

“Λ”型毛细管应用于氢化物火焰原子吸收分光光度法 测定化探样品(水系沉积物)中痕量铋

湖北省地质实验室 董高翔

火焰原子吸收分光光度法测定汞、铋、铊等元素的灵敏度均较低,目前采用氢化物测定砷、铋、铊等元素,有较高的灵敏度和较好的稳定性。

本文提出一种不同孔径的“Λ”型毛细管,直接连于原有的原子吸收分光光度计的喷雾器入口端,下端两个毛细管分别插入试样溶液和硼氢化钾溶液中,用火焰原子吸收分光光度法测量。不用惰性气体与还原装置,大大提高了空气—乙炔火焰氢化法测定铋、铋、汞的灵敏度(1%吸收),分别达0.02, 0.03和0.4 ppm。

实验部分

一、仪器与试剂

原子吸收分光光度计: Jarrell-Ash 82-810型, 10厘米空气—乙炔燃烧器, B 5002型双笔记录器。

光源: 铋、铋、汞空心阴极灯。

“Λ”型毛细管: 截取二小段7#穿刺钢针尖, 一端用毛细管套上, 另一端用聚丙烯套管按图1方式套紧后, 接口处用环氧树脂密封。

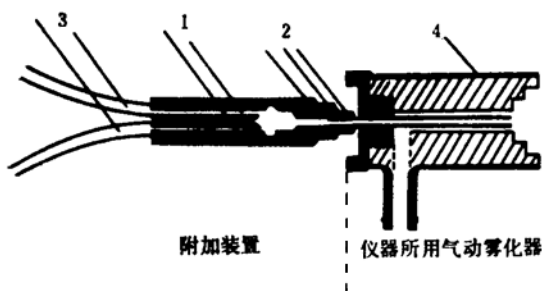


图1 “Λ”型毛细管示意图

1—7#穿刺钢针尖; 2—聚丙烯毛细管; 3—毛细管(内径0.7mm); 4—气动雾化器

硼氢化钾溶液, 2%; 称取2克硼氢化钾溶于100毫升水中, 加入一粒氢氧化钾。

铋标准溶液: 称取0.5574克高纯三氧化二铋溶于25毫升硝酸, 用水稀释至500毫升(1 mg/ml Bi)。

并逐级稀释至所需的铋的工作溶液。

铋、汞标准溶液: 由贮备标准溶液稀释至所需的工作溶液(不宜久放)。

二、试验手续

取下原子吸收分光光度计雾化器上的毛细管, 插上“Λ”型毛细管, 毛细管A 插于工作溶液中, 毛细管B 插入2%硼氢化钾溶液中, 为减小其流量, 应插入5根光导纤维(石英丝, $\phi 0.18$ mm), 按表1选择仪器工作条件后, 以每分钟约4.7毫升的提升量分别喷雾2ppm铋、4ppm铋和10ppm汞的标准溶液, 测量结果用记录器记录读数。

结果与讨论

一、“Λ”型毛细管的流量比

采用等直径的T形双毛细管或双毛细管法进行喷雾, 由于试样溶液被稀释, 灵敏度则降低了一倍。而且, 此装置用于氢化法原子吸收分光光度测定时, 由于过量的硼氢化钾引入, 急剧与酸反应, 稳定性也不好。

当采用倒角形的“Λ”型毛细管, 并在B管内充填光导纤维, 以减小该管流量, 既保证了硼氢化钾的用量, 又避免了A管溶液被过多地冲稀, 因而灵敏度较高, 稳定性也较好。B毛细管内充填0—6根光导纤维对测定铋、铋、汞吸光度的影响见图2。

仪器工作条件 表1

| 元素 | 波 长 (埃) | 狭缝 (埃) | 灯电流 (毫安) | 燃烧器 高 度 (读数) | 空 气 (格) | 乙炔 (格) |
|----|------------|-----------|-------------|--------------------|------------|-----------|
| Bi | 2231 | 4 | 10 | 105 | 10.5 | 3.5 |
| Sb | 2176 | 4 | 10 | 105 | 10.5 | 3.5 |
| Hg | 2537 | 4 | 5 | 105 | 10.5 | 3.5 |

