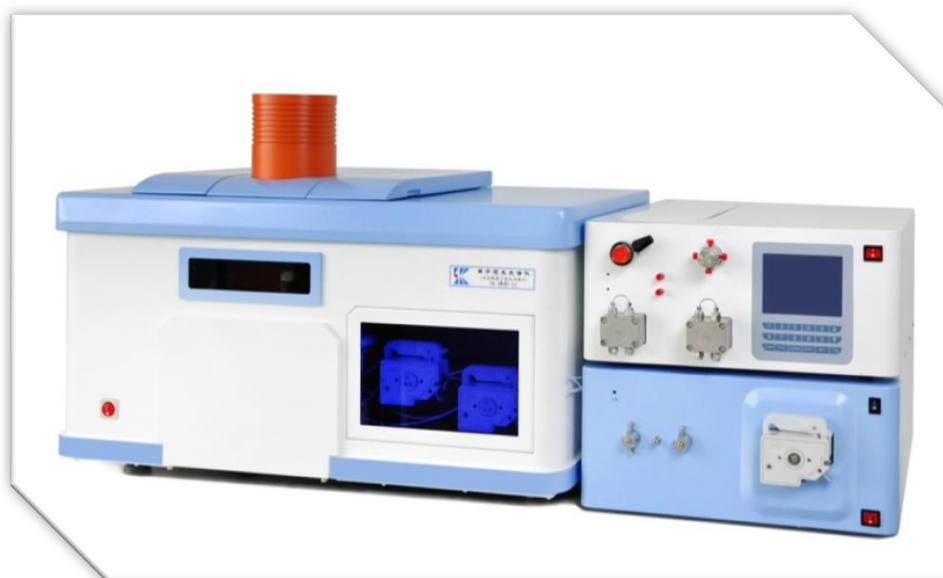


北京金索坤 SK-博析-LC 液相色谱原子荧光联用仪产品介绍



北京金索坤技术开发有限公司

地址：北京市通州金桥科技产业基地

联东 U 谷北一区 10 号楼 5 层

邮编：101102

电话：010-56370668

传真：010-56370667

网址：<http://www.suokun.com>

2016 年 1 月

目录

一、公司简介	2
二、技术特色	4
三、选购指南	6
四、产品介绍	9
1.应用领域	9
2.形态特点	9
3.液相单元	10
4.消解单元	10
5.形态指标	11
6.标准配置	11
7.主机部分	13
7.1 系统特点	13
7.2 主机功能	14
7.3 技术指标	15
7.4 工作环境	15
五、软件介绍	16
六、典型用户	18
七、售后服务	20
八、参考文章	21
1. 连续流动与间歇断续流动氢化物发生法的比较研究	
2. 连续流动-氢化物发生-原子荧光法测定水中总汞	
3. 连续流动氢化物发生原子荧光法测定水中砷	

一、金索坤公司简介



北京金索坤技术开发有限公司(前身是由国家有色地质总局控股,西北地勘局、西北有色地质研究院参股组建的西安索坤技术开发有限公司)是专业从事原子荧光光谱仪研发、生产及销售的高新技术企业。

20世纪80年代,西北有色地质研究院郭小伟教授课题组完成了氢化物发生原子荧光光谱仪技术的研发,之后委托相关企业生产实现了原子荧光光谱仪的商品化。90年代在此基础上成立了西安索坤技术开发有限公司,郭小伟教授担任公司总工程师。为了拓展检测元素,提高检测速度以及加强测试稳定性,郭小伟教授带领公司全体科研人员先后研发出了火焰法原子荧光光谱仪、连续流动氢化物发生原子荧光光谱仪、火焰法—氢化法联用原子荧光光谱仪,并取得了多项发明专利。2004年底,西安索坤技术开发有限公司迁至北京更名为北京金索坤技术开发有限公司。公司的科研技术一脉相承于西安索坤,并在此基础上不断创新求索。公司于2012年初入驻中关村科技产业园区通州园金桥科技产业基地,为公司的发展掀开了崭新的一页。



公司的“火焰法原子荧光光谱仪”项目被国家科技部列为“科技型中小企业创新基金”重点支持项目。

《火焰法与氢化法联用原子荧光光谱仪》分别被北京企业评价协会评为“科技创新成果一等奖”,被中国有色金属协会专家鉴定为

国际先进水平从而获得“科技发明二等奖”。该项目是国家地质调查局科研经费支持的重点示范应用项目。

此外，公司通过了 ISO9001:2008 质量管理体系认证，ISO14000 环境管理体系认证，ISO18000 职业健康安全管理体系认证。公司在拥有雄厚的科研技术力量同时，现代化的企业管理制度使得公司更加快速、稳健的发展。

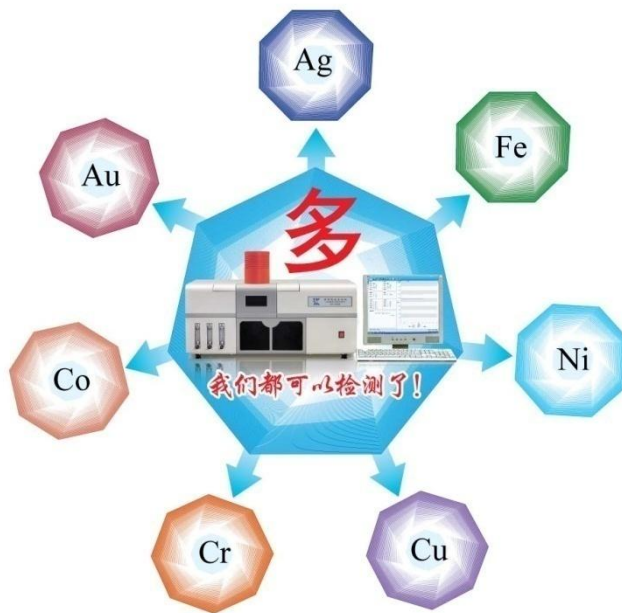
公司不仅是原子荧光光谱仪技术的发源地，也是当今原子荧光光谱仪技术的领跑者。在未来的研发、创新道路上，北京金索坤的全体成员将不遗余力的为了发展具有中国自主知识产权的原子荧光光谱仪技术而探索乾坤！

金索坤荣誉



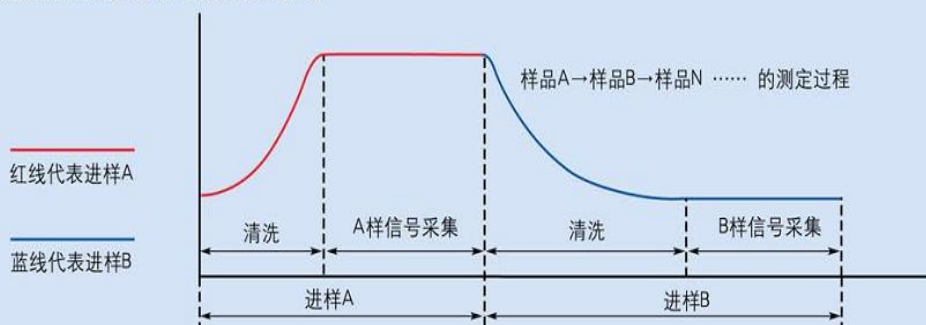
二、金索坤产品四大特点：多 快 好 省

- **多—检测元素多：**火焰原子荧光光谱法专利技术的应用使得原子荧光光谱仪只能测试 11 种元素成为历史。目前，金索坤氢化法火焰法联用原子荧光光谱仪将检测元素拓展到了 18 种。新增的检测元素为：



- **快—测试速度快：**连续流动进样专利技术的应用将传统方式检测一个数据的时间从 1 分多钟减少到 25 秒。在此基础上，每多增加一次测试数据只需 5 秒。相对于传统方式测试一个样品所需时间 1min +1min +1min ……使用连续流动进样方式测试一个样品所需时间为 25s+5s+5s+5s……。

※ 连续流动信号采集方式示意图



- **好—技术指标好：**金索坤多项技术专利的应用使得金索坤原子荧光光谱仪的稳定性高，检出限低。各项技术指标全面优于国家标准。

技术指标比较表：

检定项目	国家计量检定规程原子荧光光谱仪标准 (JJG 939)	金索坤原子荧光光谱仪标准
检出限 (ng)	≤0.4	<0.01
测量重复性	≤3%	≤0.5%
通道间干扰	±5%	0

- **省—省事，省心，省耗材：**金索坤依托多功能反应模块专利技术，高度集成各系统部件，精简了仪器原本复杂的结构，缩短了冗长的管路，减少了故障点和记忆效应，也使得安装省事，维护省心；同时，独特的连续流动进样技术的应用，使客户只需控制进样流速，无需控制进样量，就可以得到精准的数据。因此，每年只需更换低成本的泵管耗材，无需更换其它昂贵易腐蚀的进样泵。除此之外，金索坤原子荧光光谱仪可与任何液相泵无缝对接进行元素的形态分析，做到扩展省心。



三、原子荧光光谱仪选购指南

1、什么是原子荧光？

基态原子吸收特定波长光辐射的能量而被激发至高能态，受激原子在去激发过程中发射出的一定波长的光辐射被称为原子荧光。

2、什么是原子荧光光谱仪？

根据原子荧光原理制作的用来进行元素定量分析的光谱仪器被称为原子荧光光谱仪，又称作原子荧光光度计。

3、原子荧光光谱仪是如何分类的？

从方法上分为氢化法原子荧光光谱仪与火焰法原子荧光光谱仪。

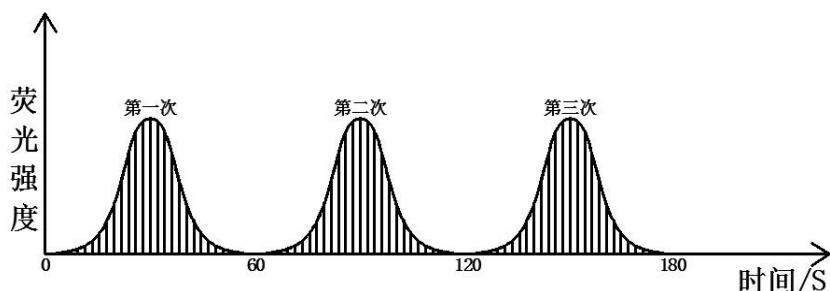
氢化法：通过氢化物发生（或蒸汽发生）的方式将含被测元素的气态组分传输至原子化器并在氩氢火焰中原子化后进行检测的方法，简称为氢化法。（该法测试的元素种类虽少但灵敏度高，干扰少，具有很好的专属性。）

火焰法：利用雾化器将含被测元素的样品溶液雾化形成气溶胶后，与燃气混合传输至原子化器并在燃气火焰中原子化后进行检测的方法，简称为火焰法。（该法大大拓宽了原子荧光光谱仪所能检测元素的范围。）

4、氢化法原子荧光光谱仪的进样方式与信号采集方式有哪些？

1) **断续流动进样方式：**被测样品溶液进入样品管后，通过载流（空白）将样品带入氢化物发生器的方式称为断续进样，包括间歇进样和顺序注射。此种进样方式是由手动进样方式改进而成的自动进样方式。

