

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0391 - 04

水浴浸提 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定地质样品中痕量砷和汞

徐国栋¹, 葛建华¹, 贾慧娴², 杜谷¹, 程江¹, 董俊¹

(1. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081; 2. 成都市白蚁防治研究所, 四川 成都 610016)

摘要: 采用盐酸 - 硝酸混合酸(盐酸 - 硝酸 - 水体积比 3:1:4)水浴浸取地质样品,在样品消解后的母液中直接加入硫脲 - 抗坏血酸混合溶液,以氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定地质样品中的痕量砷和汞。方法检出限为砷 0.0336 ng/mL,汞 0.0037 ng/mL;相对标准偏差(RSD, $n=1$)为砷 1.1%,汞 3.0%。对国家一级标准物质 GBW 07109 ~ GBW 07114、GBW 07301 ~ GBW 07312、GBW 07401 ~ GBW 07408 中的砷和汞进行测定,测定值与标准值相吻合。

关键词: 水浴浸提; 氢化物发生 - 原子荧光光谱法; 地质样品; 砷; 汞

中图分类号: O657.31; O613.63; O614.243 文献标识码: B

Simultaneous Determination of Trace Arsenic and Mercury in Geological Samples by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with Water Bath Soaking Sample Preparation

XU Guo-dong¹, GE Jian-hua¹, JIA Hui-xian², DU Gu¹, CHENG Jiang¹, DONG Jun¹

(1. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, China;

2. Chengdu Institute of Termite Control, Chengdu 610016, China)

Abstract: Geological sample was digested with mixed acid ($V_{\text{HCl}}: V_{\text{HNO}_3}: V_{\text{H}_2\text{O}} = 3:1:4$) in water bath and then the mixed solution of thiourea and ascorbic acid as the reductant was directly added in the sample solution. The arsenic and mercury in the sample solution were determined simultaneously by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The detection limits of the method for arsenic and mercury were 0.0336 ng/mL and 0.0037 ng/mL, respectively. The reliability of the method was tested by determination of arsenic and mercury in National Standard Reference materials of GBW 07109 ~ 07114, GBW 07301 ~ 07312, GBW 07401 ~ 07408. The results were in agreement with the certified values with precision of 1.1% RSD for As and 3.0% RSD for Hg.

Key words: water bath soaking; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; geological sample; arsenic; mercury

在自然界中,As 和 Hg 主要以硫化物和氧化物的形式存在,As 在地壳中的丰度为 1.8×10^{-6} ,Hg 的丰度为 0.077×10^{-6} [1]。As 和 Hg 作为金矿的重要伴生元素和最直接、最有效的指示元素,它们的测定方法受到了越来越多的关注[2]。近年

来,采用氢化物发生 - 原子荧光光谱法(HG - AFS)测定 As 和 Hg 已有不少文献报道[3-5];但仍然存在操作程序较繁杂、分析周期较长的不足之处。本文旨在简化样品提取程序,采用 HCl - HNO₃ 混合酸水浴浸取地质样品,在样品分解后的母液中直

收稿日期: 2009-11-23; 修订日期: 2010-01-27

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(1212010660910 - 06)

作者简介: 徐国栋(1982 -),男,河北保定人,从事岩石矿物分析工作。E-mail: xgd1230@163.com。

接加入硫脲-抗坏血酸混合溶液进行预还原,采用HG- AFS法同时测定提取液中的As和Hg。该法能较好地提取地质样品中的As和Hg元素,具有操作简便、准确度高、检出限低的特点,适用于测定大批量地质样品中的As和Hg。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-230E型原子荧光光度计(北京海光仪器公司),As、Hg特种空心阴极灯。

高纯氩气。

实验室常用仪器、器皿。

1.2 标准和主要试剂

As、Hg标准储备溶液:1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心提供)。

As标准溶液:吸取0.5 mL 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As标准储备溶液,用 $\varphi=5\%$ (体积分数,下同)的HCl定容至50 mL,此溶液质量浓度为 $\rho(\text{As})=10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。再吸取5 mL 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As标准溶液,用5%的HCl定容至50 mL,配制成 $\rho(\text{As})=1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的As标准溶液。

Hg标准溶液:吸取0.5 mL 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Hg标准储备溶液,用5%的HCl定容至50 mL,此溶液质量浓度为 $\rho(\text{Hg})=10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。再吸取0.5 mL 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Hg标准溶液,用5%的HCl定容至50 mL,配制成 $\rho(\text{Hg})=0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的Hg标准溶液。

