

文章编号 : 0254 - 5357(2008) 01 - 0069 - 02

微型氢化物发生装置在冷原子吸收分光光度法测汞中的应用

赵延庆

(新疆地矿局第六地质大队实验测试中心, 新疆 哈密 839000)

摘要 采用微型氢化物发生装置 - 冷原子吸收分光光度法测定了焊锡料及纽扣电池中的汞。在酸性介质中, 用硼氢化钾将汞离子还原为汞原子, 用载气将汞蒸气导入石英管, 原子吸收分光光度计在波长 253.7 nm 处进行测定。选择了实验条件, 对共存离子的干扰等进行了考察。方法的检出限为 0.34 ng/mL, 11 次测定的相对标准偏差(RSD) 小于 6%, 加标回收率为 94.4% ~ 104.7%。

关键词 : 微型氢化物发生; 冷原子吸收分光光度法; 汞; 锡焊料; 纽扣电池

中图分类号 : O614.243; O657.31

文献标识码 : B

Micro-hydride Generation Apparatus and Its Application in Determination of Mercury by Cold Atomic Absorption Spectrophotometry

ZHAO Yan-qing

(Central Laboratory of 6th geological Team, Xinjiang Bureau of Geology and Minerals, Hami 839000, China)

Abstract : Determination of mercury in Sn-solders and button batteries by micro-hydride generation-cold atomic absorption spectrophotometry was reported in this paper. In acid medium Hg^{2+} was reduced to Hg by KBH_4 . The mercury vapor was carried into quartz absorption tube by carrier gas and determined by atomic absorption spectrophotometry at 253.7 nm. The experimental conditions and interference from coexisting ions were studied. The detection limit of the method for Hg is 0.34 ng/mL and the recoveries of standard addition are in the range of 94.4% ~ 104.7% with precision of <6% RSD($n = 11$). The method has been applied to the sample analysis with satisfactory results.

Key words : micro-hydride generation; cold atomic absorption spectrophotometry; mercury; Sn-solder; button battery

氢化物发生 - 冷原子吸收光谱法测定汞已有报道^[1-3], 大多数作者采用自行研制的氢化物发生装置, 每一种装置其干扰程度也不尽相同。龚治湘等^[4]报道了微型氢化物发生装置, 其主要特点是将氢化物发生控制在一个极小的空间内, 以最少的时间、最短的途径将氢化物送入原子化器。本文用龚治湘等研制的微型氢化物发生装置^[4]与原子吸收联用技术测定了锡焊料及纽扣电池中的汞, 对仪器参数、分析条件、样品加标回收率、检出限和共存离子的干扰等进行实验, 结果表明, 方法灵敏度高, 操作简单、快速(从进样到读数只需 15 s), 试液消耗量少(仅 1 mL), 载气流量也很小(仅为 15 mL/min), 是一种测定汞的好方法。

1 实验部分

1.1 仪器装置、工作条件及主要试剂

GGX-5 原子吸收分光光度计(北京地质仪器厂); 微型氢化物发生装置(见文献[4]装置图); 汞空心阴极灯; T 形石英管。用 20 ng/mL Hg 溶液选定仪器工作条件为波长 253.7 nm, 通带 0.1 nm, 蠕动泵流速 79 r/min, 灯电流 2 mA, 载气流量 15 mL/min(锡焊料), 读数方式: 峰值。测量纽扣电池因为其汞含量较高, 载气流速采用 80 mL/min。

氩气 纯度 99.95%(体积分数)。

$KBH_4 - K_3Fe(CN)_6$ 溶液 称取 1 g KBH_4 溶于 20 g/L $K_3Fe(CN)_6$ 的碱性溶液(10 g/L NaOH) 中, 用时现配。

汞标准储备溶液 称取 1.354 g $HgCl_2$ 溶解于水中, 移至 1 L 容量瓶中, 补加 6 mol/L HCl 50 mL。用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液含汞 1.00 mg/mL。用时以 6 mol/L HCl 逐级稀释得到 20 μ g/mL 及 0.1 μ g/mL 标准溶液。

除说明外, 所有试剂均为分析纯, 实验用水均为蒸馏水。

1.2 实验方法

分取 0.1 μ g/mL Hg 标准溶液 0 ~ 10 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加 6 mol/L HCl 5 mL, 用水稀释至刻度, 按选定的工作条件, 用蠕动泵以 79 r/min 的转速抽吸 Hg 试液和 $KBH_4 - K_3Fe(CN)_6$ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 酸度的影响

只有在酸性介质中, KBH_4 才能将 Hg^{2+} 还原成 Hg, Hg 的吸光度与酸度有很重要的关系^[5-6]。经试验, 本文采用 1.2 mol/L HCl 介质。

