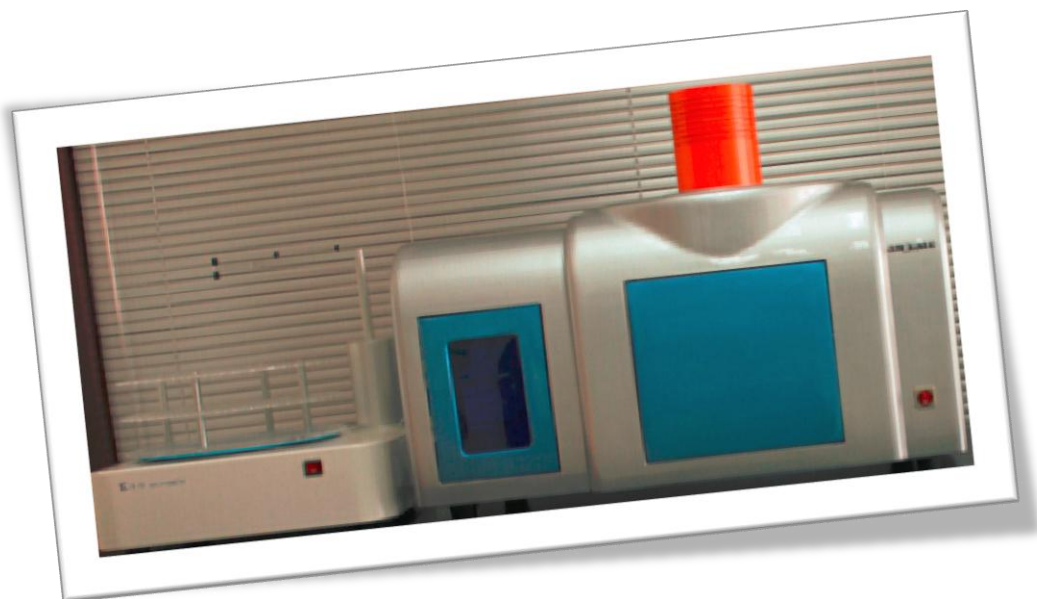


北京金索坤 SK-盛析产品相关介绍



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>

2015 年 1 月

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。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。

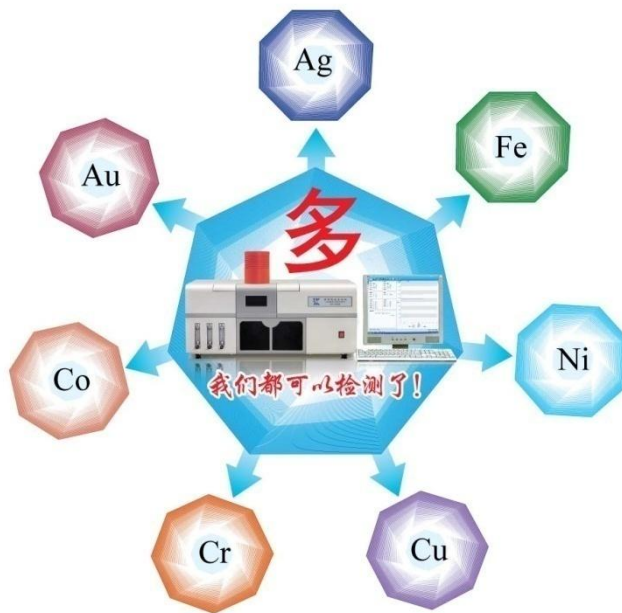
公司不仅是原子荧光光谱仪技术的发源地，也是当今原子荧光光谱仪技术的领跑者。在未来的研发、创新道路上，北京金索坤的全体成员将不遗余力的为了发展具有中国自主知识产权的原子荧光光谱仪技术而探索乾坤！

金索坤荣誉



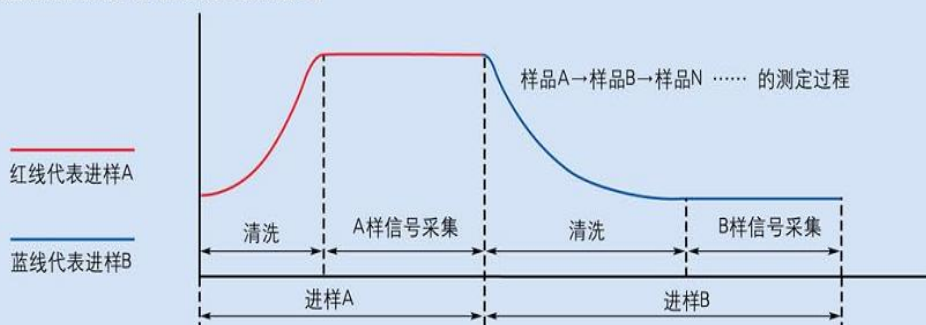
二、金索坤产品四大特点：多 快 好 省

- **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。

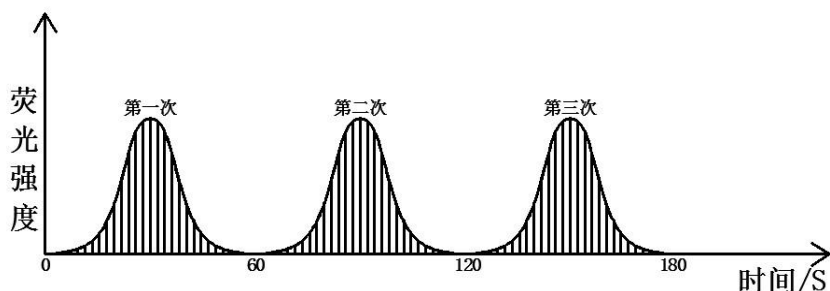
氢化法：通过氢化物发生（或蒸汽发生）的方式将含被测元素的气态组分传输至原子化器并在氩氢火焰中原子化后进行检测的方法，简称为氢化法。（该法测试的元素种类虽少但灵敏度高，干扰少，具有很好的专属性。）

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—空白, 样品—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)

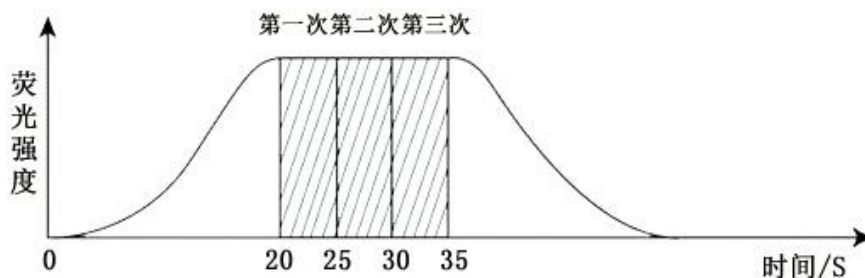
- 2) **连续流动进样方式:** 被测样品溶液直接进入氢化物发生器的方式称为连续流动进样方式。此种进样方式克服了传统进样方式测试速度缓慢和测试稳定性较差的缺点。

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—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-盛析全自动连续流动双道原子荧光光谱仪