信号采集：从反应开始到反应结束，对峰面积进行积分。



测试数据时间:样品第一次测试时间为 60-90 秒,重复测试一次仍需 60-90 秒,连续几次重复测试时,时间为 $(60-90) s + (60-90) s \dots$

测试过程:样品一空白,样品一空白的交替进行。

测试重现性: $RSD < 1\%$ (用 10.00 ng/mL As 标准溶液检测)

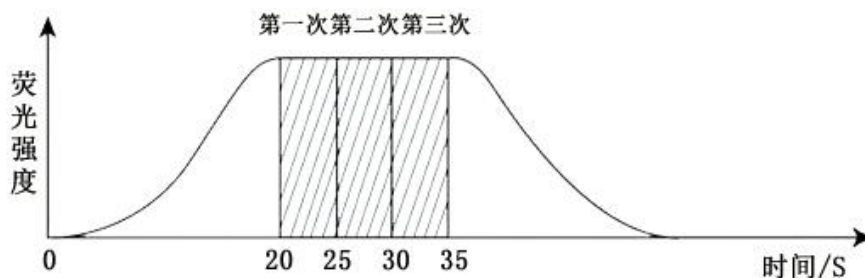
- 2) **连续流动进样方式:**被测样品溶液直接进入氢化物发生器的方式称为连续流动进样方式。此种进样方式克服了传统进样方式测试速度缓慢和测试稳定性较差的缺点。

信号采集:测试信号达到最大值时连续采集峰高的平均值。

测试过程:样品一样品的连续过程

测试数据时间:样品第一次测试时间为 20-25 秒,重复测试一次只需增加 5 秒,连续几次重复测试时,时间为 $(20-25) s + 5 s + 5 s \dots$

测试重现性: $RSD < 0.6\%$ (用 1.00 ng/mL As 标准溶液检测)



5、如何判断一台原子荧光光谱仪的级别与档次?

首先要判断一台原子荧光光谱仪的级别。技术指标是决定一台原子荧光光谱仪级别高低的根本。技术指标越好,其级别越高。**其次**,在同等级别的基础上要衡量比较仪器的配置与功能。功能多,配置高的仪器在相同级别下档次就高。这里,一个选购误区是非常值得注意的,就是以某个系统部件的性能来断定整台仪器的级别。这种以偏概全的断定方式是不科学的,也是非常不可取的。因为一台原子荧光光谱仪是由多个系统所组成,只有在各系统良好的配合使用下,仪器才能达到最佳的使用效果。类似于木桶原理的短板效应。

中华人民共和国计量检定规程 JJG 939 规定,强制检定的指标有(以砷为例),

1) 检出限 / ng: ≤ 0.4 ng,各元素的检出限越低越好。

2) 重复性: $\leq 3\%$,RSD 值越小越好。

3) 道间干扰: $\pm 5\%$, 双道同时测试时各道间的相互干扰越小越好。

4) 线性范围: $r \geq 0.997$, 线性范围越宽越好。

以上 4 项主要技术指标是判断一台原子荧光光谱仪级别的**唯一标准**。

※检定项目和技术指标

检定项目	国家计量检定规程原子荧光光谱仪标准 (JJG 939)	金索坤原子荧光光谱仪标准
检出限 (ng)	≤ 0.4	< 0.01
测量重复性	$\leq 3\%$	$\leq 0.5\%$
通道间干扰	$\pm 5\%$	0

6、选购原子荧光光谱仪需要考虑的因素有哪些？

首先也是最重要的一点是选择一台技术指标能满足检测需求的原子荧光光谱仪。在能满足检测要求后，根据相应需要选择不同的配置，这里要有**6看**：

一、看耐用性与使用的方便性：是否易操作，易维护。

二、看测试速度：多长时间测试一个数据，是否能做到省时，高效。

三、看操作软件的友好性：操作软件是否界面友好，方便实用。

四、看售后服务：售后服务人员是否能在帮助安装调试的同时帮助解决测试样品的方法及仪器使用时所出现的问题。

五、看扩展功能：选购的仪器能否与任何型号的液相色谱进行无缝对接，扩展形态分析；能否升级拓宽检测元素范围。

六、看价格：选购的仪器价格是否合理，是否能够接受。

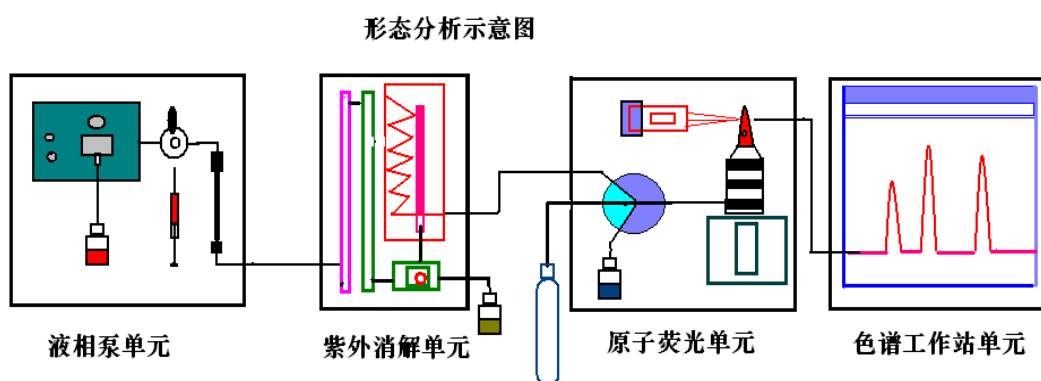
根据以上 6 项看综合评价打分，选出符合自身需求、性价比高的仪器。

四、SK-博析-LC 液相色谱原子荧光联用仪

液相色谱原子荧光联用仪（原子荧光形态分析仪）是汇集公司多年技术研究成果，专门针对 As(砷)、Hg(汞)、Se(硒)、Sb(锑)元素的形态和价态分析需求设计的高端产品，配备了在线消解装置和液相泵，并采用金索坤具有专利技术的连续流动进样方式与液相泵进行无缝对接使用。既可做形态分析使用又可单独作为氢化法原子荧光光谱仪使用，结构简单，操作方便, 转换灵活。

1、应用领域

科研教学、食品卫生检验、农产品检验、水产品检验、环境样品检测等领域。



液相色谱原子荧光联用仪由液相泵模块与在线消解模块及原子荧光三部分组成

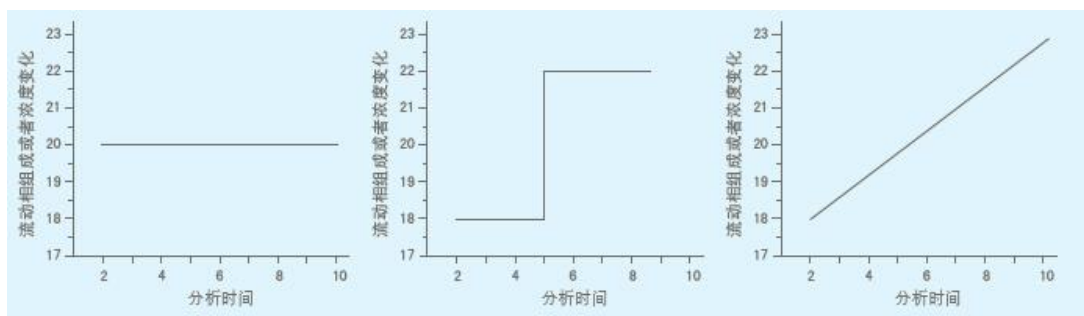
2、SK-博析-LC 进行形态分析时的特点

- 原子荧光主机留有升级火焰原子荧光光谱法的空间及接口，拓展检测元素范围。该款仪器除了常规测试砷、汞、硒等元素外，还可测试金、银、钴、镍、锰等共计 20 种元素，
- 原子荧光主机采用特有的双泵四通路连续流动进样方式，无需自动进样器即可实现单点及多点配制标准曲线，并可实现在线自动稀释，单点标准曲线校正功能。
- 采用质量流量计控制氩气流量替代传统的模拟控制，使仪器在长时间工作时的氩气流量保持恒定，从而提高仪器稳定性。

- 增加了开机自动预热元素灯的功能，提高工作效率。
- 特有的连续流动进样技术（专利），可与液相色谱进行无缝对接，实现对柱后流出液进行实时检测，连续采集数据。提高了测试效率。
- 特有的多功能反应模块（专利）与全新联用接口技术结合，可与各型高效液相色谱仪连接，减小路径死体积，有效降低了噪声，减少峰展宽。
- 特有的集扩式传输室（专利）配合高度集成的多功能反应模块精简了仪器结构，缩短了传输路径，有效降低了记忆效应，测汞更佳。
- 多功能数据接口，模拟信号/数字信号数据输出，可连接多种色谱工作站。
- 全密闭在线消解装置（专利），高强度紫外光发生器有效消解分析组分，提高仪器检测性能。

3、液相泵模块特点

- 二元液相泵配置，可实现两种流动相自动任意比列线性调节。在满足砷汞硒锑等元素形态分析的基础上还可拓宽形态分析元素的范围。



4、在线消解模块特点

- 采用石英毛细管与 PEEK 管融合连接技术，消除死体积，减少峰展宽；可抗紫外，耐腐蚀，耐老化。
- 具有消解功率及时间可调功能（专利），增强了消解能力。
- 采用无光泄露冷却式技术，避免了紫外光对人体产生伤害，同时消除了因热量产生气阻带来的峰型展宽现象。

5、形态分析典型元素技术指标

元素形态		最小检出量 (ng)	精密度	分析时间 (min)	线性范围
As	As (III)	≤0.03	4%	混标<10	三个数量级
	DMA	≤0.06	4%		
	MMA	≤0.06	4%		
	As (V)	≤0.2	5%		
Hg	Hg (II)	≤0.05	5%		
	MethHg	≤0.05	5%		
	EtHg	≤0.05	5%		
Se	SeCys	≤0.3	5%		
	SeMeCys	≤1.	5%		
	Se (IV)	≤0.1	5%		
	SeMet	≤2	5%		
Sb	Sb (v)	≤0.5	5%		
	Sb (III)	≤0.1	5%		