可以看出, 毛细管B内充填5根光导纤维时测定这些元素的灵敏度较高, 此时, A、B二管最佳

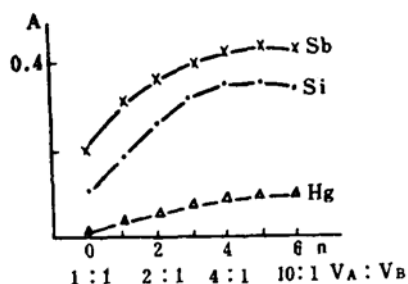


图2 “Λ”型管流量比对元素吸光度的影响
n—B管内充填光导纤维根数; V_A/V_B —A、B两毛细管流量比

流量比约为10:1。

二、硼氢化钾的用量

当喷雾不同浓度的硼氢化钾溶液,于不同流量时(以B管充填纤维根数来表示)测定元素吸光度

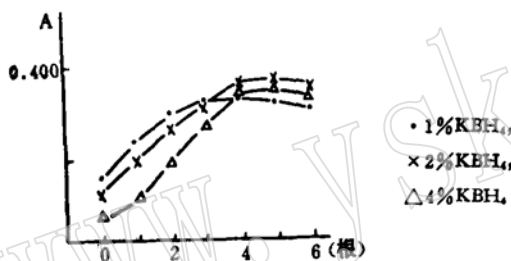


图3 硼氢化钾浓度对铋吸光度的影响

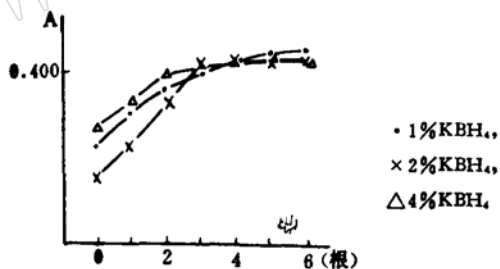


图4 硼氢化钾浓度对锑吸光度的影响

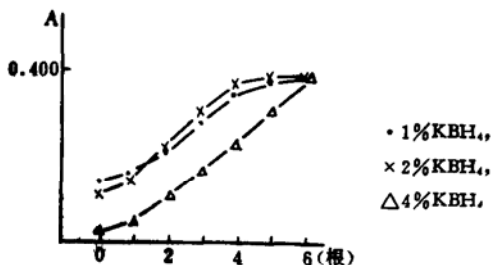


图5 硼氢化钾浓度对汞吸光度的影响

的变化见图3、4、5。

可以看出,当B管充填3—6根光导纤维时,采用2%硼氢化钾溶液作还原剂效果较好。

三、酸度的影响

于不同浓度的硝酸、高氯酸、硫酸介质中,对测定元素吸光度的影响。实验表明,5—30%酸度对测定影响不大,除硫酸介质空白值较高不宜采用外,选用10%的硝酸或高氯酸为宜。

四、灵敏度与精密度

按试验方法所述,用“Λ”型毛细管喷雾2ppm铋、4ppm锑、10ppm汞的标准溶液,分别测定各元素的吸光度,按1%吸收计算出各元素的灵敏度。与其它方法比较结果见表2。

测定元素的灵敏度 表2

| 元素 | 介质 | 灵敏度 (ppm/1% A) | | | |
|----|-----------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | 本法 | 氢化法 ⁽¹⁾ | 火焰法 ^(A) | 火焰法 ^(B) |
| Bi | 5% HNO ₃ | 0.020 | 0.02 | 0.34 | 0.4 |
| Sb | 5% HCl | 0.031 | 0.04 | 0.5 | 0.5 |
| Hg | 2.5% HNO ₃ | 0.40 | — | 5.9 | 10 |