硫脲-抗坏血酸混合溶液(100 g/L):称取10 g 硫脲,加入100 mL去离子水,低温加热溶解,冷却后加入10 g 抗坏血酸,搅拌使其溶解,现用现配。

KBH_4 溶液(20 g/L):称取4.0 g KBH_4 溶于200 mL 5 g/L KOH溶液中,现用现配。

载流:5%的HCl。

HCl-HNO₃混合酸($V_{\text{HCl}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:1:4$)。

除浓HCl和浓HNO₃为优级纯外,其余试剂均为分析纯,水为去离子水。

所用器皿均用20%的HNO₃浸泡24 h。

1.3 实验方法

称取0.1000 g地质样品于25 mL比色管中,用少量水冲洗试管壁并使样品润湿,加入10 mL新配HCl-HNO₃混合酸,充分振荡后于沸水浴中加热1 h,加热期间需要充分振荡两次,取出冷却,在样品消解后的母液中直接加入10 mL 100 g/L硫脲-抗坏血酸混合溶液(如有气体产生,待气体冒

尽),用去离子水定容至25 mL,静置1 h后上机测定As和Hg。同时做试剂空白。

1.4 混合标准系列的配制

分别吸取As、Hg标准溶液0.00、0.05、0.10、0.20、0.25 mL于25 mL比色管中,加入10 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液(100 g/L)、10 mL混合酸,用去离子水定容后摇匀。此混合标准溶液的质量浓度为:As 0.00、2.00、4.00、8.00、10.00 ng/mL;Hg 0.00、0.20、0.40、0.80、1.00 ng/mL。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方法的选择

As和Hg在自然界中主要以硫化物和氧化物的形式存在,用HCl-HNO₃混合酸水浴加热即可使其分解完全。经试验,根据图1结果并综合考虑溶液酸度和实验条件,本文选择HCl-HNO₃混合酸($V_{\text{HCl}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:1:4$)用量为10 mL,水浴时间为1 h时消解效果最佳。

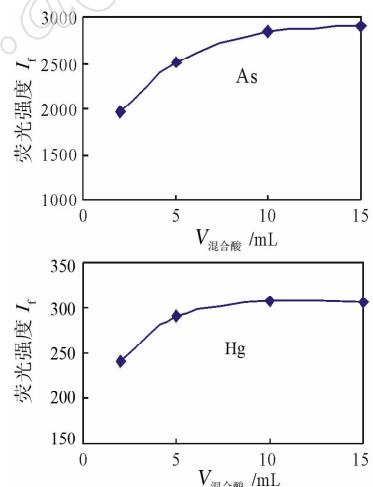


图1 混合酸用量对As和Hg荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of dosage of mixed acid on fluorescence intensities of As and Hg

文献[6]报道用王水消解土壤样品时必须冷消解过夜,再在水浴锅中加热,否则测定结果偏低。本文比较了经过冷消解过夜与不经过冷消过夜两种前处理方法,表1结果表明,不经过冷消过夜直接水浴消解即可得到满意结果。

2.2 仪器工作条件的优化

仪器型号的不同和状态的差异,灵敏度会有一定程度的差别。本文分别对灯电流、负高压、载气和屏蔽气流量以及原子化器高度等仪器工作条件进行

优化。以单测 As、Hg 的仪器工作条件为基础,在保证有足够灵敏度又有利于延长空心阴极灯使用寿命的前提下,选择 As、Hg 的工作条件见表 2。

表 1 两种前处理方法分析 As 和 Hg

Table 1 Analytical results of As and Hg with two digestion methods

标准物质 编号	标准值		$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			
	As	Hg	经过冷消解过夜 再水浴消解		不经冷消解过夜 直接水浴消解	
			As	Hg	As	Hg
GBW 07109	6.27 ± 0.45	0.005 ± 0.003	6.51	0.0065	6.21	0.0068
			6.32	0.0049	6.35	0.0061
			6.20	0.0057	6.42	0.0054
			6.41	0.0054	6.09	0.0048
GBW 07110	5.96 ± 0.83	0.014 ± 0.003	6.01	0.0150	5.88	0.0138
			5.90	0.0132	5.91	0.0141
			6.11	0.0149	6.02	0.0134
			5.89	0.0151	6.12	0.0159

