压式自动定量加液装置(专利技术), 氩氢火焰低温自动点燃装置(专利

技术), 自动排液_清洗氢化物/汞蒸气发生器(专利技术)。

1.2 主要试剂

还原掩蔽剂: 100 g/L 硫脲_100 g/L 抗坏血酸混合水溶液。

10 g/L KBH_4 水溶液: 用脱脂棉过滤备用。此溶液可稳定 2~3 d。

砷标准储备液: 称取 0.1320 g 预先在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 的高纯 As_2O_3 , 置于 100 mL 烧杯中, 加入 8 mL 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 搅拌使其溶解。用 9 mol/L H_2SO_4 中和至微酸性, 移入 100 mL 容量瓶中, 加 10 mL HCl 并稀释至刻度。此溶液为 1 g/L As。吸取标准储备液逐级稀释成 0.1 mg/L As 的工作溶液, 介质为 1.2 mol/L HCl。

所用试剂皆为优级纯。

1.3 仪器工作条件

负高压	280~300 V	Ar 气流量	800 mL/min
灯电流	60 mA	KBH_4 流速	36 mL/min
Ar 压力	0.02 MPa	KBH_4 加液时间	5 s
原子化器高度	7 mm	反应体积	2 mL
原子化器炉温	200 $^{\circ}\text{C}$	积分时间	10 s

1.4 分析步骤

标准曲线的绘制: 移取 0.1 mg/L As 的标准溶液 0.50、1.00、……、5.00 mL 于 25

① 中国大洋矿产资源研究与开发协会八五综合研究课题(DY85_05_03)。

② 刘昌岭 男, 工程师, 从事化学分析与仪器分析工作。

mL 容量瓶中,加 5 mL 还原掩蔽剂,用 0.12 mol/L HCl 稀释至刻度,摇匀。放置 20 min,用定量加液器吸取 2 mL,注入仪器的氢化物发生器中进行测定。

样品溶液的制备:称取 0.100 0 g 在 105 °C 烘干的样品于 25 mL 比色管中,加入 10 mL $\varphi=50\%$ 的王水,将底部试剂摇散,不盖塞,在沸水浴中加热分解 2~3 h,其间摇动数次。取出冷却后用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置澄清。随同试样作试剂空白。

取 5 mL 上层清液于 25 mL 容量瓶中,以下同标准曲线的操作与测定。

2 结果与讨论

2.1 常用酸的选择及其酸度的影响

本实验分别以 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 及王水为介质,酸的体积分数 φ 的变化在 5%~20%,测定了 20 $\mu\text{g/L}$ As 溶液中砷的荧光强度。结果表明,除 H₂SO₄ 介质灵敏度较低外,其它酸介质灵敏度相近且在上述酸度下荧光强度稳定。本文选择 1.2 mol/L 的 HCl。在此条件下,样品溶液中残留酸如 HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、H₃PO₄ 等允许的最大量为 0.5 mol/L。

2.2 仪器工作条件的选择

采用特种空心阴极灯,试验了灯电流从 10~100 mA 的范围内荧光强度的变化(图 1)。从图上可看出,荧光强度随灯电流的增加而增加,但基本上没有发生发射谱线的自蚀现象^[8]。灯电流太大,介质的荧光强度也增大,故本文选择灯电流为 60 mA。

在选定的仪器工作条件下,改变载气(Ar)流量使其在 500~1200 mL/min 内测定相应的荧光强度。结果表明,在 700~1000 mL/min 时荧光信号值趋于稳定,当载气流量再增大时,信号反而降低,可能是由于较大的载气气流冲稀了火焰中砷原子蒸气,并使其在光路上停留时间较短的缘故。本文选择

