

文章编号: 0254-5357(2000)02-0146-03

火焰发射光谱法测定水系沉积物中痕量铯

丁凤珍, 张丕训

(湖北省地质实验研究所, 湖北 武汉 430022)

摘要: 通过对火焰发射光谱法测定 Cs 的条件和共存元素的影响进行试验, 选用适当的仪器工作条件, 试样中基体元素对 Cs 的干扰很小, 可不经分离, 直接测定水系沉积物中的 Cs。方法的检出限为 1 $\mu\text{g/g}$, 对 Cs 含量分别为 10.2 $\mu\text{g/g}$ 和 38.3 $\mu\text{g/g}$ 的样品测定 14 次, RSD 为 5.1% 和 4.4%。对水系沉积物国家标准物质进行测定, 结果与标准值相符。

关键词: 铯; 火焰发射光谱; 水系沉积物

中图分类号: O614.115; O657.31

文献标识码: B

水系沉积物中 Cs 的含量一般在 $x \sim xx \mu\text{g/g}$, 用 X 荧光光谱法或火焰原子吸收光谱法测定, 检出限达不到要求。无火焰发射光谱法及无火焰原子吸收光谱法虽然灵敏度高, 但测量的准确度和速度均不及火焰发射光谱法^[1]。

本文对火焰发射光谱法测定 Cs 的条件和共存元素的影响试验表明, 可以不经分离干扰元素, 直接测定水系沉积物中的 Cs。方法快速准确, 已用于 1 万多件化探样品分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

日立 180-80 原子吸收分光光度计。

波长 852.1 nm, 狭缝 0.2 nm, 发射法。

1.2 主要试剂

Cs 标准溶液: 称取经 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 的高纯 CsCl 0.633 4 g, 溶于水, 稀释至 500 mL, 摇匀。此标准储备溶液 $\rho(\text{Cs}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。取标准储备溶液用水逐级稀释, 制备工作溶液 $\rho(\text{Cs}) = 5 \text{ mg/L}$ 。

KCl 水溶液: $\rho(\text{KCl}) = 100 \text{ g/L}$; HClO_4 为优级纯; HNO_3 HCl HF 均为分析纯。

1.3 分析步骤

称取 0.100 0 g 试样于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加几滴水润湿, 加入 1 mL HClO_4 1 mL HNO_3 2 mL HCl 4 mL HF , 加坩埚盖, 放置过夜。次日, 置

于控温电热板上, 升温至 110 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1.5~2 h。揭去盖子, 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$, 直至 HClO_4 白烟冒尽, 加入 4 mol/L HCl 3 mL, 趁热浸取, 移入 10 mL 带塞塑料管中, 加 200 μL KCl 溶液, 冷却后用水稀至刻度, 摇匀。于日立 180-80 原子吸收分光光度计上, 按选定的仪器工作条件, 用火焰发射光谱法测量。

Cs 标准系列: 分别取含 0.2. 5. 5. 0. 10. 15. 25 μg 的 Cs 标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 加入 6 mol/L HCl 10 mL, 1.2 mL KCl 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。与样品溶液同时进行测量, 因水系沉积物中一般 $w(\text{K}_2\text{O})$ 约 2%, 故 Cs 标准系列中加入 KCl , 并控制质量浓度在 2.4 g/L, 与试样溶液中浓度一致。

2 结果与讨论

2.1 仪器狭缝与共存元素辐射干扰试验

依据试样基体元素质量分数配制标准溶液, 在 1.2 mol/L 的 HCl 介质中, 固定仪器其它工作条件, 在不加 Cs 的情况下, 分别在 2.6 nm 0.4 nm 0.2 nm 三种狭缝处测量各共存元素产生干扰信号相当于 Cs 的量, 结果见表 1。