表 2 仪器工作条件

Table 2 Operating conditions of the instrument

测定元素	灯电流 i/mA	负高压 U/V	载气流量 $\nu/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	屏蔽气流量 $\nu/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	原子化器高度 h/mm
As	60	290	400	800	8
Hg	30	300	400	800	8

2.3 反应介质及其浓度的影响

反应介质所用的酸种类和浓度不同,对最终的测定结果有较大影响。实验发现,HCl 介质中荧光强度最大,而 HNO₃ 介质对荧光强度有一定的抑制作用。经试验(见图 2),本文选择 5% 的 HCl 作为载流。

2.4 硼氢化钾浓度的影响

还原剂 KBH₄ 浓度对测定的灵敏度、准确度和稳定性影响较大。在同时测定地质样品中 As 和 Hg 时,KBH₄ 和 As 反应形成氢化物,因此 As 的荧光强度在 KBH₄ 浓度相对较高的范围内较高,但过多的 KBH₄ 反应产生大量 H₂ 会稀释氢化物的浓度;而 KBH₄ 把 Hg⁺ 还原为 Hg 蒸汽,不生成氢化物,因此 Hg 的荧光强度在 KBH₄ 溶液浓度较低的范围内较高(见图 3)。考虑到 As 和 Hg 两种元素同时测定,本文选择 KBH₄ 浓度为 20 g/L。

2.5 预还原剂硫脲-抗坏血酸混合溶液的影响

硫脲-抗坏血酸混合溶液只是在 As 的测定中加入,主要因为在酸性溶液中 As 常以五价状态存在,只有预先被还原为 As³⁺ 状态时,才能保证与 KBH₄ 快速反应而获得较高的灵敏度和较好的重现性,另一作用

是消除或减少共存元素的干扰。实验表明,硫脲-抗坏血酸混合溶液的用量和浓度对 As 的测定有一定的影响,而不影响 Hg 的测定。本文选择硫脲-抗坏血酸混合溶液用量为 10 mL,浓度为 100 g/L。

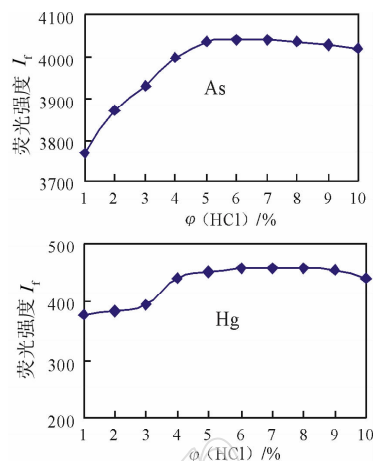


图 2 盐酸载流对 As 和 Hg 荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on fluorescence intensities of As and Hg

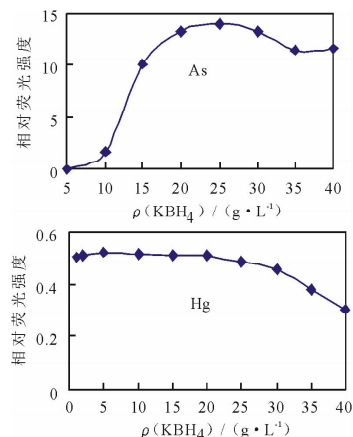


图 3 KBH₄ 浓度对 As 和 Hg 相对荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of concentration of potassium borohydride on relative fluorescence intensities of As and Hg

在 As 的测定中文献[6-8]报道,需要移取一定量的母液上清液于另一器皿中,然后加入硫脲-抗坏血酸混合溶液进行预还原,静置并上机测定 As。文献[9]报道在消解后的母液中加入 KMnO₄ 和草酸溶液,然后再加入硫脲-抗坏血酸混合溶液进行预还原,静置并上机测定 As。本文试验了在消解后的母液中直接加入硫脲-抗坏血酸混合溶液(如

有气体产生,待气体冒尽),静置1 h后上机测定,结果表明对As和Hg的测定均无影响。

2.6 共存离子的影响及干扰消除

实验发现,在用HG-AFS法测定地质样品中As和Hg时,存在多种干扰元素。关于干扰的机理,文献[10]认为是由于干扰元素在水相中被 KBH_4 还原而生成的产物(金属和金属硼化物)会减少被测元素生成氢化物,或者干扰元素生成的氢化物在气相中与被测元素生成的氢化物相互作用而产生干扰。