6、标准配置

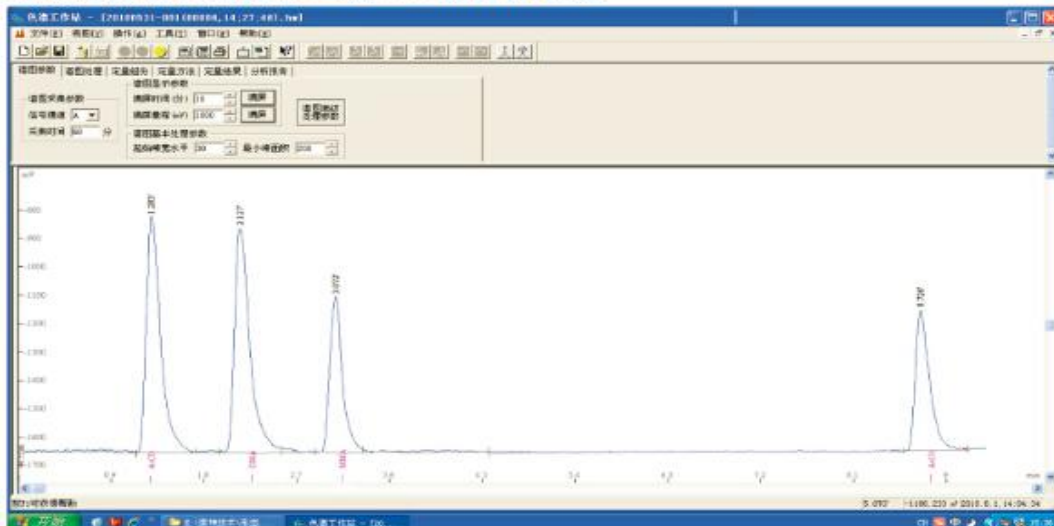
➤ 原子荧光主机部分

序号	名称	数量	序号	名称	数量
1	原子荧光光谱仪主机	1	9	专用电源线	1
2	高强度空心阴极灯（任选两支）	2	10	专用通信电缆（9针）	1
3	氢化法屏蔽式原子化器	1	11	使用说明书	1
4	集扩式气体传输室	1	12	仪器出厂检测报告	1
5	多功能反应模块	1	13	仪器合格证	1
6	废液管	1m	14	仪器罩	1
7	φ8 气路接管（氩气管透明白）	4m	15	工具包	1
8	气路转接头	1	16	专用测试软件	1

➤ 形态分析模组部分

序号	名称	注解	数量
1	形态分析软件模块	色谱工作站	1
		工作站加密锁	1
		形态说明书	1
2	在线消解模块 (SK-ZW01)	在线消解单元	1
		三路对接器	2
		二路对接器	1
		蠕动泵	1
		形态专用 4 口串口卡 (电脑主机配用)	1
		专用通信电缆 (9 针和 9 针母对母交叉各一根)	2
		专用电源线	2
3	高效液相泵模块 (SK-P1020)	液相泵单元	2
		7725i 手动进样阀	1
		色谱柱 (汞)	1
		定量环 (100 μ L)	1
		平头注射器 (100 μ L)	1

砷形态分析色谱图: 100ng/mL混合标准液



7、SK-博析单独使用时仪器特点

1) SK-博析系统特点

(1) 进样系统

采用具有金索坤发明专利技术的**双泵四通路连续流动进样方式**替代传统的样品、载流交替进入的断续进样方式。既克服传统进样方式下蠕动泵老化进样量不准的问题，又避免使用易腐蚀漏液、价格昂贵的注射泵。此外，新型进样技术将测试一个样品三次数据的时间缩短至 30 秒，效率是传统进样方式的三倍。



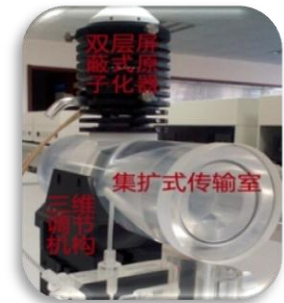
(2) 氢化物发生系统



氢化物发生系统采用具有**金索坤专利技术**的**C型多功能反应模块**。该模块高度集成了氢化反应、气液分离、废液排除等功能于一身。其中具有破泡功能的精密反应舱，使得氢化发生反应平稳。模块中的压力自平衡式废液排出装置，无需额外的泵排废，既简化了管路，又减少了故障点。此外，利用旋流、重力、喉结原理的气液分离技术使得气液分离更彻底同时，避免了多级气液分离装置带来的记忆效应问题。

(3) 气路传输系统

具有**金索坤专利技术**的**集扩式气体传输室**，在极大地缩短了管路，有效地消除记忆效应的同时使氢化反应生成的氢气、被测元素气体和载气充分混匀后传输到原子化器，为被测元素能够高效地原子化奠定了基础。



(4) 原子化系统

采用稳流、干燥、低温自动点火、高效**双层屏蔽式**为一体的具有**金索坤专利**

技术的**流线型原子化器**减少了荧光猝灭和气相干扰，提高了原子化效率。此外，**三维可调式原子化器调节机构**，可以上下、左右、前后三维度地更方便、快捷、准确地调节原子化器位置，从而达到最佳的激发效果。

(5) 光路系统

采用具有金索坤特色的**短焦不等距无色散光路系统**，比使用短焦等距光路系统接收的荧光信号强度提高了 2.8 倍。

(6) 电路系统

其中光源控制部分采用**占空比可调式双路脉冲供电**，根据测试不同元素可选择不同占空比，既提高了高性能空心阴极灯的强度，又延长了灯的使用寿命。采用具有**金索坤专利技术的大规模集成电路**运算速度快，抗干扰能力强，实现了无道间干扰。

(7) 外观设计

采用国际流行的 3U 机箱设计，整体结构简单，操作方便，具有良好的电磁兼容性。

2) SK-博析仪器功能

- 单道、双道同时检测功能。
- 单点、两点、多点建立标准曲线功能。
- 特有的单点、两点标准曲线校正功能。
- 特有的双道独立曲线校正、双道独立稀释功能。
- 特有的连续流动稀释高浓度样品功能。
- 特有的连续流动进样及断续进样等全面的进样方式控制功能。
- 特有的实时观测测试过程，在线调节原子化器三维参数功能。
- 特有的压力自平衡式废液排除功能，无需额外的泵排废。
- 特有的小背景扣除功能。
- 特有的火焰法拓展功能，增加测试元素。

- 友好的软件界面，推荐最佳仪器测试条件，测试数据的图形显示和回放、统计与查询，各种图形、数据的页面保存、输出、备份和打印等功能。悬浮式测量窗口，增加可显示信息数量（荧光强度、空白值等）。
- 仪器自检及断气预警保护功能。
- 特有的可与液相及在线消解单元进行无缝对接实现砷汞硒等元素的形态分析功能。

3) SK-博析技术指标

测试元素	As Sb Bi Pb Sn Te Se	Zn	Ge	Cd Hg
检出限 (DL) ng/mL	<0.01	<1.0	<0.05	<0.001
重复性 (RSD)	<0.4%			
线性范围	大于三个数量级			
道间干扰	<0.5%			
测试时间	30s/3 次数据			

4) SK-博析工作环境

温度：15℃-45℃

湿度：≤85%

频率：(50±1) Hz

供电电压：(220±22) V

主机尺寸：长 780mm×宽 440mm×高 440mm（不含烟囱） 重量：60Kg

五、SK-博析软件功能介绍

软件特点

- 1、适用于 Windows7、Windows xp 等多种操作系统；
- 2、连续流动进样、断续流动进样等多种进样方式控制；
- 3、测试界面下的灵活数据处理；



试样编号：在测试前、测试后都可以输入修改。

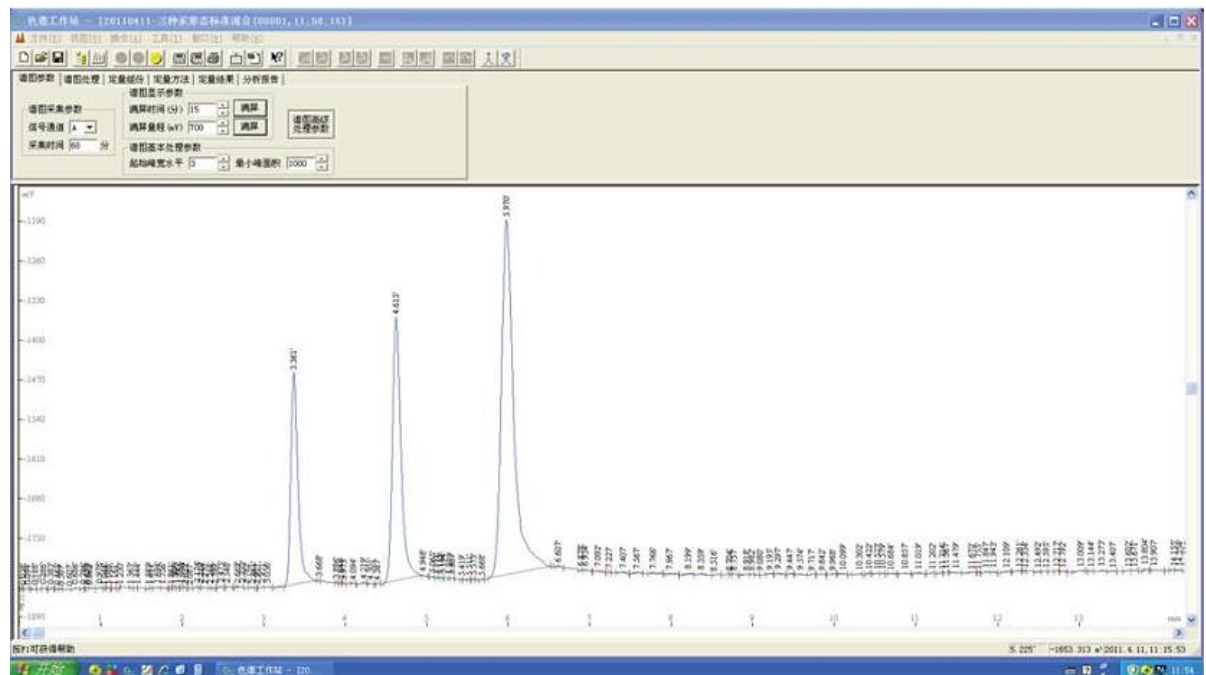
换算系数：在测试前可输入样品称样信息及自动稀释参数，测试后可修改换算系数，结果自动转换。

称样重量：在测试前、测试后可以输入样品称样重量，结果自动换算。

- 4、悬浮式测量窗口，增加可显示信息数量（荧光强度、空白值等）；
- 5、双道独立曲线校正、双道独立自动稀释功能；
- 6、实时监测数据曲线，调整原子化器三维参数及载气的流量同时监测数据变化，快速准备；



- 7、数据自动保存，Word、Pdf、Excel 等多种输出报表格式；
- 8、数据输出备份与恢复功能：输出标准曲线，测试数据等信息的.bak 文件，便于数据与恢复；
- 9、形态分析模块控制：SK 系列原子荧光光谱仪的形态分析功能扩展；



- 10、系统帮助功能。

六、典型用户

1、谱尼测试



作为国内大型综合性检测机构谱尼测试北京分部，每天都是工作繁忙的景象。在有限的场地内，原有的 3 台注射泵原子荧光光谱仪每天检测大约 600 个样品。不过这样的测试量远远达不到北京谱尼分部的检测需求，所以谱尼需要进行再次多台 AFS 的采购来满足对砷、汞、铅元素的检测。同时测试大量样品，注射泵不耐酸，易腐蚀，每年需要支出高昂的耗材费用也是一个急需解决的问题。