SK-盛析改变了传统的方整式上下结构机箱，改为现代流线体的整体模具机箱，在外观上更具视觉冲击感：

- 1、在气路方面将载气、辅气已调节固定模式，打开软件界面即可使用。
- 2、原子化器采用旋流双层屏蔽式。
- 3、气流传输由直线传输改为集扩式传输。

一、应用领域

教学研究、卫生防疫、医疗临床检验、药品检验、食品卫生检验、城市给排水检验、农产品检验、饮料检验、环保监测、化妆品检验、冶金样品检验、地质普查检测等。

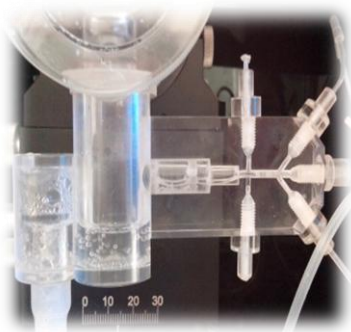
二、系统特点

1、进样系统

采用了最新的特制大滚轮单泵双通路进样技术，既可实现传统进样方式，又可实现具有金索坤发明专利技术的**连续流动进样方式**。使得管路路径短，记忆效应小；连接简单，操作方便，便于维护。



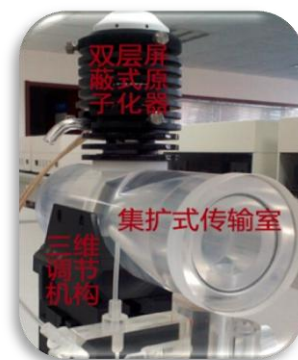
2、氢化物发生系统



氢化物发生系统采用具有金索坤专利技术的**B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，既简化了管路，又减少了故障点，使得进样、反应、废液排除达到高度平衡。利用旋流、重力、喉结原理的气液分离技术使得气液分离彻底，为整机高重复性指标的获得奠定了基础。

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。

8、软件系统

- 单道、单道增强、双道同时检测功能。
- 单点、两点、多点建立标准曲线功能；单点校正标准曲线功能。
- 小背景扣除技术。
- 自动在线稀释高浓度样品功能。
- 双道独立曲线校正。
- 可灵活编辑的软件测试数据界面，式样编号、换算系数、称样重量等均可以

在测试前或测试后自由编辑，自动换算。

- 采用峰高积分方式，实时观测整个测试过程，调整原子化器三维参数。
- 具有传统进样方式及连续流动进样方式等全面的进样方式控制。
- 旋转式智能自动进样器。
- 友好的软件界面，强大的软件功能，可实现多种曲线方法及测试方法，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）。
- 数据自动保存，Word、Pdf、Excel 等多种输出报表格式。
- 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，便于数据备份与恢复。
- 形态分析模块控制：SK 系列原子荧光光谱仪所有型号的形态分析功能扩展。
- 强大的系统帮助功能。

三、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)	<0.5%			
线性范围	大于三个数量级			
道间干扰	0			

四、工作环境

温度：15℃-45℃

湿度：≤85%

供电电压：(220±22) V 频率：(50±1) Hz

主机尺寸：长 780mm×宽 420mm×高 580mm（含烟囱） 重量：50Kg

自动进样器尺寸：长 440mm×宽 360mm×高 415mm 重量：10Kg

五、SK-盛析配置清单

1、标准配置

序号	名称	数量	序号	名称	数量
1	原子荧光光谱仪主机	1	12	专用进样针	3
2	高强度空心阴极灯（任选两支）	2	13	气路转接头	1
3	氢化法屏蔽式原子化器	1	14	专用电源线	2
4	集扩式气体传输室	1	15	专用通信电缆（9针）	2
5	多功能反应模块	1	16	使用说明书	1
6	废液管	1	17	仪器出厂检测报告	1
7	Φ8 气路接管（氩气管透明白）	4m	18	仪器合格证	1
8	自动进样器	1	19	仪器罩	1
9	专用试管架	1	20	工具包	1
10	专用试管（15ml管 144个，20ml管 8个）	152	21	专用测试软件	1
11	进样泵管 10cm、进样管 160cm、小号进样管线卡 2个	1套	22		

2、选配件

名称	数量	价格	备注
计算机	1台	市场价	建议在当地购买，我公司可代购。
打印机	1台	市场价	
氩气及钢瓶	1套	市场价	运输受限，请在当地购买。

五、SK-盛析软件功能介绍

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。

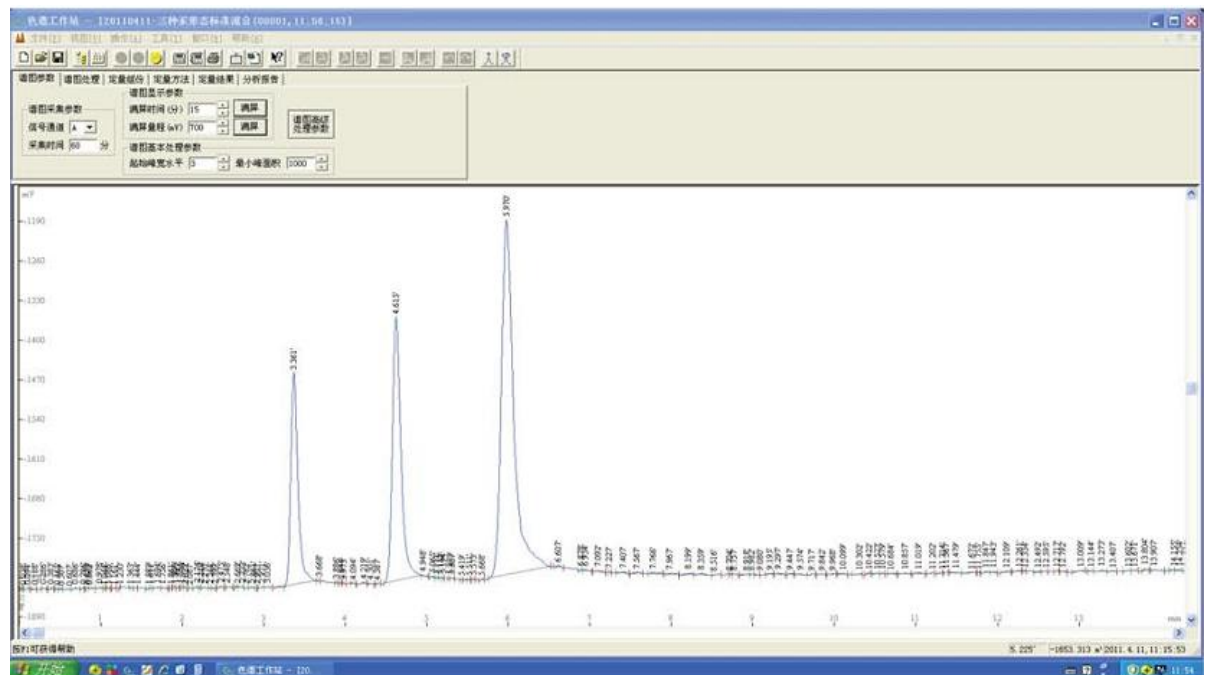
换算系数：在测试前可输入样品称样信息及自动稀释参数，测试后可修改换算系数，结果自动转换。