收稿日期: 2007-07-24; 修订日期: 2007-09-11

作者简介: 赵延庆(1981 -) 男, 青海互助县人, 助理工程师, 从事岩矿分析工作。E-mail: zhaoyanqing312@163.com。

2.1.2 硼氢化钾浓度的影响

还原剂 KBH_4 浓度过低会使还原反应不彻底, Hg^{2+} 没有全部还原成 Hg , 测定结果偏低; KBH_4 浓度过高将共存离子还原成金属沉淀析出, 吸附 Hg 而影响其吸光度, 并生成大量氢气使得生成的汞蒸汽浓度降低。在 5 个 25 mL 容量瓶中各加入 20 ng/mL 汞标准溶液, 按实验方法进行, 分别加入不同浓度的 KBH_4 试验, 结果表明, KBH_4 浓度为 10 g/L 时 Hg 的吸光度最高。

2.1.3 载气流量的选择

Hg 蒸汽通过载气 (Ar) 带入石英管, 其流速对光路上的基态原子浓度有很大影响, 流速太小不能把生成的 Hg 蒸汽快速带入 T 形管, 流速太大将稀释 Hg 蒸汽, 使吸光度降低。对载气流速做了试验, 结果表明, 随着 Ar 流量的加大, Hg 的信号直线下降, 为了保证方法有最低的检测限, 本文采用最小流量 15 mL/min, 对于汞含量高的纽扣电池, 为了避免高倍稀释试液带来的误差, 采用 80 mL/min 的流量。

2.1.4 进样量的选择

按最佳条件, 改变试液进样量为 0.4~2.0 mL, 结果表明, 当汞溶液达 1.0 mL 时吸光度最大而且稳定。本实验试液进样量为 1.0 mL。

2.2 干扰及消除

氢化物-AAS 方法中, 干扰元素的影响是不可忽略的。干扰主要来自 Fe、Cu、Co、Ni 等过渡态元素和氢化物元素之间, 用冷原子吸收法测定 Hg 同样也遇到干扰^[7-9]。本文使用的微型氢化物发生器, 反应器到原子化器的距离很短, Hg 蒸汽在传输过程中阻力很小, 从根本上减小了干扰的影响。针对焊锡料和锌锰电池, 试验了干扰元素的影响, 结果表明 6 g/L Fe、6 g/L Mn、8 g/L Zn、80 mg/L Cu、10 mg/L Co、10 mg/L Ni 对 20 ng/mL Hg 不产生干扰。

可生成挥发性氢化物的元素之间在传输及原子化过程中产生的相互干扰为气相干扰。As、Sb、Bi、Sn、Pb 在氢化物发生过程中都能形成氢化物, 测定 Hg 时应同时考虑它们的影响。本文试验了这几种元素对 Hg 的影响, 100 mg/L As、200 mg/L Sb、300 mg/L Bi、1 g/L Sn、0.24 g/L Pb 对 20 ng/mL Hg 不产生影响。在锡焊料或电池中虽然含有一定量的 As、Sb、Bi, 但其量不会超过实验时的允许量。

综上所述, 在用 KBH_4 还原冷原子吸收法测定 Hg 时, 大量的 Fe、Mn、Zn、Cu、Sn、Pb 及一定量的 Co、Ni 和 As、Sb、Bi 等都不会带来干扰影响, 表明利用微型氢化物发生技术和装置建立的分析方法可以用于复杂基体试样, 如锡焊料和锌锰电池中 Hg 的测定, 而且基本上没有记忆效应, 操作简便快速。应当特别指出, 当载气流量增加时, 光路上基态原子浓度降低达到不用高倍稀释试液而快速测定锌锰电池中较高含量的 Hg 。

2.3 工作曲线、精密度、检出限和准确度

由于锌锰电池中汞含量较高, 与锡焊料有很大的差别, 本文采用高低含量两种标准曲线。在 5 个 25 mL 容量瓶中分别加入 0~1 000 ng 和 0~20 μg Hg 标准溶液, 再加 6 mol/L HCl, 配置两个标准系列的溶液, 最佳条件下和样品一起测定吸光度。结果表明, 在 0~40 ng/mL Hg (用于焊锡料) 和 0~400 ng/mL Hg (用于锌锰电池) 时, 曲线有良好的线性关系, 线性方程分别为: $y = 0.008\,05x + 0.000\,5$; $y = 0.002\,046x + 0.014\,5$ 相关系数分别为 0.9998 和 0.9999。

用 20 ng/mL Hg 标准溶液分别测量 11 次, 得到测定 Hg 的标准偏差 $\sigma = 1.16 \times 10^{-3}$ ng/mL, 精密度 (RSD) 为 5.14%。

用 11 份空白溶液测定 Hg , 计算得到 Hg 的标准偏差 $\sigma = 1.191 \times 10^{-3}$ ng/mL, 按 $3\sigma/S$ 为 Hg 的信号强度, 得到 Hg 的检出限 $L_D = 0.34$ ng/mL。