知道了谱尼北京分部的需求后，金索坤为其推荐了 SK 系列连续流动进样方式的原子荧光光谱仪。金索坤新一代的 AFS 摒弃了样品、空白、样品交替进入的传统进样方式，采取连续流动进样方式，从而将一个样品三次数据测试的时间由将近 2 分钟减到 30 秒。此外，新一代的进样方式只需要控制样品的流速而不需要控制进样量，所以不需要采用价格昂贵并且不耐酸的注射泵，从而大大降低了耗材费用。通过检测员小张的反馈我们了解到，使用原有的 3 台采用传统进样方式的原子荧光光谱仪每天只能检测大约 600 个样品，而一台金索坤的仪器就可以每天做 400 多个样品。目前谱尼北京分部已经采购了 7 台金索坤的原子荧光光谱仪来进行大量样品的测试。全国其它分部也陆续更换了金索坤的原子荧光光谱仪。此外，由于元素形态分析的需求，谱尼测试已经陆续升级原有原子荧光光谱仪产品，开展相关检测任务。



2、华北有色地质勘查局燕郊中心实验室



大量样品的测试不但要求仪器要有高效的测试速度，还需要仪器有优异的稳定性。目前市场上只有金索坤的原子荧光光谱仪可以做到技术指标全面优于国标，同时金索坤所有型号的重复性（RSD）优于市面其它任何原子荧光型号。作为痕量分析的光谱仪器，稳定性高，检出限低是出具精确报告的根本保证！华北有色地质勘查局燕郊中心实验室目前有 2 台金索坤的原子荧光光谱仪，有三个班组，每天测试 1700 多个化探样品。这样的样品量是一般用户所达不到的。在这样高强度的使用情况下，其中一台 07 年的仪器一直使用至今。



七、售后服务

- 1、我公司保证所提供的产品是经过检测合格全新出厂的。仪器符合投标文件和招标所规定的质量、规格和性能并保证产品说明书中各项技术指标优于国家标准。
- 2、安装与调试：在用户具备安装条件提出安装要求并回传安装申请确认函后我公司将派出专业工程师免费上门安装调试，为用户使用人员进行为期 2 天的关于使用、维修、保养等方面的集中现场培训，至用户可以独立操作使用仪器。
- 3、验收标准按国家标准要求进行现场验收，验收指标达到国家标准视为验收合格。
- 4、在专业工程师返回公司后，售后服务部会主动与客户联系了解安装调试及培训学习情况，以便及时解决问题并听取客户对专业工程师的评价。
- 5、设备在安装调试中所需的仪器零配件、信号线、电源线等均由我公司免费提供。此外，我公司长期为用户优惠供应仪器设备零配件。
- 6、北京金索坤技术开发有限公司售后服务部可协助用户建立仪器测试的相关样品、相关元素的分析方法。
- 7、保修期：仪器主机自安装调试合格之日起保修 1 年（人为损坏除外），终身维护。免费提供软件升级。
- 8、自仪器发货之日起 90 天内，因用户原因没有安装调试验收的，视为验收合格，从第 91 天起开始计仪器质保期。
- 9、用户可在仪器发生故障后及时与公司售后服务部联系，工程师会及时给予答复或电话指导维修，在用户无法自行排出故障的情况下我公司可以派出专业技术服务工程师前往现场排除故障。
- 10、我公司售后服务部门会对用户进行至少每 3 个月一次的电话回访，询问、记录仪器使用运行情况及用户所提出的意见与建议并及时对用户提出的有关仪器使用问题给予解决方案。

连续流动与间歇断续流动氢化物发生法的比较研究

樊智虹

(大同市环境监测站,山西 大同 037006)

摘要:从氢化物发生系统的氢化物发生进样过程、样品进样量、采样方式、生成气体的传输效率、气液分离系统、仪器的方便性和实用性等几个方面对间歇断续流动氢化物发生法与连续流动氢化物发生法进行了分析比较,通过测定分析方法的精密度和检出限,表明连续流动氢化物发生法的稳定性和测量精度优于间歇断续流动氢化物发生法。

关键词:连续流动;间歇断续流动;氢化物发生法;原子荧光

文章编号:1005-4944(2010)05-0088-04

原子荧光光谱分析技术是20世纪60年代中期提出并发展起来的,20世纪80年代才开始采用的一种优良的痕量分析技术,是将氢化物发生技术和原子荧光光谱分析技术成功结合的一种先进的分析技术。该技术在分析过程中能将分析元素与大量的基体分离,降低样品基体的干扰,还能将分析元素充分富集,提高进样效率,大幅提高方法灵敏度。该法具有灵敏度高、线性范围宽、基体干扰少、操作简便快速等特点,已广泛应用于环境、生物、冶金、地矿、石油、食品、医疗卫生等领域中的多元素分析^[1]。

氢化物发生-原子荧光光谱仪是我国率先研制出的处于世界先进水平的分析仪器,主要由氢化物发生系统、原子化系统、激发光源和检测系统四大部分组成,其中氢化物发生系统在目前市场上主要有以下主流技术:(1)间歇断续流动氢化物发生法,该进样方式采样量灵活多变,样品之间交叉污染少,但进样精度差^[2];(2)连续流动氢化物发生法,该进样方式的最大特点就是大幅度提高稳定性并且能够提高仪器的灵敏度,液相干扰少^[3];(3)顺序注射氢化物发生法,在一定程度上克服了蠕动泵的脉动以及泵管的老化而引起的信号漂移问题,使用方便(自动在线配制标准曲线、自动在线稀释高浓度样品、可方便地调控试剂的比例),样品消耗量小,定量精度高,但结构比较复杂,整个发生系统包括2个注射泵、1个多通道阀、1套蠕动泵及气液分离系统。

本文将从以下几个方面对间歇断续流动氢化物发生法与连续流动氢化物发生法进行比较,通过测定方法的精密度和检出限,比较分析2种氢化物发生法的特点。

1 氢化物发生进样过程

(1)间歇断续流动。第一步,将采样管分别放在样品溶液与 KBH_4 溶液中;第二步,样品通过采样泵以一定时间采样进入采样环储存,在另一管道中, KBH_4 溶液以同样时间吸入(但体积不同)进入反应块;第三步,泵停止,将采样管移至载流中;第四步,采样管吸取载流,推动采样环中的样品和另一管道中的 KBH_4 溶液进入反应器以及气液分离器进行反应,在这一步中,气态氢化物及过量氢气形成(气液分离后,废液由泵管排出),并由加在反应块前的载气载送到第二级气液分离器(水封,也是去水装置)经再次分离后(再次分离出的液体排出)送入原子化器中得到原子化,信号被记录。

二级气液分离器主要用于将管道中的水液滴冷凝并排除,避免水气进入原子化器的石英炉芯,产生散射效应以及石英管爆裂。

在第四步中,由于数据采集后一直有载流和 KBH_4 反应并形成氢气进入原子化器燃烧,不仅使原子化器一直有火焰维持,而且对整个管路进行了清洗,避免了样品间的污染。

(2)连续流动。双通路同时均匀的进样(一路为样

品溶液,一路为 KBH_4 溶液),保证了样品与 KBH_4 的反应比例,反应模块前加入载气,蠕动泵将样品溶液和 KBH_4 溶液以连续的方式送入到多功能反应模块中进行充分的反应,使样品与还原剂不间断地发生反应生成待测元素的气态氢化物及过量氢气,在多功能反应模块的前端加入多孔隔板,来分散生成的气体,使氢化物反应过程更完全、平稳,分散的气体再混合、再分散、混合,废液自动排出,然后载气和反应后得到的气态混合物进入到预混合雾化室中,混合均匀后进入原子化器中,信号被记录。

采用多功能反应模块(有氢化反应、气液分离、消除气泡、水封、废液自动排除等动能)与气体传输预混合雾化室相结合,相当于多级气液分离器,可使被测溶液快速地发生高效率的氢化反应进而原子化。蠕动泵采用多轴大滚轮,减轻了滚轮与泵管的压强,延长了泵管的使用寿命。反应过程中产生的废液通过模块的液位差自动排除,保证了反应溶液的体积不变,提高了测试的稳定性,避免了因蠕动泵回抽废液不均匀造成的数据波动,提高了测量精度。

2 样品进样量

(1)间歇断续流动。样品第一次测试时,需要消耗样品 1.5 mL。重复测试 1 次再需要 1.5 mL,连续几次重复测试时,样品消耗量为 $1.5 \text{ mL} + 1.5 \text{ mL} + 1.5 \text{ mL} + \dots$

(2)连续流动。样品第一次测试时,管路占用一部分样品,进样量为 1.7 mL,然后样品开始测试,第一次测试需要消耗样品量为 $1.7 \text{ mL} + 0.4 \text{ mL} = 2.1 \text{ mL}$ 。重复测试 1 次再需要加 0.4 mL,连续几次重复测试时,样品消耗量为 $1.7 \text{ mL} + 0.4 \text{ mL} + 0.4 \text{ mL} + 0.4 \text{ mL} + \dots$

与间歇断续流动进样相比,连续流动进样单位时间内进样量小($0.08 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$),液相干扰少,而液相干扰对于高盐类样品特别明显。

3 采样方式

(1)间歇断续流动。定量的样品溶液和定量的 KBH_4 溶液到反应块发生反应,从反应开始到反应结束形成一个波峰,采样是从反应开始到反应结束,全部进行峰面积采样。因每次进样反应所产生的波形和波高不可能完全重合(受外界物理及化学因素的影响),从而导致一个样品进行多次测量时,重现性较

差。采样方式图形,见图 1。

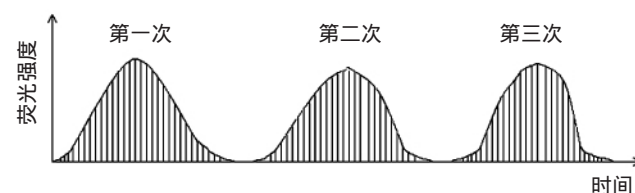


图 1 间歇断续流动采样方式图形

(2)连续流动。样品溶液与 KBH_4 溶液反应达到平稳后,仪器自动采集峰高的平均值,第一次测试完成后,第二次采集时反应并没有停止,仍在平稳进行,直到测试结束,换下一个样品,整个检测过程是在稳态下进行的,所以连续流动进样能提高测试的稳定性。采样方式图形,见图 2。

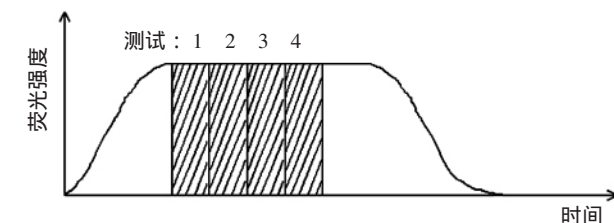


图 2 连续流动采样方式图形

4 生成气体的传输效率

生成气体的传输效率与传输路径的长短、接触面积、传输的材质等有关。

4.1 传输过程

(1)间歇断续流动。由间歇泵泵入的样品(载流)溶液和 KBH_4 溶液在反应块中混合,反应生成的气态氢化物及过量氢气在载气的带动下进入第一级气液分离器,容易产生大的气泡而导致测试结果波动,气液分离后进入第二级气液分离器、原子化器内管。

(2)连续流动。样品溶液和 KBH_4 溶液在多功能反应模块中充分反应,生成气态氢化物及过量氢气,通过多功能反应模块中的去气泡装置,彻底消除氢化物反应过程中产生的大气泡,气体被载气带出反应模块进入传输装置预混合雾化室后,进一步混合均匀,然后送入石英原子化器中,所获得的是连续信号,测试结果稳定。

