

## 原子荧光氢化法在地质样品中的应用

辽宁省地质局实验室 吴联源 李继升

原子荧光光谱法是七十年代后在电子技术不断发展的情况下才获得日益重视,目前已广泛应用于冶金、环保、医疗、石油、岩矿、高纯物质等分析领域。

为了适应地质样品分析工作的需要,辽宁、陕西、甘肃三省地质局实验室共同协作,终于在一九八〇年研制成功 AFS-1 型原子荧光光谱分析仪及 HG-1 型氢化物发生器,应用于地层样品的分析上,其检出限均能达到地探扫面的要求,并具有较高的分析范围。

### 一、仪器装置

(一) AFS-1 型原子荧光光谱分析仪是一种无色散单道原子荧光光谱分析仪,该机系由 Wb-1 无电极灯微波发生器、原子化器、仪器主体、读出系统等部份组成。微波发生器是主机的配套设备;原子化器系用开口石英管电加热器,火焰燃烧器和 HG-1 型氢化物发生器等部件组成,根据工作需要可随时调换;仪器主体由外光路系统,检测系统和高低压电源等三部份组成。外光路系用短焦距透镜( $f_1 = 42.9\text{mm}$ ,  $f_2 = 54.6\text{mm}$ )所组成的垂直装置,可减少散射光的影响;检测系统包括光电转换器(R166),前置放大器(输入阻抗 $\geq 20\text{M}\Omega$ ,  $K \approx 5$ ),预放大器( $K_u \approx 20$ ),选频放大器( $f_0 = 435\text{赫}$ ,  $K_u \approx 80$ ),切光器,解调器,直流放大器等;电源部份包

括有正负15伏,负高压(200—600伏)电源;读出系统用10—200毫伏记录器。其整机的方框图,如图1。

(二) 开口式氢化物发生器系由玻璃吹制而成,容积为30—50毫升,进气嘴的出口端插入距瓶底1.5—2毫米,直径为0.75—1.2毫米,使气泡缓慢翻滚,搅拌均匀彻底,反应稳定,重复性较好,因而这种开口式氢化物发生器所需的气流量很少,其形状如图2。工作时,将上端磨口塞取下,用稀

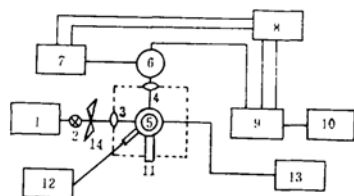


图1 整机组成部份

- 1—Wb-1无电极灯微波发生器; 2—透镜和无电极灯; 3、4—聚光透镜; 5—燃烧器或电加热器; 6—光电转换器; 7—负高压电源; 8—正负15伏电源; 9—检测系统; 10—记录器; 11—雾化室和雾化器; 12—HG-1型氢化物发生器; 13—炉温控制器; 14—切光器和同步信号发生器

盐酸冲洗内壁，加入一定量的试液，盖上磨口塞，连续加入硼氢化钾溶液，产生的氢化物被氩气吹送到开口石英管—电加热炉原子化，待记录器达到最大峰值后，停止加入硼氢化钾，测定完毕。

(三) HG-1型氢化物发生器附有自动程序装置如图3。主要由五单元单稳态延时开关电路和四个电磁阀构成。其五个程序为：除残、抽气、加硼氢化钾、搅拌、测定。它的工作原理：在静止状态时，电磁阀  $P_1, P_2, P_3, P_4$  处于关闭状态，氩气经  $P_3$  三通阀上端直接进入电加热炉中的开口石英管。接上盛有分析试液的三角锥瓶，按下触发按钮开关， $P_1, P_2$  阀吸合，氩气经  $P_1$  阀下端进入三角锥瓶，将瓶内空气经  $P_1$  阀送至开口石英管燃烧器赶除，通气约5秒钟后， $P_1, P_2$  阀关闭，氩气又经  $P_1$  阀上端直通燃烧炉，除残完毕。此时  $P_4$  阀打开，抽气泵启动，将三角锥瓶内的气体抽空成负压。3—4秒后， $P_4$  阀关闭， $P_2$  阀打开，硼氢化钾溶液自动加入，电磁搅拌器同时启动，使其充分反应。加溶液后， $P_4$  阀关闭，继续搅拌15秒。电磁搅拌器停止工作后， $P_1, P_2$  阀吸合，氩气经  $P_1$  阀下端进入三角锥瓶，将氢化物气体和氩气通过  $P_1$  阀进入开口石英管燃烧炉，氢化物在氢—氩火焰中分解，使被测物质原子化，同时被元素无极灯所激发而辐射出荧光强度，用记录器记录此荧光强度的峰值。