实验表明, 采用宽的仪器狭缝, 共存元素的辐射干扰比较严重。采用窄的仪器狭缝时, 测量信号虽然稍弱, 但共存元素的辐射干扰大幅度降低, 提高了测定的准确度, 因此应尽量选用小的狭缝。本文选定 0.2 nm。

收稿日期: 1999-06-21; 修订日期: 1999-09-18

作者简介: 丁凤珍(1953-), 女, 湖北武汉市人, 工程师, 从事化学分析工作。

表 1 狭缝的选择

Table 1 The choice of the slit width

共存组分 co-comp. (mg/L)	$\rho(\text{Cs})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ equivalent concentration		
	2.6 nm	0.4 nm	0.2 nm
Ca^{2+} 5 000	0.355	0.072	0.045
Mg^{2+} 5 000	0.007	0.002	0.000
NaCl 5 000	0.216	0.038	0.019
Fe^{3+} 3 000	0.432	0.102	0.068
Al^{3+} 3 000	0.042	0.006	0.002
Ba^{2+} 100	0.233	0.038	0.020
Sr^{2+} 100	0.181	0.031	0.016
KCl 2 000	0.007	0.002	0.001

2.2 待测溶液介质的选择

待测液中的阴离子对 Cs 的电离有影响, 尤其以磷酸、钨酸、钼酸及一些含氧酸影响最严重, 卤素酸次之, 而硫酸、硝酸影响较小^[1], 因此, 一般待测溶液的介质为含 K_2SO_4 的中性或微酸性溶液。因本法是使用 ICP-AES 测量多项组分后剩余的样品溶液测定 Cs, 所以采用 1.2 mol/L HCl 介质, 并加入 KCl 以抑制 Cs 的电离效应。

2.3 KCl 用量的选择

表 2 KCl 用量试验结果^①

Table 2 Effect of KCl amount on Cs signals

$\rho(\text{Cs})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{KCl})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	读数 (格)	读数-空白 (格)
0.40	0.0	4.0	4.0
0.40	0.2	19.5	19.5
0.40	1.0	29.7	29.2
0.40(0.00)	2.0	34.3(0.9)	33.4
0.40	3.0	36.5	35.1
0.40(0.00)	4.0	38.7(1.8)	36.9
0.40	5.0	39.7	37.4
0.40(0.00)	6.0	41.0(2.7)	38.3
0.40(0.00)	8.0	42.2(3.6)	38.6

① 括号中数据为空白值。

加入一定量的 K, 可减低 Cs 的电离程度^[1]。由表 2 数据可见: 溶液中不含 K 时, Cs 的电离效应很明显。加入少量 KCl(0.2 g/L) 对 Cs 的电离即有明显的抑制作用。随着 KCl 浓度的增加, 读数逐渐增加, KCl 浓度达 2 g/L 后读数变化平缓。由于待测液含盐类较多, 燃烧头易析出盐类, 影响火焰的稳定性, 本文选择 KCl 浓度在 2.0 g/L。试验中 KCl 采用优级纯, 其 Cs 含量很少, 与样品分析同条件带空白, 减去空白后对 Cs 的结果没有影响。

2.4 共存离子对 Cs 的干扰

在测定条件下, 共存离子的干扰情况见表 3。

表 3 共存元素的影响

Table 3 Effect of coexistent elements on determination

$\rho(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			$\rho(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		
已知 Cs 量 added	共存离子 co-elements	测定值 found	已知 Cs 量 added	共存离子 co-elements	测定值 found
0.4	-	0.401	0.050	-	0.049
0.4	-	0.399	0.050	Na^+ 800	0.054
0.4	Na^+ 800	0.415	0.050	Ca^{2+} 2 000	0.060
0.4	Ca^{2+} 2 000	0.386	0.050	Mg^{2+} 2 000	0.049
0.4	Mg^{2+} 2 000	0.376	0.050	Fe^{3+} 1 500	0.064
0.4	Fe^{3+} 1 500	0.397	0.050	Al^{3+} 1500	0.049
0.4	Al^{3+} 1 500	0.368	0.050	Ba^{2+} 50	0.056
0.4	Ba^{2+} 50	0.405	0.050	Ba^{2+} 10	0.051
0.4	Sr^{2+} 50	0.405	0.050	Sr^{2+} 50	0.051
0.050	-	0.050	0.050	Sr^{2+} 10	0.050