(A) 同条件下非氢化法测定的结果。

(B) 非氢化法仪器报导的指标。

(1) 文献所报导的数据。

可以看出,本法测定上述元素的灵敏度较高,比非氢化法火焰原子吸收分光光度法测定灵敏度提高15倍以上。

对上述元素的标准溶液进行10次以上的测定,计算铋、锑和汞的相对标准偏差分别为1.02%、0.34%和0.34%。

并试验了标尺扩展约4倍时($c=2.0$),对低浓度的铋、锑和汞进行多次测定,其相对标准偏差分别为1.23%、2.42%和3.62%。本法检出限为0.009 ppm。

五、共存离子影响

在一系列25毫升高型烧杯中,分别加入一定量的共存离子,加入1毫升高氯酸溶液,在电热板上加热至冒白烟时取下,加入20微克铋的标准溶液,用水稀至约8毫升,加热煮沸后取下,用水稀至10毫升(如溶液混浊,应倒入离心管中离心至清亮),按试验手续直接进行测定。

试验结果表明,在10毫升体积内,单独存在 μg : Al_2O_3 (200)、 Fe_2O_3 (100)、 CaO (50)、 MgO (50)、 K_2O (50)、 Na_2O (50)、 SiO_2 (50)、 MnO (10)、 TiO_2

(5)、Sb(0.1)、As(0.1)、Ga、In、Tl(各 0.5)时, 以及前九种离子共存时, 对 2ppm 铋的测定未发现有明显的影响(吸收值变化在5%以内)。这可能由于“λ”型毛细管氢化法的喷雾与还原步骤, 实际是一个预分离浓缩的过程, 背景吸收的影响较直接喷雾法要小得多的缘故。

六、标准曲线

过去所报导的还原气装置氢化法测定上述元

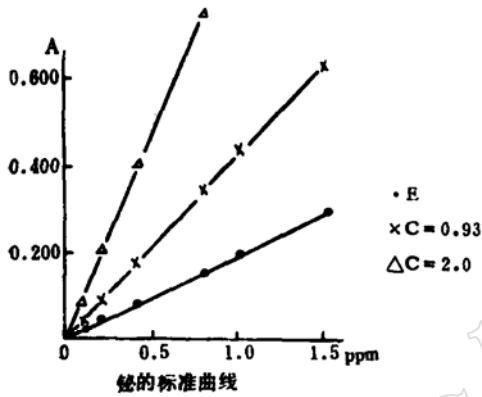


图 6 铋的标准曲线

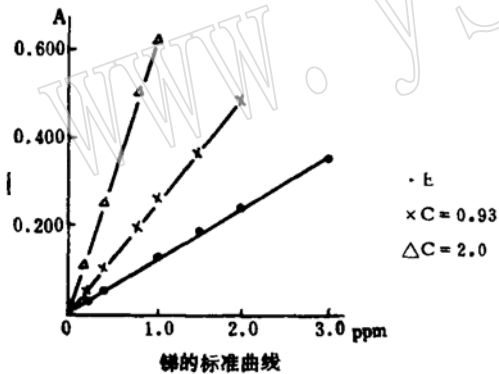


图 7 锡的标准曲线

素时, 标准曲线严重弯曲。我们用本法对铋、锡、汞的标准溶液系列进行测量, 并将浓度对吸光度作图, 绘制标准曲线, 结果见图 6、7、8。

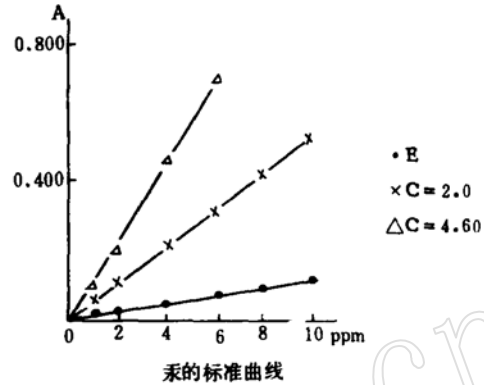


图 8 汞的标准曲线

可以看出, 本法在一定浓度范围内, 标准曲线有较好的线性关系。采用标尺扩展时, 吸光度高达 0.800 时, 相关系数仍大于 0.999, 可以不经查找标准曲线, 直接从吸光度计算出浓度的值。