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、氢化物发生法推荐典型元素分析条件

1、As 的推荐分析条件

基本物理参数：

(1) As的原子荧光光谱：

As的原子荧光光谱

波长 (nm)	193.75	197.26	228.81	234.98	238.12
能级 (eV)	0—6.398	0—6.285	1.353—6.770	1.313—6.588	1.353—6.557
波长 (nm)	243.72	245.65	249.29	286.04	289.87
能级 (eV)	1.313—6.398	1.353—6.398	1.313—6.285	2.255—6.588	2.312—6.588

193.75, 197.26 (nm) 为共振荧光。

238.12, 245.65, 243.72, 249.29 (nm) 属于直跃线荧光。

228.81 (nm) 属于热助直跃线荧光。

234.98 (nm) 处有最强荧光强度。

(2) 氢化物的物理性质：

As 的氢化物的物理性质

氢化物	熔点 (°C)	沸点 (°C)
AsH ₃	-116.9	-62.5

标准储备液的配制：

称取 1.3200g 三氧化二砷 (As₂O₃) 溶解于 25mL20%KOH (w/v) 溶液中，用 20% H₂SO₄ (v/v) 稀释至 1000mL，摇匀，此溶液 As 浓度为 1000μg/mL。

标准系列配制：

吸取 1.00mL 浓度为 1000μg/mL 的标准储备液移入 1000mL 容量瓶中，用 5% HCl(v/v)稀释至 1000mL，摇匀，此溶液 As 浓度为 1.00μg/mL。再吸取 1.00μg/mLAs 标准溶液 10.00mL 与 100mL 容量瓶中，用 5% HCl (v/v) 稀释至 100mL，摇匀，此溶液 As 浓度为 100ng/mL。用此溶液配制下表的标准系列：

As 的标准系列的配制

标准号	加入 100ng/mL 标准体积 (mL)	加入 HCl 体积 (mL)	加入混合液 体积 (mL)	最终体积 (mL)	标准浓度 ng/mL
1	0.00	5.00	20	100	0.00
2	1.00	5.00	20	100	1.00
3	3.00	5.00	20	100	3.00
4	5.00	5.00	20	100	5.00
5	10.00	5.00	20	100	10.00

注意：混合液为 5% 硫脲+5% 抗坏血酸溶液。

还原剂的配制：

称取 1.0gKOH 溶于 200mL 蒸馏水中，溶解后加入 4.0gKBH₄ 继续溶解，若有沉淀过滤后使用。（0.5% 氢氧化钾水溶液中配制 2% 的硼氢化钾）

仪器测定条件：

光源：空芯阴极灯，灯电流 60~80mA

负高压：-220~-260 V，-300~-500V （不同型号负高压在不同范围）

主气流量：为定值，600mL/min 左右

辅气流量：750~850mL/min

泵速：100 转/min

检出限（参考值）：< 0.01ng/mL

稳定性：RSD < 1% （用 10.00ng/mLAs 标准溶液检测）

注意事项：

- (1) 要保证标准溶液中硫脲含 1%，抗坏血酸含 1%，盐酸 5% 的介质。
- (2) 样品前处理后，在测试前要保证和标准相同的介质。
- (3) 所使用的试剂均要用优级纯，特别是盐酸，够买不同的生产厂家要做空白试验，有的厂家生产的盐酸含砷特别高。
- (4) 玻璃器皿在使用前要用 10% 的硝酸进行不小于 4 小时的浸泡处理。
- (5) 配置标准溶液的容量瓶必须长期固定不变，不能任意变动。

干扰及其消除方法：

(1) 在 $\text{HCl} > 2.4\text{mol/L}$ 情况下，硫脲或硫脲+抗坏血酸溶液可以将As(V)还原至三价状态，同时可以消除Cu、Ni等元素的干扰。

(2) 浓度 $1\mu\text{g/L}$ As加入还原剂后，下列元素浓度不干扰测定：K 500mg/L, Na 500mg/L, Ca 500mg/L, Mg 1000mg/L, Zn 200mg/L, Cd 50mg/L, Co 50mg/L, Ni 20mg/L, Cu 150mg/L。

(3) 其它可形成氢化物元素的有，Sn 12mg/L, Se 25mg/L, Te 25mg/L, Pb 50mg/L, Sb 6mg/L, Bi 4mg/L, 及 Hg 0.8mg/L 不干扰测定。

2、 Hg 的推荐分析条件

基本物理参数：

(1) 汞的原子荧光光谱

汞的原子荧光光谱都采用253.65(nm)共振荧光；汞的另一共振线为184.9(nm)，由于大气对此波长吸收较大，因而一般的仪器不能应用。

(2) 汞的物理性质

金属汞在常温下是液态，其沸点为 365.58°C ，冰点为 -38.87°C ，在常温下汞蒸气中的汞是呈原子状态存在，即使在零度以下，汞仍然能够蒸发。因为汞即使在低温下也有相当高的原子蒸气压，故汞极易原子化。 Hg^{2+} 在酸性溶液中极易被 KBH_4 或 SnCl_2 等还原剂还原成汞蒸气；以及汞的化合物也能在加热条件下分解释放出汞蒸气，从而使之可以方便地从样品基质中分离出来。

标准储备液的配制：

称取 0.1080g 氧化汞 (HgO) 溶解于 20mL1:1 $\text{HCl}(\text{v/v})$ 溶液中，加入 10.00mL HNO_3 ，1.0g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶解，移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，此溶液 Hg 浓度为 $100\mu\text{g/mL}$ 。

标准系列配制：

吸取 1.00mL 浓度为 $100\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液移入 1000mL 容量瓶中，加入 10mL0.5%重铬酸钾溶液，用 5% $\text{HNO}_3(\text{v/v})$ 稀释至 1000mL，摇匀，此溶液 Hg 浓度为 $0.1\mu\text{g/mL}$ 。吸取 10.00mL 浓度为 $0.1\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液移入 100mL 容量

瓶中，加入 10mL0.5%重铬酸钾溶液，用 5% HNO₃(v/v)稀释至 100mL，摇匀，此溶液 Hg 浓度为 10.0ng/mL。用此溶液配制下表的标准系列：

Hg 的标准系列的配制

标准号	加入 10.0ng/mL 标准体积 (mL)	加入硝酸体积 (mL)	加入 0.5%重铬酸 钾溶液体积 (mL)	最终体积 (mL)	标准浓度 ng/mL
1	0.00	5.00	10.00	100	0.00
2	1.00	5.00	10.00	100	0.10
3	3.00	5.00	10.00	100	0.30
4	5.00	5.00	10.00	100	0.50
5	10.00	5.00	10.00	100	1.00