本文考察了 10^6 倍的 K^+ 、 Na^+ ,1000倍的 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ ,500倍的 Cu^{2+} ,100倍的 Pb^{2+} 、 Se^{2+} 对As和Hg荧光强度的影响。结果表明,这些离子对As和Hg的荧光强度有不同的影响,而加入硫脲-抗坏血酸混合溶液可基本上消除影响。

2.7 线性范围、检出限和精密度

在仪器最佳工作条件下,按实验方法测得As的线性范围为0~30 ng/mL,Hg的线性范围为0~3 ng/mL。连续11次测定空白溶液,计算As、Hg的检出限分别为0.033 6 ng/mL、0.003 7 ng/mL。以10 ng/mL As和1 ng/mL Hg的混合标准溶液连续测定11次,得出荧光强度,计算As、Hg的相对标准偏差(RSD)分别为1.1%、3.0%。

3 标准物质分析

用本文的方法对国家一级标准物质GBW 07109~GBW 07114、GBW 07301~GBW 07312、GBW 07401~GBW 07408中的As和Hg进行测定,部分结果见表3。可以看出,本法的测定值与标准值相吻合。

表3 标准物质分析

Table 3 Analytical results of As and Hg in National Standard Reference samples

标准物质 编号	$w(\text{As})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$w(\text{Hg})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
	标准值	测定值	标准值	测定值
GBW 07109	6.27 ± 0.45	6.21	0.005 ± 0.003	0.0068
GBW 07110	5.96 ± 0.83	5.88	0.014 ± 0.003	0.0138
GBW 07111	0.38 ± 0.13	0.37	0.035 ± 0.001	0.0357
GBW 07301	1.96 ± 0.16	1.79	0.018 ± 0.002	0.0165
GBW 07302	6.2 ± 0.40	6.32	0.040 ± 0.005	0.0426
GBW 07308	2.4 ± 0.30	2.65	0.042 ± 0.003	0.0406
GBW 07403	4.4 ± 0.30	4.08	0.060 ± 0.003	0.0563
GBW 07407	4.8 ± 0.60	4.96	0.061 ± 0.004	0.0655

4 测定过程一些注意事项

(1) 在测定过程中发现,Hg有较强的记忆效应,因此测定高含量的Hg以后,一定要用空白溶液反复清洗,直至降低到先前的水平。

(2) 样品消解后直接加硫脲-抗坏血酸混合溶液,一部分样品消解母液会变成棕黑色,并有气体冒出,待气体冒尽后方可定容,静置并上机测定,否则会影响测定结果。

5 结语

应用水浴浸取-氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定地质样品中的As和Hg,优化了仪器条件,选择了适宜的酸介质和酸度、预还原剂用量及浓度。本方法具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、取样量少、样品处理简便快速等特点,样品只需一次性消解就可同时测定As和Hg,适合于大批量地质样品的检测,提高了工作效率。

6 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]. 3版. 北京:地质出版社,1991:466,514.
- [2] 邱宏喜,张汝生,张永红. 快速测定金矿样品中的砷锑铋汞[J]. 黄金,2007,28(6):54-56.
- [3] 高敏,杨海霞,于卫荣. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定海洋沉积物中的砷和汞[J]. 海洋水产研究,2005,26(4):53-59.
- [4] 沈志群. 双道原子荧光同时测定海水中痕量砷和汞[J]. 环境监测管理与技术,2005,17(6):30-31.
- [5] 赵立红,刘亚丽. 水浴浸提-氢化物发生-原子荧光光谱法检测土壤中痕量砷和汞[J]. 光谱实验室,2007,24(6):1090-1094.
- [6] 赵振平,张怀成,冷家峰,邓保军. 王水消解蒸气发生-原子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞[J]. 中国环境监测,2004,20(1):44-46.
- [7] 李晓红. 原子荧光光谱法测定化探样品中的砷锑铋汞[J]. 理化检验:化学分册,1999,35(3):119-123.
- [8] 郭春华,吕元琦,袁焯斌. 微波消解原子荧光光谱法测定生物样品中砷汞[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(1):41-42.
- [9] 邱宏喜. 原子荧光光谱法直接连续测定化探样品中的As、Sb、Bi、Hg[J]. 黄金地质,1999,5(1):73-76.
- [10] 郭小伟,李立. 氢化物-原子吸收及荧光法中的干扰及消除[J]. 分析化学,1986,14(2):151-158.