载气流量为 800 mL/min。

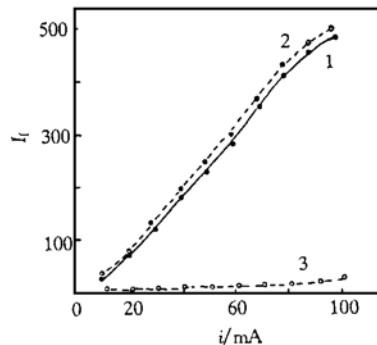


图 1 灯电流与荧光强度关系

1—50 $\mu\text{g/L}$ As 溶液;
2—50 $\mu\text{g/L}$ As+空白溶液;
3—空白溶液。

在选定的仪器条件下,改变原子化器炉温测定相应的荧光强度(图 2)。从图上可知,本文选用 200 °C 的炉温可获得较高的灵敏度。

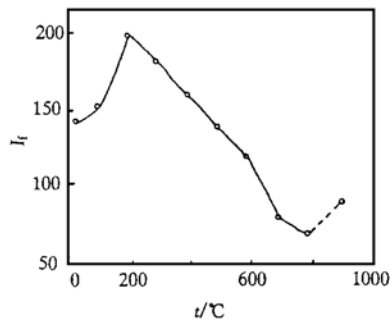


图 2 原子化预加热温度对 I_f 的影响

2.3 还原掩蔽剂用量试验

由于高价 As 难于还原完全,容易造成结果偏低。本文采用硫脲-抗坏血酸作还原剂,可以得到更好的还原效果。同时,硫脲还对 Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Ag⁺ 等有一定的掩蔽作用。在 1.2 mol/L 的 HCl 介质中进行还原剂用量试验,结果表明,在 25 mL 样品溶液中加入 100 g/L 的还原掩蔽剂溶液大于 3 mL 时,砷的荧光强度趋于稳定。本文选择还原剂的用量为 5 mL。

2.4 KBH₄ 溶液的浓度及输入量的影响

试验表明, 所用 KBH₄ 溶液浓度太高时, 由于生成氢气量太大而增加了噪音使荧光强度减弱, 重现性变差。本文选择 KBH₄ 溶液的浓度为 10 g/L, 加液时间为 5 s, 可获得较好的重现性和较高的荧光强度。

2.5 共存元素的干扰情况

海洋沉积物中的 Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 等重金属的含量高于一般的地质样品, 而这些离子对测定有一定的干扰。本文对海底沉积物中常见元素进行干扰试验, 结果表明, 这些元素对砷不干扰的允许倍数为: Fe³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 50 000, K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 20 000, Cu²⁺ 10 000, Zn²⁺ 2 000, Co²⁺、Ni²⁺ 1 000, Pb²⁺ 500, Bi³⁺、Sb³⁺ 100, Ag⁺ 50。所列的允许倍数已大于大洋沉积物中这些元素对砷的倍数, 因此在样品溶解后对砷的测定不会造成干扰, 能够满足砷的直接测定需要。

2.6 样品分析结果

应用本方法, 对海底沉积物标准样品进行了测定, 结果列于表 1。

表 1 As 的分析结果 $w(\text{As})/10^{-6}$

标准物质	标准值	测定值			平均值	RSD/%
GBW 07313	5.80 ±0.7	6.16	6.04	5.94	5.87 ±0.17	4.6
		5.61	6.01	5.50		
		5.82	5.39	6.19		
		5.70	6.07	6.04		

3 参考文献

- 1 杜海燕, 汪炳武. 氢化物发生_分光光度法连续测定砷和铅. 分析化学. 1992, 20(6): 623.
- 2 郑永章. 发生氢化物原子吸收测定农用硝酸稀土中微量砷. 分析试验室. 1992, 11(3): 8.
- 3 陈抗享, 杜继贤. 氢化物_原子吸收法测定地质样品中的砷. 光谱学与光谱分析. 1994, 14(3): 87.
- 4 陈力, 周梅娟, 唐高明. 土壤中砷的原子荧光法测定. 上海环境科学. 1992, 11(5): 22.
- 5 黄治树. 原子荧光联合测定砷、锑、铋、汞的研究. 光谱学与光谱分析. 1992, 12(5): 46.
- 6 Hengwu Chen, Tianzhi Wu, Brinple D. Simultaneous Reduction of As and Pb to Hydrides by Sodium Tetrahydroborate(III) for ICP-AES. Talanta. 1995, 42(3): 353.
- 7 邱林友, 赵尔燕. 离子交换反应富集_XRF 法测定地质样品中痕量砷. 矿物岩石. 1992, 12(4): 109.
- 8 张锦茂, 陈浩, 张勤. 用于氢化物原子荧光光谱中特种空心阴极灯某些性能的研究. 光谱学与光谱分析. 1994, 14(4): 89.

〈收稿日期: 1996-01-11 修回日期: 1996_09_02〉

Determination of Trace Arsenic in Marine Sediment by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

Liu Changling, Jiang Zhigang, Jiang Tongzhang
(Institute of Marine Geology, MGMR, Qingdao, 266071)

A method for the determination of arsenic in marine sediment by hydride generation atomic fluorescence spectrometry was reported in this paper. The effects of the amount of acid and reducing agent on determination of As were investigated. The operating condition of the instrument was optimized. The interferences from common coexistent elements were studied and the tolerance limits of the interference elements existed in the sample were also given. The method has been applied to the determination of As in standard reference marine sediment. The result is in good agreement with certified value with precision of < 5% RSD ($n=12$).

Key words: hydride generation, atomic fluorescence spectrometry, marine sediment, arsenic