还原剂的配制：

称取 1.0gKOH 溶于 200mL 蒸馏水中，溶解后加入 1.0gKBH₄ 继续溶解，若有沉淀过滤后使用。（0.5%氢氧化钾水溶液中配 0.5%的硼氢化钾）

仪器测定条件：

光源：空芯阴极灯，灯电流 20~30mA

负高压：-240~-290 V，-300~-550V （不同型号负高压在不同范围）

主气流量：为定值，600mL/min 左右

辅气流量：750~850mL/min

泵速：100 转/min

检出限（参考值）：< 0.001ng/mL

稳定性：RSD < 1% （用 1.00ng/mLHg 标准溶液检测）

注意事项：

- （1）要保证标准溶液中含重铬酸钾 0.05%，硝酸 5%的介质。
- （2）样品前处理后，在测试前要保证和标准相同的介质。
- （3）一般分析纯盐酸、硝酸中存有较高含量汞，特别是盐酸中。建议采用优级纯硝酸，但仍需在使用前应注意检查空白。
- （4）注意容器的污染问题，使用前应认真用10% HNO₃浸泡及清洗。

(5) 文献中所使用的硼氢化钾浓度过高，建议采用本说明的条件，可以得到更高的灵敏度和稳定性，且各种干扰可大大降低。

(6) KBH_4 溶液最好现用现配，如果放置时间稍长，其还原能力下降，从而导致灵敏度下降。

(7) 在气温较高时 ($\geq 30^\circ\text{C}$)，信号不稳定，因此在夏季测定时，宜在有空调的实验室内进行。

干扰及消除方法：

(1) Fe、Al、Mg、Ca、K、Na、Cu、Pb、Li、Rb、Cs、Mn、W、Mo、V、Sr、Ti、Sn、Ba、Ti、Cd、Co、Ni、Cr、Ge、Ga、In不干扰测定。

(2) 可形成氢化物元素As、Sb、Bi不大于 $500\mu\text{g/mL}$ 一般不干扰测定。

(3) $\text{Au} < 5\mu\text{g/mL}$ ， $\text{Ag} < 25\mu\text{g/mL}$ 不干扰测定。

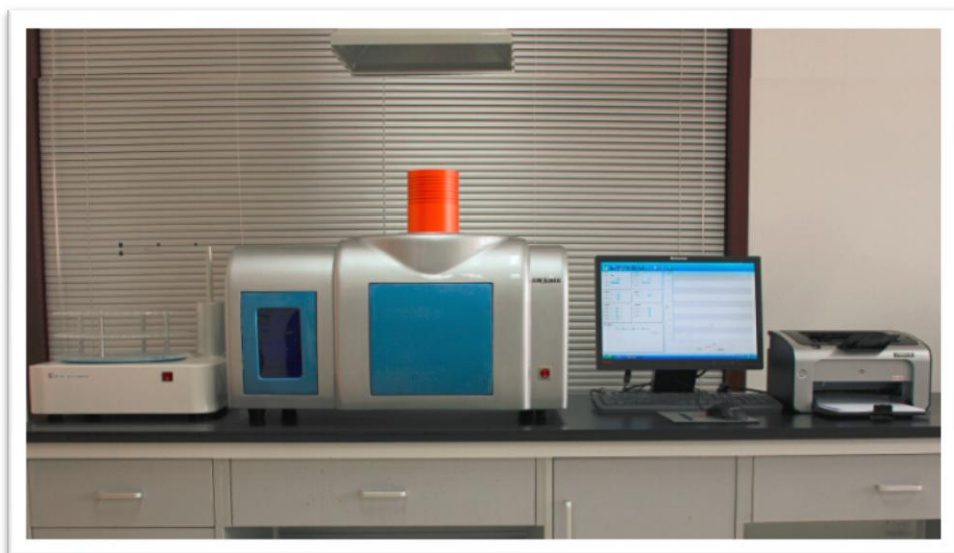
(4) Au、Ag、Pt 和 Pd 等元素有干扰时，可以加入硫脲消除贵金属干扰，降低 KBH_4 浓度或加入铁盐也可减轻上述元素干扰。

七、仪器安装环境

一、实验室需有排风设备和良好的供电系统:

1. 从操作人员的健康和仪器正常使用方面考虑，要求有排风设备，安装位置见下图。
2. 排风量不宜过大，以免影响仪器的稳定性，而且不得与其它设备共用一个排风通道。
3. 安装仪器的房间最好保持在 15—45℃温度范围内，湿度不超过 85%。在南方或湿度、温度较高的地区，建议安装去湿设备和空调。
4. 在电力供应不稳定地区或周围有其他高耗电设备的实验室，应为仪器至少配备 1KVA 以上的交流稳压电源，其输出端应配有一个多用插座盒。
5. 实验室供电需有良好的接地。

二、仪器应放置在稳定的实验台上，避免阳光直射，并避免正对房间内的窗户，否则将影响仪器测定的准确度及精密度。实验台表面应具有防酸、碱，建议工作台尺寸见下图，注意：工作台后部距离墙壁或其他设备应具有至少 50 厘米的空隙，以利于仪器的联接和维修。



注：仪器台至少长 240cm×宽 80cm，排风设备离台面 80cm,台面离地面 75cm

八、售后服务承诺书

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。

用户培训计划

1、培训目标

培训工程师为用户进行关于使用、维修、保养等方面的集中现场培训，使用户可以独立操作使用仪器。

2、培训对象

仪器设备使用者

3、培训方式

采用现场集中培训的方式，培训包括技术理论的讲解和现场操作。

4、培训课程安排

时间安排		培训题目	培训内容
第一天	第一讲	原子荧光光谱仪的原理、部件功能及安装	1. 原子荧光原理及原子荧光光谱仪的工作原理介绍 2. 基本部件功能识别、安装及操作注意事项
	第二讲	设备及分析软件的使用及功能介绍	1. 具体操作及操作中的注意事项 2. 软件安装、功能键讲解及具体应用
	第三讲	原子荧光光谱仪实际操作及标准曲线的建立	上机进行实际操作
第二天	第四讲	影响分析结果的因素及分析方法	影响仪器测定的因素及分析方法指导
	第五讲	仪器的保养与简单维修	仪器的保养与简单故障分析与排除，简单维修保养
	第六讲	培训内容总结、巩固	对所学能容进行总结，进一步熟悉原子荧光光谱仪仪器的安装、使用

注：培训时间会根据仪器型号和检测元素的不同而进行相应调整。

九、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概 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 4 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。



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。



十、用户相关参考文章

- 1、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)
- 2、连续流动-氢化物发生-原子荧光测定水中总汞
(樊智虹 大同市环境监测站)
- 3、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)
- 4、氢化物原子荧光光度法测定稻谷中的无机砷
(李梅¹, 柳长吉¹, 杨冬梅², 张继明³ 盘锦市粮油检验监测站, 辽宁 盘锦 124010 大连市粮油检测站, 辽宁大连 116031 鞍山市粮油质量卫生检测站, 辽宁 鞍山 114002)
- 5、氢化物发生-原子荧光光谱同时测定中药材中砷和汞
(曾晓丹^② 柳彩云^① 宋影 姜城^③ 吉林化工学院分析测试中心 吉林省吉林市承德街 45 号 132022 中国检验检疫科学研究院综合检测中心 北京市 100123 中国石油吉林石化公司电石厂 吉林省吉林市 132022)
- 6、饲料中总砷的测定-原子荧光光谱法
(陈莉 杨汉卿 李宏 李明涛 农业部饲料质量监督检验测试西安中心)