试验表明: 在测定条件下试样中的基体元素对 Cs 无明显干扰。

2.5 方法的检出限及精密度

按分析步骤, 对 GBW 07311 标准物质分次取样测定 11 次, Cs 的结果($\mu\text{g/g}$)为 2.2, 2.1, 2.6, 1.9, 2.5, 2.7, 2.1, 2.3, 3.0, 2.0, 2.1; 平均值为 2.3, 标准偏差(s)为 0.34 $\mu\text{g/g}$, 以 3 s 作为方法检出限, 则本法的检出限为 1.0 $\mu\text{g/g}$ 。

按分析步骤, 对西藏二级标准物质 85GRD-2, 85GRD-13 分次取样测定了 14 次, 结果见表 4。

表 4 精密度试验结果

Table 4 The results of precision test

样号	$w(\text{Cs})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						RSD/
No.	分次测定 found						%
85GRD-2	10.5	10.5	9.8	10.3	10.2	0.52	5.1
	10.2	10.4	10.2	10.0			
	8.8	10.4	10.7	9.4			
	10.7	10.2					
85GRD-13	37.6	38.1	39.2	40.8	38.3	1.67	4.4
	38.6	40.2	36.6	36.6			
	41.9	38.0	36.6	36.6			
	37.9	37.9					

2.6 准确度

按分析步骤对水系沉积物一级标准物质进行测试, 结果与标准值十分吻合(表 5)。

表 5 准确度试验结果

Table 5 The results of accuracy test

样号 No.	标准值 stand.	$w(\text{Cs})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						相对误差/ %
		本法测定值 found $\bar{x}$						
GBW 07301	5.1±0.6	5.1	5.3	5.1	5.1	5.2		+ 2.0
GBW 07303	7.8±0.6	8.1	8.0	7.9	9.8	8.4		+ 7.7
GBW 07305	9.4±1.0	9.1	8.9	10.0	10.3	9.6		+ 2.1
GBW 07307	5.9±0.7	6.3	5.5	5.8	5.4	5.8		- 1.7
GBW 07309	5.1±1.0	5.1	5.1	6.1	4.6	5.2		+ 2.0
GBW 07311	17.4±1.0	16.4	18.0	19.9	17.8	18.0		+ 3.4

3 结语

根据化探样品分析的需要, 试验拟定了水系沉积物中微量 Cs 测定的火焰发射光谱法, 并已用于测定伊朗化探样品一万多件, 效果良好。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册) [M]. 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1991. 600~ 604.

Determination of Trace Cesium in Stream Sediments by Flame Atomic Emission Spectrometry

DING Feng-zhen, ZHANG Pi-xun

(Hubei Provincial Institute of Geological Experiment, Wuhan 430022, China)

Abstract: A method for the determination of trace cesium in stream sediments by flame atomic emission spectrometry was reported in this paper. The determination condition and the effect of coexistent elements on the determination of Cs were studied. The results show that the matrix effect from the samples on the determination of Cs can be neglected when the instrument operating conditions are optimized and trace Cs in stream sediments can be determined directly without matrix separation. The detection limit of the method for Cs is 1 $\mu\text{g/g}$. The precision of 5.1% RSD and 4.4% RSD ($n = 14$) were obtained when the concentration of Cs in the samples are 10.2 $\mu\text{g/g}$ and 38.3 $\mu\text{g/g}$ respectively. The method has been applied to the determination of trace Cs in the national standard reference stream sediments and the results are in agreement with certified values.

Key words: cesium; flame atomic emission spectrometry; stream sediment