(四) 开口式石英管—电加热炉系由缩口石英管和高铝炉膛绕有镍铬丝而制成，炉丝的电阻值80—100欧姆。距炉口25—30毫米处的炉温可达

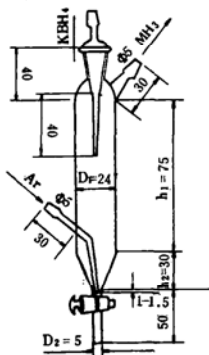


图2 开口式氢化物发生器

1000℃左右，炉口与炉底的温差不是很显著，一般为700℃左右。采用缩口的电加热石英管会保证热扩散的平衡，有利于提高原子化效率，如图4。在炉膛外加入保温套与绝缘材料，以减少热量损失，温度较为均匀，可延长炉子的寿命。

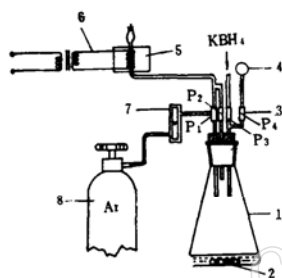


图3 HG-1型氢化物发生器

1—反应瓶；2—搅拌子；3—电磁阀；4—薄膜泵；5—石英管燃烧器；6—调压器；7—流量计；8—氩气瓶

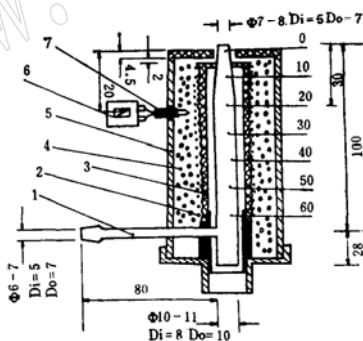


图4 开口式石英管—电加热炉的形状

1—开口石英管燃烧器；2—镍铬丝；3—高铝耐火管；4—绝热材料；5—保护套；6—xcz-101温度计；7—铂铑热电偶

## 二、原子荧光的基本原理

原子荧光分析法是在火焰吸收池中把元素蒸发为原子蒸气，当原子吸收了激发光源的共振辐射能以后，就跃迁到高激发态并反转到基态时而产生荧光辐射。它与总吸收系数 ( $K_V$ )，荧光的量子效率

( $\phi$ ), 激发辐射源 ( $I_0\nu$ ), 测量立体角的光通量 ( $\frac{\Omega}{4\pi}$ ), 损失系数 ( $f_s$ ), 雾化效率 ( $E$ ), 被测溶液的浓度 ( $C$ ), 以及荧光类型等有关。因而, 原子荧光的辐射强度可用下式表示<sup>[1,2]</sup>:

$$I_{F(\nu)} = \phi \cdot K_v \cdot I_{0(\nu)} \cdot E \cdot [C] \cdot f_s \cdot \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right)$$

上述的公式是由各因素所决定的; 在选择良好的工作条件下, 工作曲线和理想曲线相符合。激发辐射源是决定荧光强弱的重要因素, 选用激发光源强和稳定性好的无极放电灯, 可获得满意的结果, 当采用过强的激发光源时荧光辐射强度与激发辐射强度和荧光量子效率不成正比而产生饱和效应的现象。如气体和气流以及溶液的介质选择不当, 雾化速度下降, 原子化效率明显降低。由此可见, 原子化过程是影响测定不可忽视的因素, 与原子吸收法具有共同之处。

这里应该说明的是: 当能测量某一方向原子荧光立体角为 ( $\frac{\Omega}{4\pi}$ ) 的光通量时, 那就可从各方向测量原子荧光的强度, 并有实现多道原子荧光的可能。为了减少荧光强度的损失, 采用一组光程短的透镜和受光面积大的吸收池, 这样才能提高原子荧光的强度。原子荧光的量子效率决定于能级的跃迁几率和猝灭剂浓度。因此, 工作时选用合适的载气来消除荧光的猝灭, 一般采用惰性气体氦和氩, 它的猝灭系数比其它的气体小, 有利于荧光的量子效率提高。本方程式适用于原子共振荧光, 直跃线荧光和阶跃线荧光, 属于福伊格特外型的吸收线, 不能用此公式, 必须加以研究。