金索坤理念

发展具有自主知识产权的分析仪器

为原子荧光技术的发展而探索乾坤

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。

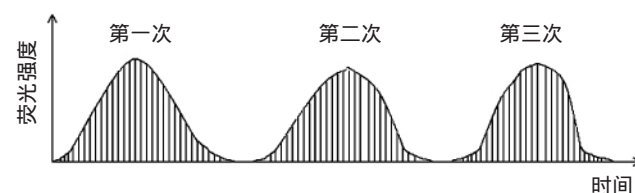


图1 间歇断续流动采样方式图形

(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。

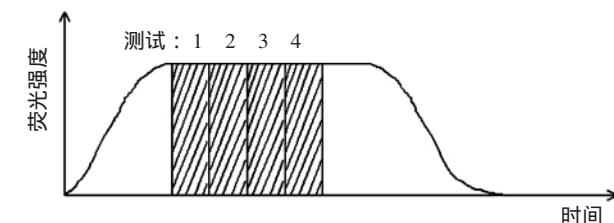


图2 连续流动采样方式图形

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24h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 μg/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 μg/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 μg/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

BKH 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 μg/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 μg/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。

3 结 语

采用连续流动—氢化物发生—原子荧光法测定水中总汞具有以下特点:①该进样方式样品间无干扰,避免了交叉污染;②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;③无需气液分离装置,废液自动排出,减小记忆效应;④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总汞含量。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 樊智虹. 冷原子吸收法测定总汞的方法研究[J]. 山西化工, 1995(增刊):31-34.
- [3] 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.

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 × 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： $\text{K } 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Na } 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Ca } 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Mg } 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Zn } 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Cd } 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Co } 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Ni } 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Cu } 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

其他可形成氢化物的元素有： $\text{Sn } 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Se } 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Te } 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Pb } 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Sb } 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Bi } \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $\text{Hg } 0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 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。

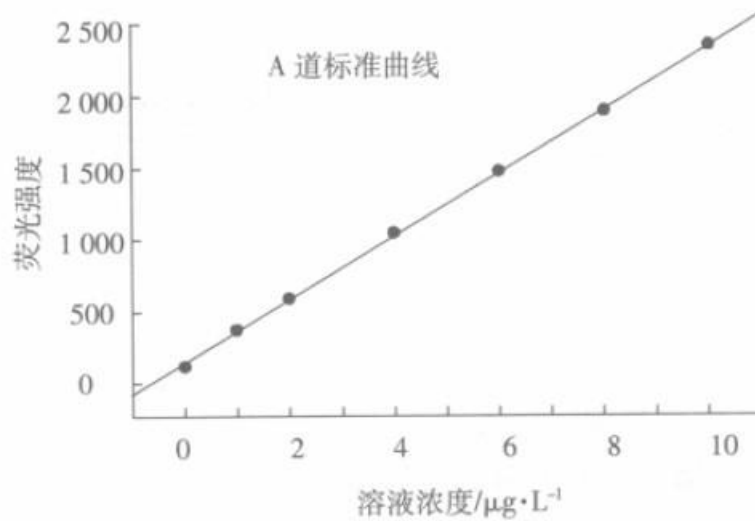


图 1 砷校准曲线

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	
1.00	367.1	
2.00	581.0	
4.00	1034.8	Y=219.9845X+140.0138
6.00	1471.1	R=0.9998915
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

氢化物原子荧光光度法测定稻谷中的无机砷

李梅¹, 柳长吉¹, 杨冬梅², 张继明³

(1.盘锦市粮油检验监测站, 辽宁 盘锦 124010)

(2.大连市粮油检测站, 辽宁大连 116031)

(3.鞍山市粮油质量卫生检测站, 辽宁 鞍山 114002)

摘要: 采用氢化物原子荧光光度法测定稻谷中的无机砷, 操作简单、共存元素干扰少、灵敏度高、重复性好, 可用于稻谷等粮食中无机砷的测定。

关键词: 原子荧光光度法; 稻谷; 无机砷测定

砷是重金属的一种, 它本身无毒, 但它的无机砷即五价砷和三价砷有毒, 它们易在体内积累, 可造成急性或慢性中毒, 砷污染已越来越引起人们的重视。稻谷中的无机砷已列为必检项目。以前测定稻谷中的总砷居多, 但随着人们生活水平的提高, 更多地关心身体健康, 因此测定稻谷中的无机砷更有它实际的意义。本文采用 SK-2003型双道原子荧光分析仪参照GB/T5009.11-2003 无机砷的测定而进行测定, 该方法操作简单、共存元素干扰少、灵敏度高、重复性好, 可用于稻谷等粮食中无机砷的测定。

1 实验部分

1.1 原理

在酸性介质中, 砷和硼氢化钾与酸产生新态的氢反应, 生成砷化氢气体, 以氩气作为载气, 将氢化物导入石英炉原子化器中进行原子化, 砷的热原子蒸气吸收特定波长的激发光后被激活它, 通过能量跃进, 在返回基态时发出荧光, 其荧光强度在一定范围内与砷含量成正比, 与标准系列比较定量。

1.2 主要仪器与试剂

1.2.1 仪器 (1) SK-2003 型双道原子荧光分析仪 (西安索坤技术有限公司); (2) 砷编码空心阴极灯; (3) 恒温水浴震荡器。

1.2.2 试剂 (1) 本实验用水为去离子水; (2) 盐酸溶液 (1+1) 优级纯; (3) 氢氧化钾溶液 (5克每升) 分析纯; (4) 硼氢化钾溶液(20克每升) 分析纯(现配现用); (5) 碘化钾(100克每升)-硫脲混合溶液(50克每升) 分析纯(6) 砷标准溶液 1微克每毫升(国家标准物质研究中心)。

1.3 分析步骤

1.3.1 样品预处理 稻谷先脱壳成糙米, 然后粉碎过80目筛。称取粉碎干样2.50克于50毫升具塞试管中, 加盐酸(1+1)溶液20毫升, 混匀。置于60℃水浴锅振荡18小时使试样充分浸提。取出冷却, 用盐酸(1+1)溶液定容至25毫升, 然后用快速滤纸过滤, 取4毫升滤液于50毫升容量瓶中, 加碘化钾-硫脲混合溶液1毫升, 正辛醇(消泡剂) 8滴, 加水定容。放置10分钟后测定试样中的无机砷。

1.3.2 标准系列的配制 分别准确吸取1微克每毫升三价砷(As^{3+}) 标准溶液 0.00、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00毫升于50毫升容量瓶中, 分别加盐酸(1+1) 溶液20毫升, 碘化钾-硫脲混合溶液1毫升, 正辛醇(消泡剂) 8滴, 用水定容。相当于三价砷(As^{3+}) 的浓度0.0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0纳克每毫升。

1.3.3 测定

(1) 仪器条件: 光电倍增管负高压: 280 伏; 灯电流: 50 毫安; 载气: 50毫升每分钟; 屏蔽气: 1000 毫升每分钟; 读数时间: 5 秒; 延迟时间: 3 秒; 测量方法: 标准曲线法。