样品中铋的测定

一、分析手续

称取 1.000 克矿样于 50 毫升塑料坩埚中, 用约 2 毫升水润湿, 加入 1 毫升高氯酸及 10 毫升浓硝酸, 摆动坩埚分散样品后, 盖上塑料坩埚盖(留一小缝), 于已升温的电热板上溶矿, 并保持微沸状态约 20 分钟, 去盖, 加热至冒高氯酸白烟时取下, 趁热加入 9.5 毫升水(用高氯酸酸化的水), 并充分搅拌后倒入 10 毫升离心管中, 于离心机离心 10—15 分钟后(至溶液清亮为止), 取下, 按试验手续直接进行氢化法火焰原子吸收分光光度测定。

标准加入回收

表 3

| 矿 样 | 加入 铋 (微克) | 测 得 铋 (微克) | | | 回 收 铋 (微克) | | | 回 收 率 (%) |
|-------|--------------|---------------|------|------|---------------|------|------|--------------|
| | | | | | | | | |
| GSD—8 | 0.00 | | 0.27 | | — | | — | |
| GSD—8 | 1.00 | 1.29 | 1.22 | 1.27 | 1.02 | 0.95 | 1.00 | 99.0 |
| GSD—8 | 5.00 | 5.30 | 5.23 | 5.48 | 5.03 | 4.96 | 5.21 | 100.1 |

分析结果 (Bi, $\mu\text{g/g}$) 表 4

| 系列 编号 | 本 法 | 可用 值 ⁽²⁾ |
|----------|------------------------------------|------------------------|
| | 分 析 结 果 | |
| GSD—1 | 0.79, 0.73, 0.78, 0.73, 0.83, 0.81 | 0.66 |
| 2 | 1.69, 1.61, 1.65, 1.73, 1.56, 1.67 | 1.6 |
| 3 | 0.90, 0.85, 0.85, 0.78, 0.83, 0.78 | 0.81 |
| 4 | 0.85, 0.82, 1.02, 1.07, 1.06, 1.09 | 0.61 |
| 5 | 2.20, 2.49, 2.45, 2.34, 2.26, 2.33 | 2.4 |
| 6 | 4.54, 4.72, 4.18, 4.40, 4.44, 4.33 | 5.0 |
| 7 | 0.81, 0.81, 0.73, 0.73, 0.84, 0.81 | 0.68 |
| 8 | 0.32, 0.26, 0.39, 0.39, 0.24, 0.28 | 0.20 |

二、标准加入回收

按分析手续, 矿样加标准的回收试验结果见表 3。

三、矿样分析结果

对 8 个 GSD 系列一级地球化学标准参考样品中的铋含量进行分析, 结果见表 4。

参 考 文 献

- (1) 郭小伟、王升章, 分析化学, 3, 258 (1981)
 (2) 物探研究所、岩矿测试技术研究所, 八个 GSD 地球化学标准参考样品数据汇编 (1981 年) 说明 (1981.6)

A "λ" TYPE CAPILLARY NEBULIZER USED IN HYDRIDE GENERATION-FLAME ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS AND DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF BISMUTH IN GEOCHEMICAL SAMPLES

Dong Gaoxiang

A "λ" type capillary nebulizer was designed and used in hydride generation—flame atomic absorption analysis. In this design, the upper end of capillary nebulizer was connected to the sample entering capillary of the instrument spectrometer, while one of its lower end was dipped into the sample solution and the other end into the potassium borohydride solution. The optimum conditions for determination were selected and of some 14 elements of the indicated amounts were found no interference. A procedure of trace amount of bismuth in the water system sediments has been developed. The detection limit was 0.009 ppm Bi, the relative standard deviation was 3.6–19.9% for 0.31–4.4 ppm Bi in 8 standard samples (n = 6).