

氢化物发生-电感耦合等离子体发射 光谱法测定土壤中的微量砷

程浦海 宋才炽

(中国科学院西北水土保持研究所)

摘 要

氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中砷的含量是一种灵敏度较高的方法,本法具有准确度好,简便快速等优点。本文研究了影响谱线强度的诸因素,选择了最佳测定条件,使其比直接ICP法测定灵敏度提高了2—3个数量级。用本法测定了标准样品和土壤样品,测定结果的变异系数为1.78,回收率为98—106%。

目前,土壤中砷的测定一般多采用石墨炉原子吸收法、电热-氢化物原子吸收法和原子荧光法^[1-3]。直接ICP法测定砷的检测限较差,并且由于土壤中大量基体元素的干扰,其测定结果往往偏高。自Tempscn^[4,5]1978年首次报导将氢化物发生-ICP法用于测定As, Bi, Sb等元素后,有关这方面的报道逐年增多,但大多需要较复杂的氢化物发生器及收集系统^[6,7]。本文报道的氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中砷的含量所使用的砷化物发生器,结构简单,操作方便,无需复杂的前处理及干扰元素的掩蔽分离,即可进行测定。溶液中的砷在喷口与硼氢化钠发生反应,生成气态氢化砷而进入等离子体炬,大量元素则随废液排走,从而消除了土壤基体元素的干扰,使检测限提高了2—3数量级。是土壤样品中0.00005%以上砷含量的有效测定方法。

实 验 部 分

仪器与工作条件

仪器:日本岛津制作所,ICPQ-1000型等离子体光谱计,与M-20微型计算机联机使用。计算机用于存储绘制的标准曲线和计算结果,由打印机打出含量。

工作条件:高频发生器:频率27.120MHz,最大功率2kW,使用功率1.2kW,反射功率<5W。光谱仪:帕邢-龙格装置,光栅刻线1920g/mm,入射狭缝30 μ m,出射狭缝50 μ m,波长范围1850—4600 \AA 。工作线圈:直径5mm,紫铜管2匝,感应圈内径30mm,循环水冷却。氩气流量:冷却气10.5L/min,等离子体气1.2L/min,载气1.0L/min,溶液提升量:NaBH₄ 2.5ml/min,试液8ml/min,观察高度:负载线圈上方15mm处,谱线波长:1937.6 \AA 。氢化物发生器:HG-3B型(北京有色金属研究院),结构如图1所示。

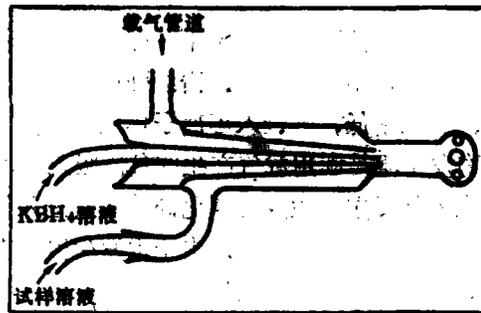


图 1 氢化物发生器

Fig.1 Hydride generator

试剂及标准

盐酸、硝酸、高氯酸和氢氟酸均为优级纯。砷标准溶液：用光谱纯三氧化二砷配制成1.0mg/ml的储备液，用此储备液配制标准工作曲线溶液。硼氢化钠溶液：将1g硼氢化钠溶于100ml含0.5%NaOH溶液中，滤去不溶物，贮存于聚乙烯瓶中，最好当天配制，或贮于冰箱中。

试样的分解

称取土样0.5000g于聚四氟乙烯坩埚中，用少许去离子水润湿，然后加1.5ml浓硝酸，2ml高氯酸和5ml氢氟酸，盖上坩埚盖，置低温电沙浴上（约120℃）消化2—2.5h；取下盖子，在170—200℃蒸发至干，再加2ml高氯酸蒸干，以赶尽HF。最后用7N盐酸10ml溶解残渣，并用2N盐酸定容至50ml。

