

文章编号:1007-1032(2001)03-0212-03

氢化物发生-原子荧光光谱法 同时测定土壤中的砷和锑

刘乐君¹, 常逸²

(1. 湖南省环境监测中心站, 湖南长沙 410004; 2. 湖南省环境保护科学研究所, 湖南长沙 410004)

摘要:为了简便、快速地同时测定土壤样品中砷和锑的含量, 样品用 $\text{HNO}_3\text{-HCl}(1+1)$ 分解, 在氢化物发生-原子荧光光谱法测定过程中, 研究了不同介质、酸度、还原剂质量浓度对测定结果的影响。结果, 砷、锑的回收率分别为 95%~101%、91%~93.8%, 砷、锑的检出限分别是 0.36、0.41 $\mu\text{g/L}$ 。用此方法测定土壤标准样品中的砷、锑含量, 结果与标准值吻合。

关键词:氢化物发生-原子荧光光谱法; 土壤; 砷; 锑

中图分类号:S151.9+5 **文献标识码:**A

Simultaneous Determination of Arsenic and Antimony in Soil by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

LIU Le-jun¹, CHANG Yi²

(1. Environmental Monitoring Center of Hunan, Changsha 410004, PRC; 2. Hunan Institute of Environment Protection, Changsha 410004, PRC)

Abstract: For a simple and quick simultaneous determination of arsenic and antimony in soil, a soil sample was dissolved by using $\text{HNO}_3\text{-HCl}(1+1)$ and the method of hydride generation atomic fluorescence spectrometry. The effects of the concentration of acid and reducing agent and interference from common coexisting elements on the determination of As and Sb were tested. The results read as follows: the recovery rates of arsenic and antimony are 95%~101% and 91%~93.8% respectively; the detection limits of arsenic and antimony are 0.36 and 0.41 $\mu\text{g/L}$. The results are in conformity with the standard value.

Key words: hydride generation atomic fluorescence spectrometry; soil; arsenic; antimony

氢化物发生-原子荧光光谱法已广泛应用于地质、环保、生物等样品分析中^[1,2]。目前, 土壤样品中砷、锑的测定主要采用分光光度法, 其操作繁琐, 耗时长且灵敏度低, 尤其是对低含量样品的测定结果不理想。为能迅速、准确地得到检测结果, 笔者采用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定土壤样品中砷和锑的含量, 研究了不同介质、酸度、还原剂质量

浓度对测定结果的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

AFS-2201 双道原子荧光光谱仪, 北京海光仪器公司出品; 采用计算机作整机控制及数据处理; 光源为特制的高强度脉冲编码砷、锑空心阴极灯。

纯度为 98.0% 的硼氢化钾, 天津市化学试剂研究所出品; 纯度为 99.0% 的硫脲, 广州化学试剂厂出品; 纯度为 99.7% 的抗坏血酸, 湖南师范大学化学试剂厂出品; 纯度为 99.5% 的酒石酸, 东北制药

收稿日期: 2001-03-08

作者简介: 刘乐君(1964-), 女, 汉族, 湖南邵阳人, 湖南省环境监测中心站工程师。

总厂一分厂出品。以上试剂均为分析纯。

纯度为 82% 的氢氧化钾,天津市化学试剂三厂出品;纯度为 36%~38% 的浓盐酸,65%~68% 的浓硝酸,95%~98% 的浓硫酸,均为上海桃浦化工厂出品。以上试剂均为优级纯。砷、锑标准储备液 1 mg/mL,国家钢铁材料测试中心出品。

1.2 方法

1.2.1 标准液制备及仪器分析、测量条件

将砷、锑标准储备液稀释 1 000 倍,制备成质量浓度为 1 mg/L 的砷、锑标准使用液。砷、锑标准系列混合溶液:分别吸取砷、锑标准使用液 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 mL 于 50.0 mL 具塞比色管中,加 5 mL 浓 HCl, 5 mL 5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合溶液,用去离子水稀释至 50.0 mL,配制成砷、锑为 0.000, 0.005, 0.010, 0.020, 0.050, 0.100 mg/L 标准系列混合溶液^[1]。

仪器的分析条件、测量条件均由微机自动设置,对载气和屏蔽气设有安全可全自动气路监控和保护的装置。由于砷、锑的荧光强度受许多因素的影响^[2,4],尤以光电倍增管负高压、原子化温度、灯电流和反应介质为甚,通过优化试验选择的仪器工作参数及某些测定条件为:砷、锑光电倍增管负高压为 300 V;灯电流分别为 60, 50 mA;实验炉温应控制在刚好点燃氢氧焰的温度;原子化器高度 8 mm,载气流速 600 mL/min;屏蔽气流速 1 000 mL/min;进样体积为 2.0 mL;读数时间为 10.0 s;延迟时间为 2.0 s;积分方式为峰面积。

1.2.2 介质试验

分别吸取 3 组质量浓度为 1 mg/L 的砷标准使用液 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00, 10.00 mL 于 50.0 mL 具塞比色管中,第一组加 5 mL 浓 HCl, 5 mL 5% 硫脲+5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合溶液;第二组加 5 mL 浓 HNO₃, 5 mL 5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合溶液;第三组加 5 mL 浓 H₂SO₄, 5 mL 5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合溶液。用去离子水稀释至刻度,分别配制成以 10% 的 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 为介质的砷标准系列溶液^[1],用以测定不同质量浓度砷标准溶液荧光强度^[1]。根据测定结果,选出最佳介质。此试验每组重复测定 6 次,结果取平均值。

1.2.3 最适盐酸体积分数试验

在 HCl 体积分数为 0.5%, 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 条件下对样品进行了测定。根据测定结果,确定 HCl 的最适体积分数。样品重复测定