为了考察分析结果的准确性和可靠性, 对样品进行了加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 加标回收试验
Table 1 Recovery test of the method

| 样品 | $\rho(\text{Hg})/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ | | | | 回收率 R/% |
|------|--|-----|---------|--------|------------|
| | 试液汞含量 | 加入量 | 测定值 | 回收量 | |
| Sn-1 | 12.236 | 10 | 22.460 | 10.224 | 102.2 |
| Sn-1 | 12.236 | 15 | 26.398 | 14.162 | 94.4 |
| Sn-2 | 5.308 | 5 | 10.149 | 4.841 | 96.8 |
| Sn-2 | 5.308 | 6 | 11.280 | 5.972 | 99.5 |
| Sn-3 | 8.510 | 10 | 18.980 | 10.47 | 104.7 |
| Sn-3 | 8.510 | 8 | 16.211 | 7.701 | 96.3 |
| 362 | 157.62 | 150 | 307.480 | 149.8 | 99.9 |
| 362 | 157.62 | 160 | 322.240 | 164.6 | 102.9 |

3 样品分析

3.1 锡焊料

准确称取 0.2000 g 锡焊料于干净、干燥的 25 mL 比色管中, 加新配制的 $\varphi = 50\%$ 的王水 10 mL, 摇匀, 盖上塞子, 置于沸水浴中煮沸 1 h, 其间每 10 min 摇动一次比色管的底渣, 焊料溶解完后取下比色管, 冷却后用水稀释至刻度, 同时做空白样品。分取 5 mL 试液于 10 mL 比色管中, 加 5 mL 6 mol/L HCl, 定容, 与标准系列一起在选定的最佳条件下测量吸光度, 结果见表 2。

3.2 锌锰电池

将纽扣电池 362 称重, 放入干净、干燥的 25 mL 比色管中, 加 $\varphi = 50\%$ 的王水 10 mL, 盖上塞子置于沸水浴中煮沸 1 h, 其间每 5 min 摇动一次比色管的底渣, 电池溶解完后取下比色管, 冷却后将样品液转移至 500 mL 容量瓶中, 用 $\varphi = 1\%$ 的 HCl 洗涤比色管 3~5 次, 洗涤滤纸和沉淀 5 次, 再用水稀释至刻度, 摇匀。同时做空白样品。

取电池液 5 mL 于 25 mL 的容量瓶中, 加入 5 mL 6 mol/L HCl, 用水稀释至刻度, 摇匀, 在选定的最佳条件下测量吸光度, 结果见表 2。

表 2 样品分析结果
Table 2 Analytical results of mercury in samples

| 样品 | 样品质量 /g | 汞含量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|--------|---------|--|
| Sn-1 | 0.1983 | 3.085 |
| Sn-2 | 0.1905 | 1.322 |
| Sn-3 | 0.2033 | 2.093 |
| 电池 362 | 0.3925 | 788.10 ^① |

① 电池 362 中 Hg 含量单位为 $\mu\text{g}/\text{个}$ 。

4 结语

氢化物发生-原子吸收分光光度法测汞由于大多采用自制的氢化物发生器, 干扰较严重, 且没有很好的消除办法。本文采用的微型氢化物发生装置, 控制氢化物的空间小, 不仅试液用量小, 且干扰少, 灵敏度高, 重现性好, 同时操作简单, 是一种快速、低耗、灵敏度高、干扰少的分析技术。该法不仅适用于锡焊料痕量汞的测定, 同时也为纽扣电池中高含量汞的测定提供了一个准确快速的方法。

(参考文献下转第 73 页)

(参考文献上接第 70 页)

5 参考文献

- [1] 龚治湘, 崔利荣. 在线双毛细管-氢化物火焰原子吸收光谱法测定砷、锑、铋、汞、硒和钨[J]. 分析化学, 2006, 34(4): 589.
- [2] 刘国尧, 段海波. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定环境水样中的汞[J]. 分析科学学报, 2004, 20(3): 327-328.
- [3] 皮中原. 流动注射氢化物发生-原子吸收法测煤中汞[J]. 煤质技术, 2005(增刊): 53-55.
- [4] 龚治湘, 麻映文. 微型氢化物发生原子吸收光谱法测定砂岩铀矿中微量硒[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 831-834.
- [5] Sercy Mierwa, Samuel B Harkirts. Slurry Sampling for Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic in Cigarette Tobaccos[J]. Analyst, 1997, 122: 539-542.
- [6] Kobayashi R, Imaizumi K. Determination of Tellurium in Urine by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry after Solvent Extraction[J]. Anal Sci, 1991, 7(3): 447.
- [7] Widkstrom T, Lund W, Bye R. Determination of Selenium by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry: Elimination of Interferences from Very High Concentrations of Nickel, Cobalt, Iron and Chromium by Complexation[J]. J Anal At Spectrom, 1995, 10: 803.
- [8] 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(2): 68-76.
- [9] 郭小伟, 李立. 氢化物-原子吸收和原子荧光法中的干扰及消除[J]. 分析化学, 1986, 14(2): 154-156.