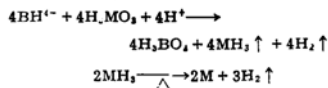
### 三、在地质样品中的应用

#### (一) 氢化法的要点

砷、锑、铋、汞存在地壳中, 天然水和污染水中的含量很低, 用化学分析法难以测定。因而, 采用氢化物—原子荧光法在 AFS-1 型原子荧光光谱分析仪上进行测定。以水分解样品, 抽取部份清液于氢化物发生器中, 加入硼氢化钾溶液, 用氩气载入开口石英管电加热炉, 在氩—氢火焰中原子化, 并测定被元素无极放电灯所激发出的荧光强度。

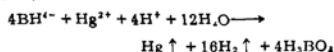
弱碱性硼氢化钾水溶液与负电性强的第四 A 族至第六 A 族的砷、锑、铅、砷、铋、铊、碲、碲等元素, 被还原后容易形成共价键氢化物。反应时间

短, 氢化物较稳定, 挥发性强, 操作方便, 干扰少等优点。其反应式如下:



当中 M: Sb, As, Bi, Se, Te, Sn, Ge, Pb……等。

汞与硼氢化钾反应后直接被还原为汞原子, 其反应如下:



#### (二) 测试条件及操作<sup>[1]</sup>

1. 工作条件: 为了解地质样品中测定砷、锑、铋、汞的需要, 选择的工作条件如下:  
无极放电灯, 其共振线波长分别为: 砷 1890 Å, 1937 Å, 1972 Å, 1957.6 Å; 锑 3087.7 Å; 铋强共振线 2311 Å, 弱共振线 2068 Å, 2176 Å; 汞 2536.6 Å。Wb—微波发生器, 输入功率 10—30 瓦, 反射功率 0—5 瓦。

开口石英管—电加热炉: 温度 850—900℃。

氩气流速: 0.8—1 升/分。

负高压: 200—400 伏 (视分析浓度范围而定)。

#### 2. 主要试剂:

砷标准溶液: 称取三氧化二砷 0.1300 克溶解于 1N 氢氧化钾溶液中, 用水稀释至每毫升含 0.05 微克砷。

铋标准溶液: 称取三氧化二铋 0.0557 克用浓盐酸 5 毫升溶解, 以 10% 盐酸溶液稀释至每毫升含 0.05 微克铋。

锑标准溶液: 称取干燥的酒石酸锑 0.1334 克溶解于水, 用 20% 盐酸溶液稀释至每毫升含 0.05 微克锑。

汞标准溶液: 称取氯化汞 0.6768 克加入 25 毫升硝酸, 重铬酸钾 0.5 克, 用 0.05—0.1% 重铬酸钾溶液稀释至每毫升含 0.05 微克汞。

硼氢化钾溶液 0.5%, 0.3%; 分别称取硼氢化钾 1 克 (或 0.6 克) 溶于预先加有 100 毫克 (或 60 毫克) 氢氧化钾 200 毫升溶液中, 用棉花过滤后使用。

(冬季稳定一周, 夏季稳定 2—3 天)。

#### 3. 分析操作

标准曲线的绘制: 砷、锑在酸性溶液中常以五价状态存在, 测定前砷和锑两个元素预先作还原处理。测定砷时, 抽取 20 毫升砷标准溶液, 加入 100 毫克砷灵和 50 毫克抗坏血酸, 溶解后放置 10 分钟即

可测定。测定铊时,抽取20毫升铊标准溶液,先加100毫克砷酸,溶解后再加入50毫克碘化钾,溶解后放置10分钟即可测定,若二者同时加入将会析出碘,影响测定的准确性。测定铋、汞时可直接抽取5毫升溶液进行测定。为了防止汞的污染,用含有0.1—0.05%重铬酸钾的10%盐酸溶液冲洗反应瓶。

对区域化探样品中的砷、铋、铊和汞,其浓度范围相同,在干净的氢化物发生器反应瓶中(50毫升三角锥形)或者开口式氢化物发生器,先加入5毫升空白溶液,再分别加入0,0.005,0.01,0.02,

0.03,0.04,0.05微克的标准溶液,然后依次接入HG-1型自动控制氢化物发生器(对开口式氢化物发生器连续加入硼氢化钾溶液),按记录仪测得各点峰值高度绘制标准曲线。

操作手续:称取0.1—0.5克试样放于50毫升容量瓶中,加入1:1王水10毫升,置于沸水浴上加热60分钟,其间摇动二次取下,冷却至室温。用10%盐酸溶液稀释至刻度,摇匀、澄清备用。按照上述工作曲线手续,取适当的试液,分别测定砷、铋、铊、汞的峰值。

各元素的检出限和测定限(原样50毫克)