10 次,结果取平均值。

1.2.4 不同硼氢化钾质量浓度测定结果的影响

由于硼氢化钾质量浓度大小对砷、锑的测定有明显影响^[4],且硼氢化钾质量浓度过低,不能有效地防止硼氢化钾的分解,因此,本方法采用 5, 10, 20, 30, 50 g/L 的硼氢化钾作试验。样品重复测定 10 次,结果取平均值。

1.2.5 砷、锑加标回收试验

准确称取 0.100 0 g 土壤样品于 25.0 mL 具塞比色管中,并加入一定量(表 1)的待测元素砷和锑,加 10 mL HNO₃-HCl(1+1),摇匀,于沸水浴中分解 1 h,其间摇动 1 次,取下冷却后,用 50 g/L 酒石酸溶液稀释至刻度,混匀,静置澄清。移取 5.0 mL 上清液于 10.0 mL 比色管中,加入 5.0 mL 5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合溶液,混匀,放置 30 min 后测定砷、锑回收率。同批随带空白试验。样品重复测定 10 次,结果取平均值。

1.2.6 准确性验证

对 3 种土壤标准样品进行准确性验证。具体操作:准确称取 0.100 0 g 标准土壤样品于 25 mL 具塞比色管中,加 10 mL HNO₃-HCl(1+1),摇匀,其余步骤同加标回收试验。同批随带空白试验。此试验交替测定标准溶液及空白试验溶液各 11 次,砷、锑混合溶液测试 11 次,结果取其平均值。

2 结果与分析

2.1 最佳介质

从表 1 结果可以看出,分别用 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 为介质,测得的不同质量浓度的砷标准溶液荧光强度,以 HCl 介质最好,灵敏度最高。

表 1 HCl, HNO₃ 与 H₂SO₄ 介质条件下测定砷的结果

Table 1 Comparisons of test results of As in HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solution

As 质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	荧光强度		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
10.0	204.6	180.1	198.0
20.0	357.8	339.0	323.6
40.0	823.4	812.5	832.5
60.0	1 683.2	1 693.5	1 690.9
160.0	3 312.5	3 278.6	3 233.3
200.0	4 024.7	4 005.9	3 979.8

表中测定数据为 6 次测定的平均值。

2.2 适宜盐酸体积分数^[3,4]

酸度试验结果表明, HCl 体积分数为 5%~25% 对样品的检出信号影响不大, 其相对偏差小于 1.8%。体积分数低于 3% 时, 结果显著偏低。因此, 在样品测定时, 将 HCl 体积分数定为 10% 为宜。

2.3 硼氢化钾质量浓度的影响效果

试验结果表明, 当硼氢化钾质量浓度为 5~30 g/L 时, 样品信号强度基本不变, 当硼氢化钾质量浓度进一步加大, 检出信号下降。这是由于高质量浓度的硼氢化钾产生大量氢气, 稀释了待测元素氢化物。因此, 硼氢化钾质量浓度不宜超过 30 g/L, 本试验采用 20 g/L。

2.4 砷和锑加标回收试验结果^[5,6]

从表 2 可以看出, 砷、锑加标回收率在 91.0%~101.0% 之间, 符合分析要求。

表 2 砷和锑加标回收试验结果

Table 2 Recovery test of As and Sb with standard solution $\mu\text{g/L}$

元素	原含量	加入量	测定值	回收率/%
As	42.80	40.00	83.20	101.0
As	42.80	10.00	52.30	95.0
Sb	4.00	4.00	7.75	93.8
Sb	4.00	1.00	4.91	91.0

2.5 准确性验证结果

用本方法对 3 种土壤标准样品进行了准确性验证, 其结果见表 3。由表 3 可以看出, 此方法的可靠性、准确性较高, 完全可以满足土壤样品中砷、锑元素分析要求。

表 3 准确性验证结果

Table 3 Comparisons of precisim test results

标样编号	测定元素	标准值 $/(mg \cdot kg^{-1})$	测定值 $/(mg \cdot kg^{-1})$
ESS-1	As	10.7±0.8	10.40
ESS-1	Sb	1.0	0.93
ESS-3	As	15.9±1.3	16.70
ESS-3	Sb	1.8	1.69
ESS-4	As	11.4±0.7	11.00
ESS-4	Sb	1.3	1.27

交替测定空白及标准溶液共 22 次, 按 $DL = 3 \cdot SD/K$ (其中 DL 为检出限; SD 为标准偏差; K 为工作曲线的斜率) 计算出砷、锑的检出限分别是 0.36、0.41 $\mu\text{g/L}$ 。本试验对 0.02 mg/L 砷、锑混合溶液测试 11 次, 相对标准偏差分别是 2.86%、2.31%, 测定结果精确度较高。

参考文献:

- [1] 魏复盛, 王惠琪. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [2] 郭小伟, 郭旭明. 原子吸收、原子荧光和火焰光谱分析[J]. 分析实验室, 1993, 12(4): 92-110.
- [3] 陈力, 周梅娟, 唐尚明. 土壤中砷的原子荧光法测定[J]. 上海环境科学, 1992, 11(5): 22-24.
- [4] 刘昌岭, 江志刚, 姜彤璋. 氢化物-原子荧光法测定大洋沉积物中的砷[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 37-39.
- [5] 黄治树. 原子荧光联合测定砷、锑、铋、汞的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(5): 46-49.
- [6] 韩恒斌, 王卫东. 氢化物-无色散原子荧光法测定河水和废水中砷(Ⅲ)、砷(Ⅴ)、锑(Ⅲ)、锑(Ⅴ)、硒(Ⅳ)和硒(Ⅵ)[J]. 环境化学, 1985, 4(2): 52-57.