4.2 传输装置对传输气体的影响

传输装置的材质对传输气体有很强的吸附作用,尤其是硅胶管、橡胶管、聚四氟等材质对气体吸附很

严重,测汞元素时吸附现象更明显。

在连续流动进样系统中,主要是采用抗腐蚀 PTFE 作材质,大大降低了材质对气体的吸附作用,传输路径的长度与接触面积比例恰当,提高了传输效率,传输装置采用大孔径短距离传输,降低了记忆效应。

间歇断续流动是定量进样,产生的气体也是一定的,整个进样系统和反应系统都力争控制使其与样品接触的面积足够小,从而确保最小的记忆效应。如间歇断续流动采用连续流动的大孔径传输装置,生成的气体被疏散,使单位面积的样品浓度降低,也降低灵敏度。而连续流动进样不会出现此现象,因样品是连续输入的,生成的气体也是连续输入的。

5 气液分离系统

(1)间歇断流流动。采用气液分离器实现气液分离,气液分离器个数越多,分离越彻底,但产生的记忆效应越大。

(2)连续流动。采用多功能反应模块及气体传输装置双层预混合雾化室即可实现气液分离,无需再增加其他气液分离装置,反应完全、平稳,分离效果好。

6 仪器的方便性与实用性

(1)间歇断流流动。样品与空白交叉测试才能完成整个测试过程,测试时间比连续流动长。管路在线清洗,无交叉污染。如在测定过程中出现污染管路现象,空白变化很大,需要反复清洗反应装置才能保证信号稳定,如需更换,拆装费时。

(2)连续流动。可连续进行样品测试,测试完一个样品,即可把进样管放入下一个样品进行测试,缩短了测试时间。该进样过程还可以进行实时监测,即实验条件的微小波动都能够迅速地在计算机显示器上显示出来,让操作人员及时对实验进行调整。管路在线清洗,无交叉污染。如在测定过程中出现污染管路现象,可随时停机,将整个反应装置拆卸清洗,再安装,十几分钟后即可开机测试,仪器信号仍很稳定,不影响测试结果的准确度和精密度。

7 方法的精密度和检出限

7.1 仪器

(1)间歇断续流动。AFS-820 双道原子荧光光度

计(北京吉天仪器有限公司),仪器采用蠕动泵进样、间歇断续流动进样氢化物发生方式。

(2)连续流动。SK-2002A AFS 双道原子荧光分析仪(北京金索坤技术开发有限公司),仪器采用单泵双通路连续流动进样氢化物发生方式。

7.2 测定结果

以原子荧光法测定水中砷、硒、汞为例,比较 2 种方法的测量精密度(*RSD*)和方法检出限^[4]。

在标准溶液浓度、所用试剂浓度、样品前处理过程^[5]等条件均相同的前提下,用 2 种方法分别连续 11 次测定砷标准溶液 $4.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硒标准溶液 $4.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、汞标准溶液 $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及对应的空白溶液,结果见表 1。校准曲线系列及空白溶液的荧光强度的标准偏差结果见表 2、表 3。

由表 1 可知,测定砷、硒、汞的标准溶液,间歇断续流动法相对标准偏差依次为 0.84%、2.0%、1.6%;连续流动法相对标准偏差依次为 0.57%、0.46%、0.74%,说明连续流动法测量精度较高。

由表 2、表 3 可知,测定砷、硒、汞的空白溶液和校准曲线系列,间歇断续流动法空白标准偏差依次为 1.5、3.9、0.35,方法检出限依次为 0.065、0.19、0.003 $7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;连续流动法空白标准偏差依次为 0.30、1.0、0.42,方法检出限依次为 0.013、0.048、0.004 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 1 方法精密度

测定结果	标准溶液净荧光强度					
	砷		硒		汞	
	断续	连续	断续	连续	断续	连续
1	338.3	337.0	262.8	268.1	276.6	275.0
2	331.1	339.7	267.6	267.7	280.1	278.5
3	332.1	340.4	265.3	266.3	283.2	277.8
4	335.2	337.6	259.0	263.8	276.3	281.2
5	332.5	338.4	271.5	266.2	277.2	281.5
6	338.6	340.0	267.6	265.0	285.9	280.8
7	339.4	339.8	271.6	265.8	278.8	281.9
8	337.6	334.1	268.3	267.3	290.3	280.1
9	336.4	336.8	269.9	266.1	286.3	277.6
10	335.5	338.7	273.8	265.7	281.9	280.0
11	337.1	340.3	279.3	266.9	283.1	278.6
平均值	335.8	338.4	268.8	266.3	281.8	279.4
<i>RSD</i> /%	0.84	0.57	2.0	0.46	1.6	0.74

表2 方法检出限(砷和硒)

项目	标准溶液净荧光强度				
	砷		硒		
	断续	连续	断续	连续	
标准 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	4.00	319.4	303.1	281.5	258.7
	10.0	749.3	757.3	661.5	656.0
	20.0	1 452.3	1 456.7	1 298.7	1 273.2
	30.0	2 155.1	2 153.0	1 898.1	1 961.2
	40.0	2 836.4	2 845.6	2 528.0	2 539.2
	50.0	3 492.5	3 504.2	3 089.5	3 149.6
相关系数 γ	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 7
截距 a	59.57	52.03	53.12	23.53	
灵敏度 b	69.14	69.53	61.29	62.97	
空白标准偏差 s	1.5	0.30	3.9	1.0	
方法检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.065	0.013	0.19	0.048	

表3 方法检出限(汞)

项目	汞标准溶液净荧光强度		
	断续	连续	
标准 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.00	299.0	305.1
	2.00	600.4	622.6
	4.00	1 201.4	1 221.2
	6.00	1 737.4	1 835.2
	8.00	2 303.1	2 394.8
	10.00	2 855.2	3 045.3
相关系数 γ	0.999 8	0.999 8	
截距 a	36.5	10.85	
灵敏度 b	283.1	301.9	
空白标准偏差 s	0.35	0.42	
方法检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.003 7	0.004 2	

比较 2 种氢化物发生法,连续流动法测定砷、硒的方法检出限较低,而测定汞的方法检出限结果相近。

8 结论

连续流动氢化物发生法与原子荧光法结合测定样品,比间歇断续流动法减少了采样环和气液分离

器,避免了不同含量样品在相同测试时间因记忆效应所产生的误差,传输路径短、记忆效应小,进样均匀、样品反应平稳,使得整个检测过程能保证在稳态下进行,所获得的是连续信号,测量结果相对标准偏差较低,方法检出限也较低。与间歇断续流动法相比,提高了测量精度、稳定性。同时单位时间的进样量减少,降低了样品耗费。装置相对简单,便于清洗,方便实用。由于连续流动进样方式是样品一直连续不断进入,样品与还原剂之间严格按照一定的比例混合,故对反应酸度要求很高的那些元素也能得到很好的测量精密度和较高的发生效率。

连续流动氢化物发生法与间歇断续流动氢化物发生法相比,最大特点就是大幅度提高稳定性并且能够提高仪器的灵敏度,所以连续流动氢化物发生法是一种较优的氢化物发生法。

参考文献:

- [1] 刘春娟.原子荧光分析的发展动态[J].广东化工,2008,35(178):78-82.
- [2] 郭小伟,郭旭明.断续流动氢化物发生法在 AAS/AFS 中的应用[J].光谱学与光谱分析,1995,15(3):97-101.
- [3] 刘明钟,汤志勇,刘霁欣.原子荧光光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2008:110-115.
- [4] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌,等.水和废水监测分析方法指南(下册)[M].北京:中国环境科学出版社,1997:176-211.
- [5] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:308-311.

作者简介 樊智虹(1966—),女,山西大同人,高级工程师,现从事环境监测工作。

收稿日期 2010-05-19

连续流动—氢化物发生—原子荧光法测定水中总汞

樊智虹

(大同市环境监测站)

摘要:介绍了连续流动—氢化物发生—原子荧光测定水中总汞的方法,研究了硼氢化钾质量分数、灯电流、光电倍增管负高压、泵速、载气和屏蔽气流量等对测定总汞的影响,找出了测定水中总汞的最佳条件。在最佳条件下,方法检出限为 $0.0031\ \mu\text{g/L}$,加标回收率在 $91.6\% \sim 108\%$ 之间,测定结果令人满意。该方法具有操作简便、快速,基体干扰少,灵敏度高等优点。

关键词:连续流动;氢化物发生;原子荧光法;汞;水

中图分类号:X 830.2

文献标志码:B

文章编号:1001-1277(2010)08-0047-04

0 引言

在水体中,汞以颗粒态和可溶态存在。颗粒态汞分为单质汞、无机汞化合物(即无机汞盐、氧化汞和硫化汞)和有机汞化合物(即芳基汞和烷基汞)。可溶态汞分为无机汞(Hg^0 、 Hg^+ 和 Hg^{2+})和有机汞(甲基汞、乙基汞、二甲基汞和苯基汞)。但是,汞在水中含量甚微,所要求的监测分析方法应该是快速、准确、灵敏和简便。目前,常用的冷原子吸收法、冷原子荧光法、原子荧光法是测定水中微量、痕量汞的特效方法^[1]。其中,原子荧光法经过40多年的发展,已经成为该领域中先进的分析技术。

连续流动—氢化物发生法测试过程是利用蠕动泵将被测试样品与还原剂以连续方式送入氢化反应装置多功能反应模块。样品与还原剂在多功能混合反应模块中充分混合、反应,用氩气作为载气,与生成的气态氢化物(汞为单质气态汞蒸气)形成混合气体进入双层预混合雾化室,废液由多功能混合反应模块排出。多功能混合反应模块在结构设计上即可使液体排出,又可保证混合气体不被泄漏,并且能使生成的气体在最短距离传输到原子化器,减少了在传输过程中所产生的记忆效应。用高强度空芯阴极灯作为激发光源,产生的荧光信号强度的大小与被测元素的质量浓度成线性比例关系。

1 实验部分

1.1 方法原理

在硫酸和硝酸介质及加热条件下,用高锰酸钾和过硫酸钾消解试样,使所含各种形态的汞全部转化为二价汞;加入硼氢化钾与其反应,将样品中所含汞还原成原子态汞;由载气(氩气)将原子态汞导入原子

化器中,以特制汞高强度空芯阴极灯作为激发光源,基态汞原子被激发至高能态;激发态汞原子在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光。检测原子荧光强度,其荧光强度在一定范围内与汞含量成正比,与标准系列曲线比较,计算样品中汞的含量。