(2) 测定: 按以上设定好仪器最佳条件, 输入有关参数, 点燃原子化器炉丝, 稳定 10~20 分钟后开始测量用标准系列零管进样, 确定空白值, 然后转入标准系列测量, 绘制标准曲线。再依次进行未知样品溶液测定, 测定完毕后, 即可将样品溶液的测量结果打印出来。

1.4 结果计算

$$X=(C_1-C_2)F/m \times 1000/1000^2 \quad (1)$$

式中: X-试样中无机砷的含量, 毫克每公斤

C_1 -试样测定液中无机砷的浓度, 纳克每毫升

C_2 -试剂空白浓度, 纳克每毫升

m-试样质量, 克

F-10 毫升 \times 25 毫/4 毫升

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的线性范围

在上述实验条件下, 对砷标准系列溶液进行测定, 以荧光强度为纵坐标, 以砷的浓度为横坐标进行线性回归。得回归方程为: $Y=38.3191X+121.3122$, $r^2=0.9999$, 标准曲线的线性范围 0.0-20.0 纳克每毫升。

2.2 精密度实验

对 5 纳克每毫升砷标准溶液连续 22 次测定, 测定结果 RSD 为 0.80%, 如下表 1:

表 1 精密度实验结果

标样浓度 纳克每毫升	测定值 荧光强度				标准偏差	相对标准偏差 RSD/%
5	441	436	436	433	5	0.80
	436	437	434	435		
	433	433	433	433		
	428	436	432	433		
	432	435	430	426		
	429	439				

2.3 最低检出限

根据仪器设定的测定检出限程序, 连续测定空白溶液 20 次, 用 3 倍空白样品荧光值的标准偏差除以标准曲线斜率即为本方法最低检出限, 结果为 0.082 纳克每毫升。

2.4 回收率

取一份稻谷样品, 加入 1.0 微克每毫升砷标准溶液 0.25 毫升, 同其它样品一起浸提, 定容。做样品的加标回收实验, 回收率在 95~106% 之间。结果见表 2。

表 2 稻谷加标回收实验

被测元素	稻谷浓度 纳克每毫升	加标浓度 微克每毫升	实测浓度 纳克每毫升	回收率 %
As	0.183	1	1.240	106
			1.163	98
			1.133	95

2.5 小结

本文提出了采用氢化物原子荧光光度法测定稻谷中无机砷的最低检出限、线性范围、精密度、回收率等各项指标，均能满足检验分析的要求。实验证明该方法操作简单，共存元素干扰少，灵敏度高，重复性好，可用于稻谷等粮食中无机砷的测定。

参考文献：

- [1] 食品卫生检验方法. 理化部分 (一), 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] 原子荧光分析方法手册. 西安索坤技术有限公司

本文选自《粮食科技与经济》2008年第1期

氢化物发生-原子荧光光谱同时测定中药材中砷和汞

曾晓丹^② 柳彩云^a 宋影 姜城^b

(吉林化工学院分析测试中心 吉林省吉林市承德街 45号 132022)

a(中国检验检疫科学研究院综合检测中心 北京市 100123)

b(中国石油吉林石化公司电石厂 吉林省吉林市 132022)

摘要: 用氢化物发生原子荧光光谱法同时测定中药材五味子、红景天以及蕨麻中砷和汞。确定了仪器的最佳工作条件,考察了酸度、还原剂、预还原剂的影响以及共存元素的干扰情况。在选定的测定条件,砷的检出限为 0.00029 $\mu\text{g}/\text{mL}$,汞的检出限为 0.073 ng/mL ,砷的回收率在91.58% -108.78%之间, Hg的回收率在 95.00%-107.44%之间。此方法快速、简便、准确且灵敏度高,结果令人满意。

关键词: 氢化物发生; 原子荧光光谱法; 中药材; 砷; 汞

Simultaneous Determination of Mercury and Arsenic in Chinese Traditional Medicine by HG-AFS

ZENG Xiao D an LIU CaiYun^a SONG Ying JIANG Cheng^b

(Center of Analysis and Measurement, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin, Jilin 132022, P. R. China)

a (Comprehensive Inspection Center, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, P. R. China)

b (Petro China Jilin Petro Chemical company Calcium Cartie Factory, Jilin, Jilin 132022, P. R. China)

Abstract: The contents of arsenic and mercury in Chinese traditional medicine fructus schisandra, silverweed cinquefoil root and gold theragran were determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry simultaneously. The optimal conditions were established, and the influence factors such as acidity, concentration of reducer and prereducer, and the interference of coexisting elements were discussed. Under the optimal conditions, the detection limits for arsenic and mercury are 0.00029 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 0.073 ng/mL respectively. The recovery are between 91.58% and 108.78% for As, and 95.00%-107.44% for Hg. This method is rapid, convenient, accurate, and sensitive. The results are satisfied.

Key words: Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry; Chinese Traditional Medicine; Arsenic; Mercury

1 引言

砷和汞是蓄积性很强的有毒有害元素,中药材中砷汞含量的检测已成为中药药理学、毒理学研究的重要内容之一^[1]。现行的测定食品中砷和汞的标准方法操作繁琐,灵敏度不高^[2]。而原子荧光光谱法因其具有谱线简单、精密度好、检出限低、干扰少、线性范围宽、进样效率和原子化效率高,可多元素同时测定、简单、快速等优点,已广泛应用于各个领域的检测^[3]。本文采用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定中药材五味子(吉林省长白山)、红景天(吉林省集安市)以及蕨麻(甘肃、青海)中砷和汞的含量,具有快速、简便、准确且灵敏度高的特点,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

SK- 2003Z 双通道原子荧光分析仪 (北京金索坤技术开发有限公司); As、Hg 高性能空心阴极灯(北京金索坤技术开发有限公司);

1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As和Hg 标准储备溶液 (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, 用时逐级稀释); HCl(优级纯); NaOH、硫脲、抗坏血酸、重铬酸钾、 KBH_4 等试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

2.2 仪器工作条件

光电倍增管负高压: 300V; Hg 灯电流: 20mA; As 灯电流: 60mA ;载气流量: 600mL/min; 屏蔽气流量: 800mL/min; 测量方法: 校准曲线法; 读数方式: 峰高; 积分时间: 5s; 采样延时: 5s; 载气: 氩气(99.99%)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品的前处理

准确称取3份样品 0.5000g 置于100mL烧杯中, 加入硝酸5mL, 放置过夜, 同时做空白实验。次日在电热板上缓慢加热消解, 并不断的补加硝酸使样品消解完全, 加入一定量的高氯酸 (与硝酸用量比为1: 4), 继续加至溶液成无色或者浅黄色。再加入10mL水, 继续加热赶酸, 蒸至溶液为0.5-1mL冷却至室温备用。

2.3.2 样品溶液的制备

将样品溶液移入50mL 容量瓶中, 加入10mL 5% 硫脲3% 抗坏血酸溶液和5mL HCl, 再用水定容, 摇匀后静置 30min 测其荧光值。

2.3.3 校准曲线的绘制

分别准确吸取0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00 mL 浓度为 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As标准溶液和 0.00, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00mL 浓度为 10.0ng/mL Hg标准溶液于50mL容量瓶中, 然后在系列溶液中分别加入10mL5%硫脲-3%抗坏血酸和 5 mL HCl, 用水定容, 混匀。混合标准溶液中As的浓度为0.00, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Hg浓度为 0.00, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 ng/mL, 放置30min后, 进行荧光强度测定, 绘制校准曲线。