表1

元 素	检 出 限 (克)	测 定 限 (微克/克)	测 定 范 围 (微克/克)	化探扫面所要求检出限 (微克/克)
As	$1.1 \times 10^{-9}$	0.044	0.044—20	1.0
Bi	$8.6 \times 10^{-10}$	0.038	0.038—20	0.1
Sb	$2.9 \times 10^{-10}$	0.012	0.012—40	0.2
Hg	$1.1 \times 10^{-10}$	0.0044	0.0044—60	0.05

分析结果对照(ppm)

表2

元 素	测试方法	样 品 编 号										
		GSD-1	GSD-2	GSD-3	GSD-4	GSD-5	GSD-6	GSD-7	GSD-8	辽宁-3	G-3	Y-6
AS	AFS	1.8	5.9	18	21.3	67.0	13.6	86.3	2.15	46.7	6.37	89.0
	AES	2.0	6.4	18.9	22.0	64.5	17.3	88.6	2.5	—	—	—
	AAS	2.0	6.9	16.4	19.1	75.4	13.2	86.8	2.5	—	—	—
	COL	2.7	6.3	15.2	19.6	60.0	12.7	66.8	3.3	45.0	6.2	84.0
	陕西AFS	1.9	6.1	18.8	23.0	—	13.4	—	2.3	—	—	—
Bi	AFS	0.63	1.9	0.88	0.75	3.3	5.8	0.82	0.23	0.87	2.3	2.2
	AES	0.55	1.5	0.79	0.52	2.0	5.5	0.67	0.18	—	—	—
	AAS	0.72	1.88	0.87	0.76	2.4	5.7	0.73	0.22	1.0	2.5	2.66
	PG	0.55	1.6	0.44	0.47	2.0	4.5	0.54	0.17	—	—	—
Sb	AFS	0.2	0.4	5.1	2.1	4.0	1.1	2.8	0.2	1.53	0.86	15.1
	AES	0.23	0.34	5.4	1.8	4.4	1.1	2.5	0.23	—	—	—
	AAS	0.21	0.52	6.3	2.1	4.8	1.7	3.1	0.18	1.0	1.38	12.7
	陕西AFS	0.2	0.5	5.1	2.6	—	1.1	2.8	0.2	—	—	—
Hg	AFS	0.015	0.048	0.043	0.051	0.10	0.041	0.051	0.041	0.028	0.49	0.22
	AAS	0.02	0.04	0.05	0.06	0.11	0.04	0.05	0.041	—	—	—
	RM	—	—	—	—	—	—	—	—	0.026	0.49	0.21

注: AFS—原子荧光法; AES—原子发射光谱法; AAS—原子吸收法; COL—比色法; PG—极谱法; RM—塞曼测量法; 陕西AFS—陕西冶金地质所原子荧光法。

### 小结

本法工作曲线具有较宽的线性关系, 铋为1—1000毫微克, 砷为3—1000毫微克、锡为1—2000毫微克、汞为2.5—6000毫微克均呈线性关系。干扰情况与前人报导相符, 但有其一定的共存量。因而, 取50毫克以下的样品进行测定时, 可不经任何富集手续即达到化探扫面的要求。各元素的检出限和测定限见表1。

如果样品中含有有机砷时, 须加5毫升硝酸和1毫

升高氯酸以转化为无机砷<sup>(2)</sup>。测定时酸度为10—30%。本法分析结果与其它方法结果对照见表2。

### 主要参考文献

- [1] Winefordner J. D. and Parsons. M. L., Spectrochim acta 23B 37 (1967).
- [2] 吴联源: 原子荧光分析的发展概况, 地质科技在发展中之五十六 (1978).
- [3] 李继升、葛云霞: 无色散原子荧光法测定天然水和污染水中的全砷量 (1981)

## Application of Non-dispersive Atomic Fluorescence and Hydride-generating Technique to Determination of Samples

Wu Lianyuan

The method is based on an electrodeless discharge lamp excited by microwaves to serve as a light source and is applicable to non-dispersive atomic fluorescence. The  $\text{KBH}_4$  solution is used as a reducing agent to generate hydrides of As, Bi, Sb and metallic vapour of Hg from samples. These hydrides are introduced into a heated quartz tube by a small amount of argon, to which a hydride generator is attached in order to maintain the combustion and atomization of hydrides. The sensitivity of the determination is as follows: As  $8.5 \times 10^{-10}$  g, Sb  $4 \times 10^{-10}$ g, Bi  $1.9 \times 10^{-10}$ g and Hg  $2.6 \times 10^{-10}$ g.