结果和讨论

正向功率的选择

试验结果表明，随着功率的增大，谱线强度明显增高。这是由于等离子体光源的温度随着功率的增强而上升，有利于原子的激发和发光。但是功率增大，背景变深，噪音增大，还影响到振荡管和等离子体炬管的寿命。考虑上述原因，选择一折衷正向功率为1.2kW。

盐酸浓度的影响

由图2可见，盐酸浓度对谱线强度有一定的影响，大约在3N盐酸介质中谱线强度最大。实验发现，在盐酸浓度低于3N时，氢化物反应不太完全；盐酸浓度大于3N时，液溶的粘度和表面张力增大，由此降低了溶液的提升量，使谱线强度降低。在实际分析样品时，应保持样品溶液和标准溶液的酸度一致。

硼氢化钠浓度

实验表明，硼氢化钠浓度愈高，谱线强度愈大，但浓度过高，就会产生大量的氢气使等离子体火焰熄灭，并且影响结果的重现性。当硼氢化钠浓度在1%时，谱线强度和重现性最佳。

大量元素干扰的消除

用同一溶液,在仪器工作条件不变的情况下,分别用氢化物发生器和气动雾化器测定土壤中大量元素的谱线强度,结果见表1。谱线强度在同一工作条件下与进入等离子体炬的元素数量成正比。雾化率低,则进入等离子体炬的元素量就少,谱线强度相应也低。本文所使用的氢化物发生器是利用载气产生的负压吸入 NaBH_4 和试样溶液,在喷口与待测液混合后立即发生氢化反应,生成的氢化物随载气进入等离子体炬,而大量元素的废液从气液分离管(由雾化室代替)流走。由于本发生器的雾化率很低,仅是气动雾化器的0.63—1.2%,因此得以使土壤中的大量元素不经分离或掩蔽而不干扰砷的测定。

预积分时间的选择

为了保证分析结果的质量,每个样品测定完后必须用3N盐酸清洗管道、气液分离管和炬管,待谱线降至基线时,方可进行下一个样品的测定。在本系统下,用一标准溶液积分测定完毕后,马上用3N盐酸清洗。图3是砷的清洗时间和谱线强度的曲线。由图可见,开始25s时,谱线强度保持不变,这是管道中剩余的试液在发光。25s后谱线强度急剧下降,至50s时即降到基线值(即谱线背景值)。我们采用60s的预积分时间,样品间的影响可完全消除。

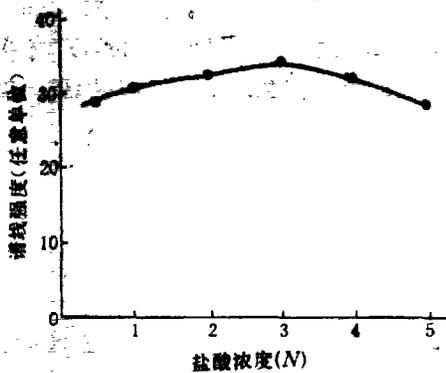


图2 盐酸浓度对谱线强度的影响

Fig.2 Influence of hydrochloric acid concentration to spectral line intensity

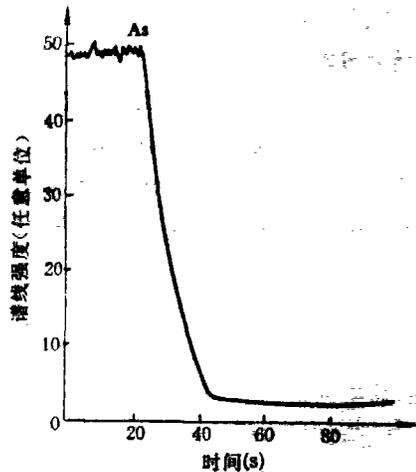


图3 清洗时间谱线强度曲线

Fig.3 Spectral line intensity curve of cleaning time

表1 不同雾化方式谱线强度*比较

Table 1 Comparison of spectral line intensities in two nebulizers

方式 强度 元素	氢化物发生器 (A)	气动雾化器 (B)	$\frac{A}{B} \times 100$
Ca	10.3	93.6	1.1
Mg	5.68	90.16	0.63
Al	6.60	78.6	0.84
Fe	8.12	67.7	1.2
Ti	6.84	86.6	0.79

* 谱线强度为任意单位

工作曲线的绘制

于50ml容量瓶中, 分别加入0—25 μg 砷的标准溶液, 按本法测定谱线强度, 绘制的工作曲线如图4. 当砷含量在0.005—0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内, 工作曲线呈直线, 相关系数为0.9998.