1.2 仪器与试剂

SK-2002A型AFS双道原子荧光分析仪,北京金索坤技术开发有限公司。

所用玻璃器皿均用(1+1)硝酸溶液浸泡24 h后,临用前依次用自来水、去离子水冲洗干净。

硝酸、硫酸、高锰酸钾、重铬酸钾、硼氢化钾、氢氧化钠均为优级纯。

过硫酸钾、盐酸羟胺均为分析纯。

汞固定液:5.0%硝酸-0.5%重铬酸钾。

汞标准溶液(100 mg/L):环境保护部标准样品研究所。

汞标准样品[(5.17 ± 0.53) $\mu\text{g/L}$]:环境保护部标准样品研究所。

1.3 实验步骤

取10.0 mL水样于25 mL比色管中,依次加入1.0 mL浓硫酸、1.0 mL(1+1)硝酸溶液、1.0 mL 5.0%高锰酸钾溶液(样品溶液如果不能在15 min内维持紫色,再补加适量高锰酸钾溶液使其维持紫色)、1.0 mL 5.0%过硫酸钾溶液,盖塞,置于沸水浴中,使样品溶液在近沸状态下保温1 h,取下冷却。临近测定时,边摇边滴加5.0%盐酸羟胺溶液,直至刚好使过剩的高锰酸钾褪色及二氧化锰全部溶解为止(滴加盐酸羟胺溶液时,应小心勿过量;过量的盐酸羟胺会还原汞离子,导致汞的损失),用汞固定液稀释至刻度定容。同时,配制空白溶液和校准曲线系列溶液,与样品同步进行预处理,用汞固定液稀释至刻

度定容^[2]。

校准曲线系列溶液:用质量浓度为 100 mg/L 汞标准溶液,配制 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准使用溶液。准确吸取 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 mL 于 6 支 25 mL 比色管中,此校准曲线溶液的质量浓度为 0.20, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 $\mu\text{g/L}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

2.1.1 还原剂硼氢化钾溶液质量分数的选择

所配制的硼氢化钾溶液必须含有一定量的氢氧化钠(钾),以保证溶液的稳定性。本实验选取氢氧化钠的质量分数为 0.5 %。

配制 0.50 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液和空白溶液,按照样品预处理步骤消解,用汞固定液定容。仪器条件设置为:负高压 320 V、灯电流 20 mA、载气流量 500 mL/min、屏蔽气流量 700 mL/min、泵速 100 r/min,分别在还原剂硼氢化钾溶液质量分数为 0.50 %、0.80 %、1.0 %、1.2 %、1.5 %、2.0 % 条件下,测定空白溶液和标准溶液的荧光强度值,结果见表 1。

表 1 还原剂硼氢化钾溶液质量分数的选择实验结果

KBH_4 质量分数/% (0.5 % NaOH)	标准溶液 荧光强度	空白溶液 荧光强度	净荧光强度
0.50	625.4	258.4	367.0
0.80	639.3	258.8	380.5
1.0	657.4	263.5	393.9
1.2	654.3	270.3	384.0
1.5	677.8	318.5	359.3
2.0	622.0	271.7	350.3

由表 1 结果可知,随着硼氢化钾溶液质量分数的增大,空白溶液和标准溶液的荧光强度值也随之增大。在硼氢化钾溶液质量分数为 1.0 % (0.5 % NaOH) 时,标准溶液的净荧光强度值为最大,故本实验选取硼氢化钾溶液质量分数为 1.0 % (0.5 % NaOH)。

2.1.2 载气流量与屏蔽气流量的选择

原子荧光分析仪的石英炉原子化器具有外屏蔽气,它可以防止周围的空气进入火焰而产生荧光猝灭,以保证较高及稳定的荧光效率。载气的作用在于将生成的氢化物送入原子化器,过高的载气流量会冲稀原子浓度,过低的载气流量则难以将氢化物送入原子化器。因此,载气流量对测定的准确性和稳定性影响很大,尤其是水中的汞含量一般很低,更应注意载气流量和屏蔽气流量的正确选择。

配制 0.50 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液和空白溶液,按照样

品预处理步骤消解,用汞固定液定容。仪器条件设置为:负高压 320 V、灯电流 20 mA、泵速 100 r/min,还原剂硼氢化钾溶液质量分数 1.0 % (0.5 % NaOH),改变载气流量和屏蔽气流量做交叉实验,测定空白溶液和标准溶液的荧光强度值,结果见表 2。

表 2 载气流量与屏蔽气流量的选择交叉实验结果

载气流量/ (mL · min ⁻¹)	测量参数	实验结果			
		屏蔽气流量/(mL · min ⁻¹)			
		600	700	800	900
300	标准荧光强度	676.8	730.0	743.8	752.6
	空白荧光强度	278.7	297.5	306.8	309.2
	净荧光强度	398.1	432.5	437.0	443.4
400	标准荧光强度	718.8	754.6	762.6	783.4
	空白荧光强度	303.0	313.1	320.1	338.9
	净荧光强度	415.8	441.5	442.5	444.5
500	标准荧光强度	752.5	772.1	778.5	774.7
	空白荧光强度	325.6	330.9	332.6	336.7
	净荧光强度	426.9	441.2	445.9	438.0
600	标准荧光强度	726.6	733.1	736.5	737.6
	空白荧光强度	317.8	322.9	327.3	328.8
	净荧光强度	408.8	410.2	409.2	408.8

由表 2 结果可知,随着载气流量的增大,标准溶液净荧光强度值先增大后逐渐减小;随着屏蔽气流量的增大,标准溶液净荧光强度值增大后趋于稳定。当载气流量为 400 ~ 500 mL/min,屏蔽气流量为 700 ~ 900 mL/min 时,标准溶液的净荧光强度值达到最大值。因此,本实验选取载气流量为 500 mL/min,屏蔽气流量为 700 mL/min。

2.1.3 泵速(进样量)的选择

配制 0.50 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液和空白溶液,按照样品预处理步骤消解,用汞固定液定容。仪器条件设置为:负高压 320 V、灯电流 20 mA、载气流量 500 mL/min、屏蔽气流量 700 mL/min,还原剂硼氢化钾溶液质量分数 1.0 % (0.5 % NaOH),改变泵速进行实验,测定空白溶液和标准溶液的荧光强度值,结果见表 3。

表 3 泵速的选择实验结果

泵速/ (r · min ⁻¹)	标准溶液 荧光强度	空白溶液 荧光强度	净荧光 强度	空白溶液 标准偏差 s	信噪比
70	550.6	228.3	322.3	0.5	645
80	592.2	229.5	362.7	0.6	604
90	619.6	229.9	389.7	0.5	779
100	653.5	241.2	412.3	0.5	825
110	675.6	251.3	424.3	0.5	849
120	698.2	248.5	449.7	0.7	642

泵速是进样蠕动泵的转速,调整蠕动泵实际是调

整进样量的大小。由表3结果可知,随着泵速的增大,标准溶液净荧光强度值逐渐增大,在泵速为100 r/min、110 r/min时有较高的信噪比,分别达到825,849。通过实验,泵速为100 r/min、110 r/min时,空白溶液标准偏差 s 均在0.5,但泵速大,蠕动泵的脉动影响也大。综合分析选取泵速低、空白溶液标准偏差相对较小的测试结果,故本实验选取泵速为100 r/min。

2.1.4 灯电流与光电倍增管负高压的选择

配制0.50 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液和空白溶液,按照样品预处理步骤消解,用汞固定液定容。仪器条件设置为:载气流量500 mL/min、屏蔽气流量700 mL/min、泵速100 r/min,还原剂硼氢化钾溶液质量分数1.0% (0.5% NaOH),改变汞灯灯电流和光电倍增管负高压进行交叉实验,测定空白溶液和标准溶液的荧光强度值,结果见表4。

通过测定发现,随着灯电流和光电倍增管负高压的增大,标准溶液净荧光强度值也随之增大,但负高压越大、灯电流越大,荧光强度信号波动性也加大,仪器的稳定性降低。在实际测定过程中,可根据样品中被检测元素的含量适当地降低灯电流与光电倍增管

负高压,降低仪器的灵敏度,延长仪器的使用寿命。

由表4结果可知,在负高压为320V,灯电流为15mA、20mA时,测定结果有较高的信噪比,分别达到723,702。多次实验,在此条件下空白溶液标准偏差 s 均在0.4~0.5之间,综合考虑选择标准溶液净荧光强度值大且有较高信噪比的测试结果,故本实验选取光电倍增管负高压为320 V、汞灯灯电流为20 mA。

表4 灯电流与负高压的选择实验结果

灯电流/ mA	测量参数	实验结果			
		光电倍增管负高压/V			
		310	320	330	340
10	空白溶液标准偏差 s	0.5	0.4	0.5	0.6
	信噪比	289	484	528	548
15	空白溶液标准偏差 s	0.4	0.4	0.8	0.8
	信噪比	563	723	496	609
20	空白溶液标准偏差 s	0.5	0.5	1.2	1.2
	信噪比	568	702	399	495
25	空白溶液标准偏差 s	0.8	1.0	1.6	2.2
	信噪比	412	425	350	317

根据以上选择实验结果,确定仪器测试条件见表5。

表5 仪器测试条件

灯电流/mA	光电倍增管 负高压/V	泵速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	载气流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	屏蔽气流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	硼氢化钾质量分数/% (0.5% NaOH)
20	320	100	500	700	1.0

2.2 干扰及其消除方法^[3]

Fe、Al、Mg、Ca、K、Na、Cu、Pb、Li、Rb、Cs、Mn、W、Mo、V、Sr、Sn、Ba、Ti、Cd、Co、Ni、Cr、Ge、Ga、In不干扰测定。可形成氢化物元素As、Sb、Bi不大于500 mg/L时,一般不干扰测定。 $\rho(\text{Au}) < 5 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Ag}) < 25 \text{ mg/L}$ 不干扰测定。Au、Ag、Pt和Pd等元素有干扰时,可以加入硫脲消除贵金属的干扰,降低还原剂硼氢化钾溶液质量分数或加入铁盐也可减轻上述元

素干扰。

2.3 精密度和检出限

配制0.10 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液和空白溶液,按照样品预处理步骤消解,用汞固定液定容后,选取仪器的强度方式测试,按照表5的条件设置仪器参数,仪器将自动对空白溶液和标准溶液各进行11次(每次积分时间为5 s)的测试,结果见表6。

表6 精密度和检出限

测定溶液	11次测定平均荧光强度	净荧光强度	标准偏差	相对标准偏差/%	检出限 $DL/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
空白溶液	271.1		0.8	0.3	
0.10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液	347.6	76.5	1.9	0.5	0.003 1

2.4 标准溶液与样品的测定

配制汞校准曲线系列溶液、空白溶液、汞标准溶液(质量浓度为0.20 $\mu\text{g/L}$ 、1.80 $\mu\text{g/L}$)、汞标准样品

[(5.17 \pm 0.53) $\mu\text{g/L}$],按照样品预处理步骤消解定容后,按照表5的测试条件测定,校准曲线相关系数为0.999 3,结果见表7。

表7 汞标准溶液和标准样品测定结果

测定样品	6次测定平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标准偏差/%	相对误差/%	加标回收率/%
标准溶液(0.20 $\mu\text{g}/\text{L}$)	0.207	1.2	3.5	
标准溶液(1.80 $\mu\text{g}/\text{L}$)	1.815	0.69	0.83	96.2 ~ 101
标准样品[(5.17 \pm 0.53) $\mu\text{g}/\text{L}$]	5.14	1.8	-0.58	

取实际水样 10.0 mL,按照样品预处理步骤消解,用汞固定液定容至 25.0 mL,按照表 5 的测试条件测定,结果见表 8。

表8 实际样品测定结果

样品 编号	测定平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标准 偏差/%	加入标准量/ [$\text{ng} \cdot (10 \text{ mL})^{-1}$]	回收率/%
1	0.863	1.3	10	96.7 ~ 108
2	0.582	1.8	5	91.6 ~ 98.4
3	0.545	2.6	5	101 ~ 108
4	0.369	4.4	5	98.0 ~ 108
5	0.226	4.2	5	98.0 ~ 107

对汞质量浓度小于 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的实际样品进行测定,相对标准偏差在 1.3 % ~ 4.4 % 范围之内,加标回收率在 91.6 % ~ 108 % 范围之内。实验结果表明,该方法具有良好的准确度、精密度和回收率。

Determination of total mercury in water by continuous flow-hydride generation-atomic fluorescence spectrometric method

Fan Zhihong

(Datong Environmental Monitoring Station)

Abstract: In this paper, a method of continuous flow-hydride generation-atomic fluorescence spectrometric to determine the total mercury in water is introduced. Factors that influence the determination of mercury, such as the concentration of potassium borohydride, the lamp current, the negative high-pressure of photomultiplier tube, the pumping speed, the carrier gas and shielding gas flow rate, are researched to find the optimal conditions for the determination of mercury in water. The minimum detection limit of this method is 0.0031 $\mu\text{g}/\text{L}$ under the best conditions. The recovery rate of standard material is in the rang of 91.6 % ~ 108 %. The results obtained are satisfactory. This method has the advantages of simple operation, high speed, high sensitivity and with little interference by base.