3 结果与讨论

3.1 仪器工作条件的选择

3.1.1 负高压对同时测As、Hg荧光强度的影响在一定范围内负高压越高, 灵敏度越高, 荧光信号越强, 经实验表明负高压260-290V时, 灵敏度高且稳定性好。但当光电管负高压增加时, 信号和噪声同时增加, 考虑到仪器信噪比与灵敏度能满足要求时, 应尽可能采用较低的负高压, 实验选用280V。

3.1.2 灯电流的选择

荧光强度随着灯电流的增大而增大, 但灯电流过高会影响灯电流的寿命, 灯电流过低, 灵敏度也降低。经实验表明砷灯电流为60mA、汞灯电流在20mA时灵敏度和稳定性均符合实验要求。

3.1.3 HCl 浓度的选择

讨论了HCl、 H_2SO_4 和 HNO_3 对荧光强度的影响。结果表明As和Hg在HCl中荧光强度比较稳定且背景值比较低。As的荧光强度随着酸量的增加先增大, 在达到10%以后, 荧光值变化不大。Hg的荧光强度随着酸浓度的增加而缓慢增强, 所受影响不大, 综合考虑选定HCl浓度为10% , 见图 1。

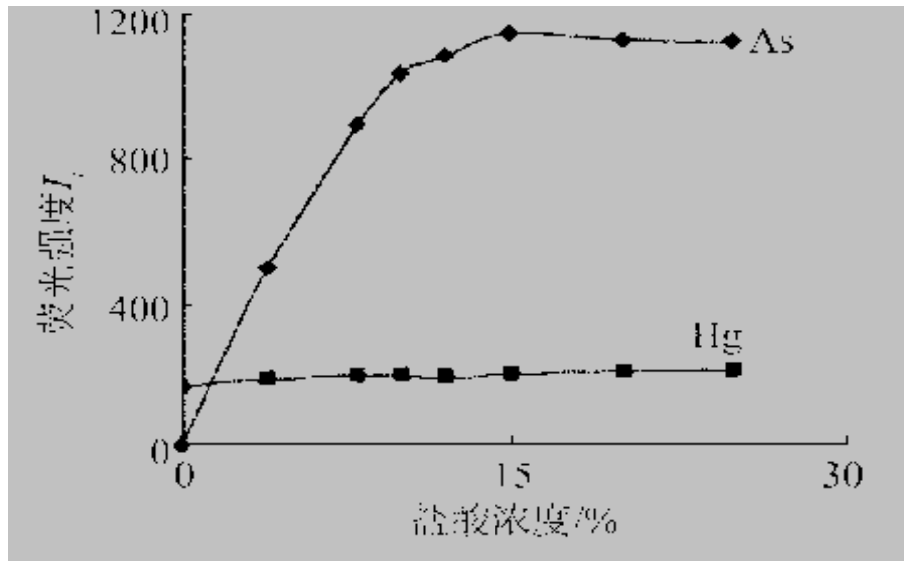


图1 盐酸浓度对同时测定As、Hg荧光强度的影响

3.1.4 KBH_4 浓度的选择

实验表明，随着 KBH_4 浓度的加大，As的荧光强度逐渐增大，当达到2.0%-3.0%时变化缓慢并趋于稳定，见图2。Hg的荧光强度在0.2%左右达到稳定。在2.0%-3.0%之间，As和Hg的荧光强度基本稳定，见图2。因此，本实验采用2.0% 硼氢化钾溶液。

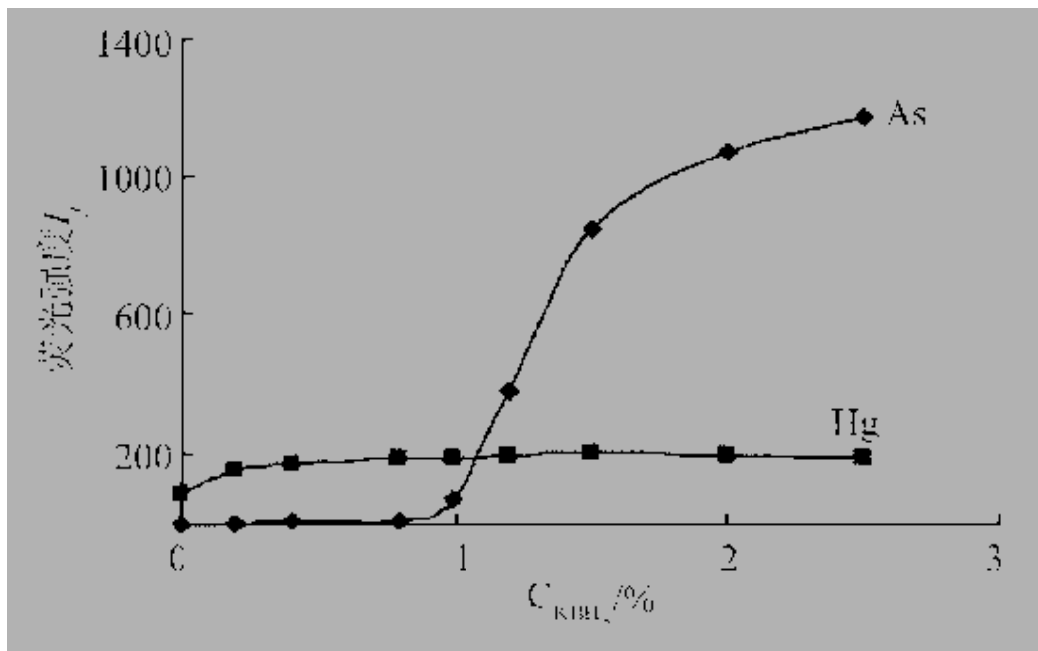


图2 KBH_4 浓度对同时测定As、Hg荧光强度的影响

3.1.5 预还原剂的影响

无机砷的形态以As(III)和As(V)存在，As(V)不易形成挥发砷化氢，直接用硼氢化钾还原不完全，造成结果偏低。故在测As时选择5%硫脲3%抗坏血酸为预还原剂。硫脲-抗坏血酸的另一个作用是消除或者减少共存元素的干扰。

3.1.6 校准曲线和检出限

按实验方法测定砷汞混合标准系列溶液, 得线性回归方程。砷的校准曲线为 $I_f = 286.53C + 421.48$, 相关系数 $r = 0.9997$; 汞的校准曲线为 $I_f = 426.44C + 108.68$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。连续测定空白溶液20次, 计算出检出限(3S/N)。砷的检出限为 $0.00029 \mu\text{g/mL}$, 汞为 0.073ng/mL 。