方法的精密度和准确度

称取同一土样5份, 用本法进行测定, 并做回收实验, 结果见表2. 结果表明, 本法的精密度和准确度是比较好的.

标准样品分析

分析结果见表3. 结果表明, 本法的测定结果与推荐值基本一致.

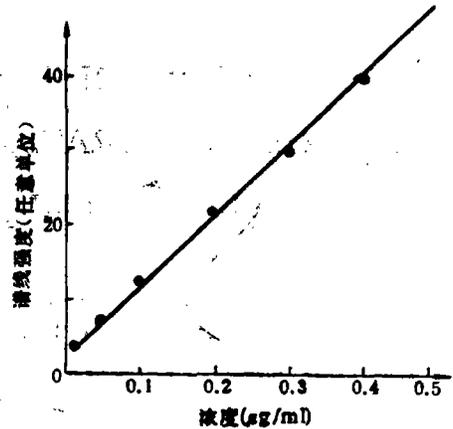


图4 砷工作曲线

Fig.4 Calibration curve of As

表2 测定土壤中砷的精密度和准确度

Table 2 Accuracy and precision of determining As in the soil

样品编号	精密度			准确度			
	含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	$\bar{X} \pm \text{SD}$	变异系数 (%)	加入量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	测得量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	回收	
						(μg)	(%)
1	8.47	8.65 ± 0.155	1.79	3	11.62	2.97	99
2	8.62			3	11.73	3.08	103
3	8.75			3	11.70	3.05	102
4	8.53			3	11.59	2.94	98
5	8.90			3	11.80	3.15	105

表3 标样分析结果

Table 3 Analytical results of the soil standard samples

样品	土类	测得值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	推荐值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
GSS-1	暗棕壤	31.8	33.5 ± 1.7
GSS-2	栗钙土	14.2	13.7 ± 0.6
GSS-3	黄棕壤	4.6	4.4 ± 0.3
GSS-4	石灰岩土壤	56	58 ± 3
GSS-8	黄土	13.0	12.7 ± 0.5

参 考 文 献

- [1] Vijan P N, Rayner A C, 1976. *Anal.Chim.Acta*, 82:329
- [2] Sanzalone R F, Chao T T, 1979. *Anal.Chim.Acta*, 108:357
- [3] Thompson A J, Thoresby P A, 1977. *Analyst*, 102:9
- [4] Thompson K C et al., 1978. *Analyst*, 103:568
- [5] Thompson K C et al., 1978. *Analyst*, 103:705
- [6] Fry R C, Denton M B, 1979. *Appl.Spectrosc.*, 33:399
- [7] Eckhoff M A, Mccarthy J D, 1982. *Anal.Chem.*, 54:165

1987年11月17日收到.

DETERMINATION OF ARSENIC IN THE SOIL BY
HYDRIDE GENERATION-INDUCTIVELY COUPLED
PLASMA EMISSION SPECTROSCOPY

Cheng Puhai Song Caichi

(Northwestern Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica)

ABSTRACT

A method for the determination of total arsenic in soil by hydride generation-inductively coupled plasma emission spectroscopy is described. The sensitivity of this method is greater than those of normal direct solution nebulization. The method is free from interferences by matrix elements at levels normally found in soil samples. The hydride generator used in this method has simpler structure and it is easier to use. Also, this paper discussed the effects of the elements upon the strength of spectrum lines, and determined the best trade-off working conditions of instrument. The recovery of arsenic is 98—105%. The method of determination is both simple and fast speed. The precision of measurement is better and results are satisfactory.