Keywords: continuous flow; hydride generation; atomic fluorescence spectrometric method; mercury; water

(编辑:赵玉娥)

中国核心期刊数据库入选期刊
中国学术期刊综合评价数据库来源期刊

《中国学术期刊(光盘版)》入选期刊
中国仪器仪表与自动化技术强势媒体

欢迎订阅 2011 年《工业计量》杂志

为感谢新老读者,2011 年《工业计量》杂志社开展增刊免费赠阅活动。凡是通过邮局订阅《工业计量》2011 年全年杂志的读者,可免费获得 1 期 2011 年《工业计量》增刊(增刊定价:60 元)。请邮局订户将订刊凭证和收件人地址、邮编、电话及单位名称传真到《工业计量》杂志社,以便本刊发行部将赠阅增刊邮寄给您。欢迎广大计量工作者踊跃订阅。

《工业计量》双月刊,每期定价 12 元,全年 72 元。

国内外公开发售,邮发代号:82-424

《工业计量》为大 16 开本(210 mm \times 285 mm),逢单月 26 日全国各地邮局发行。

地址:北京市西四环南路 72 号 邮编:100071

电话/传真:010-63810195 63851806

连续流动氢化物发生原子荧光法测定水中砷

樊智虹

(大同市环境监测站, 山西 大同 037006)

摘要: 介绍了连续流动-氢化物发生-原子荧光测定水中砷的方法, 研究了盐酸酸度、硼氢化钾浓度、灯电流、光电倍增管负高压、泵速、载气和屏蔽气流量等对测定砷的影响, 找出测定水中砷的最佳条件。本方法具有操作简便、快速、灵敏度高等优点。

关键词: 连续流动; 氢化物发生; 原子荧光; 砷; 水

1 引言

原子荧光光谱法 (AFS) 是介于原子发射光谱法 (AES) 和原子吸收光谱法 (AAS) 之间的光谱分析技术, 它的基本原理是: 基态原子吸收合适的特定频率的光辐射而被激发至高能态, 高能态原子不稳定, 在去活化的过程中以光辐射的形式发射出具有特征波长的荧光。就AFS技术本身而言, 它具有AES和AAS两种技术的优点, 同时又克服了2种方法的不足。AFS的特点: (1)谱线简单; (2)灵敏度高, 检出限低; (3)适合于多元素同时分析。

把氢化物发生 (HG) 与 AFS 结合是一种具有很大实用价值的分析技术, 这是因为氢化物可以在氩-氢焰中得到很好的原子化, 而氩-氢焰本身又具有很高的荧光效率以及较低的背景这些因素的结合使得采用简单的仪器装置即可得到很好的检出限。氢化物的发生技术主要有以下几种方法: 间断法、连续流动法、断续流动法、流动注射法。本文采用连续流动进样氢化物发生原子荧光法, 研究了对测定水中砷的适宜的分析测试条件, 并将该方法用于实际样品分析获得了较为满意的结果。

2 实验与分析

2.1 仪器

SK-2002A AFS 双道原子荧光分析仪 (北京金索坤技术开发有限公司)

本仪器是由高强度光源、氢化物发生原子化系统、光学系统、光电检测以及由计算机控制的信号处理、数据处理等部分组成。其中, 该仪器的氢化物发生原子化系统包括双层石英燃烧头, 抗腐蚀PTFE双层预混合雾化室, 特制反应模块及可调速蠕动泵等部件, 可以快速地将被测溶液高效率的发生氢化反应进而原子化, 所采用的氢化物发生反应模块为一个特殊设计的多功能反应模块, 它集氢化物发生-汽水分离以及水封等功能于一体, 结构紧凑、效率高、使用方便。

2.2 试剂

优级纯试剂: 盐酸、硝酸、高氯酸、硼氢化钾、氢氧化钠; 分析纯试剂: 硫脲、抗坏血酸、碘化钾; 砷标准溶液 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (国家环境保护部标准样品研究所); 砷标准样品 $59.3\pm 4.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (国家环境保护部标准样品研究所)。

2.3 实验步骤

2.3.1 样品预处理

清洁的水样取 10.00 mL 置于 25 mL 比色管中, 加入 (1+1) 盐酸溶液 2.5 mL 、10% 硫脲-10% 抗坏血酸-6% 碘化钾混合溶液 2.5 mL , 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 min 后测定。同时配制空白溶液和校准曲线系列。

废水取 10.00 mL (视砷含量而定) 于 100 mL 锥形瓶中, 加入新配制的硝酸-高氯酸 (1+1) 5.0 mL , 于电热板上加热消解并蒸至冒白烟后, 取下冷却, 加入 (1+1) 盐酸溶液 2.5 mL ,

移入25 mL比色管中，加入10%硫脲-10%抗坏血酸-6%碘化钾混合溶液2.5 mL，用水稀释至刻度，摇匀，放置30 min后测定。同时配制空白溶液和校准曲线系列。

2.3.2 校准曲线系列配制

配制砷标准使用溶液 $500.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，吸取 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 mL 于7支25 mL 比色管中，此校准曲线浓度系列为 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 仪器条件的选择实验

2.4.1 样品溶液盐酸酸度与还原剂硼氢化钾浓度的选择实验

配制砷标准溶液 $2.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和空白溶液各6个，按照样品预处理步骤消解，分别用2.0%、5.0%、10.0%、15.0%、20.0%、25.0%的盐酸溶液定容，与还原剂硼氢化钾溶液浓度为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 系列做交叉实验，仪器条件为负高压300V、灯电流60 mA，载气流量 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅气流量 $800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，泵速 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，结果见表 1

改变条件，配制砷标准溶液 $5.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和空白溶液各6个，按照样品预处理步骤消解，分别用2.0%、5.0%、10.0%、15.0%、20.0%、25.0% 的盐酸溶液定容，与还原剂硼氢化钾溶液浓度为1.0%、1.5%、2.0%、2.5%系列做交叉实验，仪器条件为负高压280V、灯电流60mA，载气流量 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅气流量 $900\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，泵速 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，结果见表2。

表 1 盐酸酸度与硼氢化钾浓度的选择交叉实验结果

KBH ₄ 浓度 (含 0.5%NaOH)	盐酸酸度					
	2%	5%	10%	15%	20%	25%
标准值	600.0	674.5	670.5	536.4	556.5	547.9
1% 空白值	85.1	100.1	111.6	102.8	116.2	128.7
净强度	514.9	574.4	558.9	433.6	440.3	419.2
标准值	675.2	819.0	811.9	679.7	700.2	684.3
1.5% 空白值	91.1	125.6	147.2	137.5	157.1	166.8
净强度	584.1	693.4	664.7	542.2	543.1	517.5
标准值	719.1	810.9	816.9	687.9	730.7	723.0
2% 空白值	103.7	146.9	165.4	147.6	170.3	178.4
净强度	615.4	664.0	651.5	540.3	560.4	544.6
标准值	724.8	772.4	766.7	658.1	689.8	676.7
2.5% 空白值	103.0	143.5	161.6	142.3	159.6	169.0
净强度	621.8	628.9	605.1	515.8	530.2	507.7

表2 盐酸酸度与硼氢化钾浓度的选择交叉实验结果

KBH ₄ 浓度 (含 0.5%NaOH)		盐酸酸度					
		2%	5%	10%	15%	20%	25%
1%	标准值	800.8	842.3	780.7	767.2	778.6	790.5
	空白值	87.6	91.1	109.7	92.7	97.6	103.2
	净强度	713.2	751.2	671.0	674.5	681.0	687.3
1.5%	标准值	932.3	1103.8	1064.7	1048.2	1053.0	1074.6
	空白值	103.6	116.6	143.6	118.7	121.8	137.7
	净强度	828.7	987.2	921.1	929.5	931.2	936.9
2%	标准值	956.8	1070.2	1055.7	1046.9	1051.2	1073.3
	空白值	106.7	117.3	153.7	127.8	129.6	139.4
	净强度	850.1	952.9	902.0	919.1	921.6	933.9
2.5%	标准值	960.0	1021.7	1015.5	1015.7	1023.0	1036.2
	空白值	107.0	119.8	159.1	135.6	141.3	153.3
	净强度	853.0	901.9	856.4	880.7	881.7	882.9

由表1、表2实验结果可知：盐酸酸度在5%时，KBH₄各个浓度对应的标准溶液的净荧光强度值都是最大值，但在KBH₄浓度为1.5%时，标准溶液的净荧光强度值是最高值。本实验选取样品溶液盐酸酸度为5%、还原剂 KBH₄溶液浓度为 1.5%（含0.5% NaOH）。

2.4.2 氩气载气流量与辅气流量的选择实验

配制砷标准溶液 2.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和空白溶液，按照样品预处理步骤消解，用 5.0%盐酸溶液定容，还原剂硼氢化钾溶液浓度为1.5%（含0.5% NaOH）。仪器条件为负高压270V、灯电流60mA，泵速100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。改变载气流量和辅气流量做交叉实验，结果见表3。由表3实验结果可知：随着载气流量的增大，标准溶液的净荧光强度值逐渐减小，随着辅气流量的增大，标准溶液的净荧光强度值先增大后减小。载气流量为300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅气流量为800~900 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，标准溶液的净荧光强度达到最大值，但是峰形波动大，不稳定；载气流量为400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅气流量为800~900 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，标准溶液的峰形稳定。

表3 载气流量与辅气流量的选择交叉实验结果

载气流量 mL/min		辅气流量mL/min						
		500	600	700	800	900	1000	1100
300	标准值	318.2	339.6	345.9	348.8	348.1	344.9	344.2
	空白值	82.8	85.2	91.6	89.1	89.5	88.9	88.0
	净强度	235.4	254.4	254.3	259.7	258.6	256.0	256.2
400	标准值	327.6	343.1	344.2	342.6	343.0	338.9	337.1
	空白值	90.8	91.0	91.2	88.4	88.5	87.5	87.8
	净强度	236.8	252.1	253.0	254.2	254.5	251.4	249.3
500	标准值	332.9	339.5	336.8	337.9	328.0	326.8	324.6
	空白值	86.9	90.5	87.0	87.1	87.3	87.2	86.8
	净强度	246.0	249.0	249.8	250.8	240.7	239.6	237.8
600	标准值	332.0	330.4	330.2	323.5	317.5	308.6	301.5
	空白值	85.9	86.0	85.0	84.3	83.5	82.7	80.4
	净强度	246.1	244.4	245.2	239.2	234.0	225.9	221.1

改变条件，配制砷标准溶液5.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和空白溶液，按照样品预处理步骤消解，用5.0%

盐酸溶液定容, 还原剂硼氢化钾溶液浓度为1.5% (含0.5% NaOH)。仪器条件为负高压280V、灯电流60mA, 泵速100r·min⁻¹。改变载气流量和辅气流量做交叉实验, 结果见表4。

由表4实验结果可知: 随着载气流量的增大, 标准溶液净荧光强度值逐渐减小; 随着辅气流量的增大, 标准溶液净荧光强度值增大后趋于稳定。载气流量为300 mL·min⁻¹, 辅气流量为900-1100 mL·min⁻¹时, 标准溶液的净荧光强度值达到最大值, 但是峰形波动大, 不稳定; 载气流量为400mL·min⁻¹, 辅气流量为 900-1100 mL·min⁻¹ 时, 标准溶液的峰形稳定。

通过以上分析, 本实验选取载气流量为 400mL·min⁻¹, 辅气流量为 900 mL·min⁻¹。

表4 载气流量与辅气流量的选择交叉实验结果

载气流量 mL/min		辅气流量mL/min						
		500	600	700	800	900	1000	1100
300	标准值	1007.1	1096.2	1173.7	1223.4	1235.4	1235.1	1233.0
	空白值	103.6	106.0	110.4	114.1	114.9	113.2	112.9
	净强度	903.5	990.2	1063.3	1109.3	1120.5	1121.9	1120.1
400	标准值	1022.7	1084.4	1136.2	1165.2	1186.6	1183.5	1182.6
	空白值	104.3	110.3	112.7	113.4	114.1	112.2	111.5
	净强度	918.4	974.1	1023.5	1051.8	1072.5	1071.3	1071.1
500	标准值	991.9	1038.6	1070.1	1089.1	1093.3	1108.5	1104.9
	空白值	103.2	109.7	109.1	109.4	108.6	109.4	107.4
	净强度	888.7	928.9	961.0	979.7	984.7	999.1	997.5
600	标准值	945.4	968.8	990.8	995.1	1011.9	1004.6	979.9
	空白值	101.2	102.3	104.3	105.0	104.3	104.5	103.0
	净强度	844.2	866.5	886.5	890.1	907.6	900.1	876.9

2.4.3 泵速的选择实验

配制砷标准溶液5.00μg·L⁻¹ 和空白溶液, 按照样品预处理步骤消解, 用 5.0%盐酸溶液定容, 还原剂硼氢化钾溶液浓度为1.5% (含0.5% NaOH)。仪器条件为负高压280V、灯电流60mA, 载气流量400m·min⁻¹, 辅气流量900mL·min⁻¹, 改变泵速做实验, 结果见表5。

表5 泵速的选择实验结果

仪器条件	泵速 r/min					
	70	80	90	100	110	120
标准值	839.9	958.3	1073.4	1173.8	1271.9	1370.2
空白值	97.1	102.3	110.1	118.5	128.0	133.9
净强度	742.8	856.0	963.3	1055.3	1143.9	1236.3

泵速是进样蠕动泵的转速, 调整蠕动泵实际是调整进样量的大小, 由表 5 实验结果可知: 随着泵速的增大, 标准溶液净荧光强度值逐渐增大, 本实验选取泵速为 100 r·min⁻¹。

2.4.4 砷灯灯电流与光电倍增管负高压的选择实验

配制砷标准溶液 5.00 μg·L⁻¹ 和空白溶液, 按照样品预处理步骤消解, 用 5.0%盐酸溶液定容, 还原剂硼氢化钾溶液浓度为 1.5% (含0.5% NaOH)。载气流量400 mL·min⁻¹, 辅气流量 900 mL·min⁻¹, 泵速100 r·min⁻¹, 改变砷灯灯电流和光电倍增管负高压做交叉实验, 结果见表6。

表 6 砷灯电流与光电倍增管负高压的选择实验结果

灯电流 mA		负高压				
		260	270	280	290	300
50	标准值	474.4	618.8	857.7	1080.1	1448.6
	空白值	48.5	60.6	84.7	107.2	140.2
	净强度	425.9	558.2	773.0	972.9	1308.4
60	标准值	666.4	849.9	1177.8	1490.9	2007.5
	空白值	65.1	84.4	119.7	150.3	200.2
	净强度	601.3	765.5	1058.1	1340.6	1807.3
70	标准值	863.0	1104.0	1536.3	1926.8	2598.2
	空白值	88.1	115.1	162.3	196.7	273.5
	净强度	774.9	988.9	1374.0	1730.1	2324.7

随着灯电流和光电倍增管负高压的增大,标准溶液的净荧光强度值也随之增大,但负高压越大,灯电流越大,荧光强度信号波动性也加大,仪器的稳定性降低。在实际测定的过程中,可根据样品中被检测元素的含量适当地降低灯电流与光电倍增管负高压,降低仪器的灵敏度,延长仪器的使用寿命。本实验选取砷灯灯电流为60mA,光电倍增管负高压为280 V。

2.5 干扰及其消除方法

在盐酸酸度大于 $2.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 情况下,硫脲或硫脲+抗坏血酸溶液可以将五价As还原至三价状态,同时可以消除Cu、Ni等元素的干扰。

在砷浓度为 $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入还原剂后,下列元素浓度不干扰测定: K $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Na $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Co $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

其他可形成氢化物的元素有: Sn $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Se $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Te $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Sb $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Bi $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及Hg $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 不干扰测定。大量Sb产生气相干扰,可将氢化物通过高锰酸钾溶液吸收消除干扰。对于特殊样品还可以采用蒸馏、萃取等分离手段达到消除干扰的目的。

2.6 精密度和检出限

根据以上选择实验结果,确定仪器测试条件见表7,配制砷标准溶液 $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和空白溶液,按照样品预处理步骤消解定容后,在强度方式测试模式界面下,按照表 7 的条件设置仪器参数,仪器将自动对空白溶液和标准溶液各进行11次、每次积分时间为5s的测试,结果见表8。

表 7 仪器测试条件

灯电流 mA	光电倍增 管负高压 V	泵速 r/min	载气流量 mL/min	辅气流量 mL/min	盐酸酸度 %	硼氢化钾浓度% (含 0.5%NaOH)
60	280	100	400	900	5	1.5

表 8 精密度和检出限

测定结果	空白溶液荧光强度值	1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液 荧光强度值
11 次平均值	120.1	360.3
标准偏差	0.24	—
相对标准偏差	—	0.14%
检出限 DL		0.0037 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

2.7 标准溶液与样品测定

2.7.1 标准溶液与标准样品的测定

按照操作步骤,测定砷校准曲线、砷标准溶液1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和5.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷标准样品59.3 \pm 4.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测定结果见图1与表9、表10。

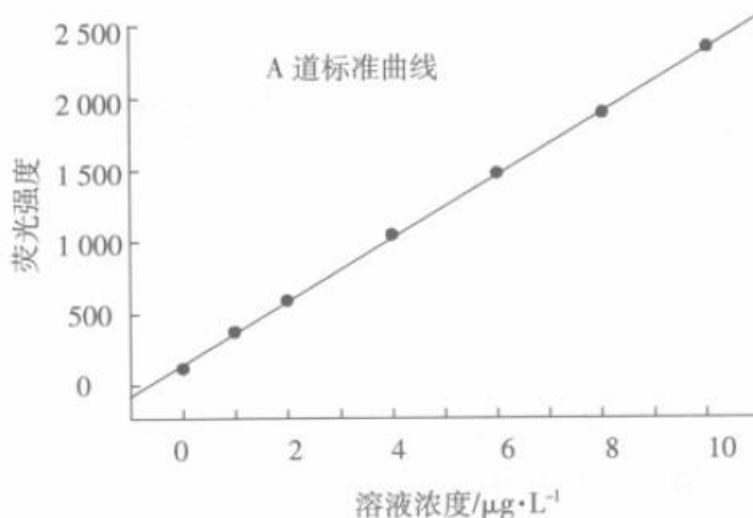


图 1 砷校准曲线

表9 砷标准系列

标准 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	荧光强度	A道标准拟合公式
0.00	121.7	Y=219.9845X+140.0138 R=0.9998915
1.00	367.1	
2.00	581.0	
4.00	1034.8	
6.00	1471.1	
8.00	1888.6	
10.00	2335.3	

表 10 标准溶液和标准样品测定结果

测定结果	标准溶液 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		标准样品 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
	1.00	5.00	59.3 \pm 4.2
11 次测定平均值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.02	4.97	60.3
相对标准偏差%	1.4	0.45	1.5
相对误差%	2.0	-0.6	1.7

2.7.2 实际样品测定

取水样 10.00 mL, 按照样品预处理步骤消解, 定容至 25.0 mL, 测定结果见表 11。

表11 实际样品测定结果

样品编号	测定值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准 偏差%	加标量 ng/10mL	测定值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 %
1	7.51	7.40	2.0	100	16.67	92.7
	7.26					
	7.29					
	7.55					
2	3.52	3.55	2.4	50	8.28	94.6
	3.67					
	3.54					
	3.47					
3	9.88	9.84	1.2	100	19.76	99.2
	9.68					
	9.97					
	9.82					

3 结论

通过本文的实验, 实测得水中砷的最低检出限为 $0.0037\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定砷标准溶液 $1.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及砷标准样品的相对标准偏差依次为 1.4%、0.45%、1.5%; 测定实际样品相对标准偏差1.2%~2.4%, 加标回收率91.4%~99.2%, 表明本方法具有良好的检出限、精密度和回收率。

采用连续流动-氢化物发生-原子荧光法测定水中砷具有如下特点: 该进样方式样品间无干扰, 避免了交叉污染; 氢化反应平稳, 荧光强度值稳定, 提高了仪器的灵敏度与稳定性; 无需气液分离装置, 废液自动排出, 减小记忆效应; 相对于其他进样方式而言, 连续流动进样的液相干扰相对减轻。该方法具有灵敏度高、精密度好、操作简单快速等优点, 适宜于测定环境水样中的砷含量。

参考文献:

- [1] 国家环境保护部, 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌, 等. 水和废水监测分析方法指南(下册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [3] 北京金索坤技术开发有限公司. 原子荧光分析仪讲义[G].

本文选自《农业环境与发展》2009年第4期