3.1.7 离子干扰实验

对中药中常见的部分共存离子和可形成氢化物的部分离子进行了干扰实验, 在同时含有 $0.02 \mu\text{g/mL}$ As 和 0.2ng/mL Hg 标准溶液中加入干扰离子, 测定其荧光强度得到 $0.0-10^{-4} \text{mol/L}$ Ca、Fe、Zn、Mg、Cu、Na、Co 对 As、Hg 的测定未见干扰, 也未发现 As、Hg 彼此产生干扰。

3.2 样品测定

3.2.1 测定结果

样品测定结果见表 1。

表 1 样品测定结果 (n=6)

样品	As		Hg	
	测定量 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定量 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
五味子	0	0	0.045	7.19
红景天	0.72	2.81	0	0
蕨麻 (青海)	0.39	5.09	2.89	3.61
蕨麻 (甘肃)	0.45	4.79	4.82	4.29

由表1可以看出, 应用本方法测定中草药中As和Hg时, As相对标准偏差在2.81%-4.79%之间, Hg相对标准偏差在3.61%-7.19%之间。

3.2.2 回收率实验

按实验方法进行处理和测定样品, 计算加标回收率。砷的回收率在91.58%-108.78%之间, Hg的回收率在95.00%-107.44%之间, 结果见表 2。

表 2 回收率实验结果

样品	As				Hg			
	测定量 ($\mu\text{g/mL}$)	加标量 ($\mu\text{g/mL}$)	测定总量 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)	测定量 ($\mu\text{g/mL}$)	加标量 ($\mu\text{g/mL}$)	测定总量 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
五味子	0	0.02	0.0199	99.50	0.0046	0.2	0.195	97.75
红景天	0.0073	0.02	0.025	91.58	0	0.2	0.19	95.00
蕨麻 (青海)	0.0039	0.02	0.026	108.78	0.042	0.2	0.26	107.44
蕨麻 (甘肃)	0.0046	0.02	0.025	101.63	0.049	0.2	0.26	104.42

参考文献:

- [1] 邬春化, 吕元琦, 袁倬斌. 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.
- [2] 彭晓俊, 黄刚, 庞晋山等. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定陈皮中砷和汞[J]. 理化检验 (化学分册), 2009, 45 (2): 173.
- [3] 马小宁, 罗瑞峰. 双道原子荧光光谱法同时测定农产品中的砷和硒[J]. 光谱实验室, 2007, 24 (3): 403.

本文选自《光谱实验室》2010年第2期

饲料中总砷的测定-原子荧光光谱法

陈莉 杨汉卿 李宏 李明涛
农业部饲料质量监督检验测试(西安)中心

摘要: 采用原子荧光光谱法测定饲料中总砷的含量,仪器的参数为:灯电流 80mA;负高压 320V;积分时间 3s;泵速 60r/min;主气 650mL/min;辅气 800mL/min。方法的线性范围为 0~25ng/mL, $r=0.9999$, 平均回收率达 97.8%。与国标法试验对比,两方法相对偏差在 0.5%~4.4%之间。本方法具有灵敏度高、检出限低、操作简便、省时、快捷的特点。

关键词: 原子荧光光谱法;总砷;测定

Abstract: Using atomic fluorescent spectrum to determine the content of the total arsenic in feed, the parameters of the apparatus were: light current 80mA; mi-high voltage 320V; integrating time 3s; pump speed 60r/min; main gas 650mL/min; assistant gas 800mL/min. Linearity range of the method:0~25ng/mL, $r = 0.9999$, average recovery rate 97.8%. Comparing with state criterion, the relative deviation of two methods was 0.5% ~ 4.4%. The method had high sensitivity, low detecting limit, operating easy, saving time, shortcut.

Keyword: atomic fluorescence spectrum method; total arsenic; determination

国家标准 GB/T13079-1999《饲料中总砷的测定》(银盐法)在实际检测工作中,仍然存在操作过程繁琐复杂、反应时间较长、砷化氢发生及吸收装置密闭性差、砷吸收液对人体产生毒害等弊端。

本文采用的原子荧光光谱法测定饲料中总砷的含量,是在西安索坤公司提供的原子荧光法测定饲料添加剂总砷的方法基础上,参考农业部环境质量监督检验测试中心(天津)起草制定的农业行业标准《土壤中总砷的测定-原子荧光法》(未正式发行),同时根据实际检测经验,结合饲料的特性,对方法如称样量、测定时酸度控制、线性范围等做了适当的调整,试验证明,调整后的数据可使检测结果达到最佳。同国标法相比,此法操作简便、灵敏度较高、检出限低、并具有较好的准确性和重现性。经过对比试验,此法在达到与国标法同样检测结果(两方法相对偏差0.5%-4.4%)的同时,具备了节省试剂、节省时间、减少污染、降低对操作人员的危害、提高工作效率等优点。对于具备原子荧光仪检测的单位,应用此法测定总砷含量简便、快捷、准确,尤其是成批量检测样品时,可大幅度提高工作效率。

1 测定方法

1.1 原理

饲料样品经酸消解破坏有机物,使其中的砷呈离子状态存在,再经还原剂硼氢化钾将其还原为砷化氢,导入石英原子化器进行原子化分解为原子态砷,在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,其荧光强度与试样中被测元素含量成正比,与标准系列比较,求得样品中砷的含量。

1.2 试剂

除特殊规定外,所用试剂均为分析纯、水系蒸馏水。硝酸、盐酸、硫脲-抗坏血酸混合液(称取硫脲5g,加水溶解至100mL,再称取抗坏血酸5g,加水溶解至100 mL,然后将二者混合均匀)、硼氢化钾溶液(称取10g 硼氢化钾溶于500 mL、5g/L氢氧化钾溶液中,混匀。此溶液用前现配)、砷标准储备溶液(由国家标准物质研究中心购买,溶液中砷的浓度为1000 μ g/mL)、砷标准工作液(吸取砷标准储备液1mL于100mL容量瓶中,加水定容至刻度,摇

匀后再吸取1 mL于100 mL容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。此溶液中砷含量为 100ng/mL)。

1.3 仪器设备

分析天平(感量 0.0001g)、电热板(可控温)、玻璃器皿(各种刻度吸管、容量瓶、三角烧瓶)、原子荧光光谱仪(SK-2002型、西安索坤公司产品)、砷空心阴极灯、载气(氩气)。

1.4 试样处理

将实验用样品(通常500g)粉碎，使之全部通过1mm筛，充分混匀，装入样品瓶，备用。

1.5 测定步骤

1.5.1 消解

称取制备好的试样 0.3-0.5g, 于100mL的三角烧杯中，加少许水湿润，加入10 mL 硝酸，放置30min 浸润，置电热板加热消解，消化至黄烟排尽，近干涸(约1- 2 mL)时沿瓶壁加水适量，加热至沸使其溶解，取下放至室温，转移于100 mL于容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用定量中速滤纸过滤。此液为试样分解液。

1.5.2 标准系列配制

准确吸取砷标准工作溶液(100ng/mL) 0.00、2.50、5.00、7.50、 10.00、12.50 mL于容量瓶中，加硫脲+抗坏血酸混合液10mL，再加盐酸2.5mL，用水稀释至刻度，摇匀。此系列浓度为0、5、10、15、20、25ng/mL。

1.5.3 待测溶液配制

准确吸取试样分解液10mL于50mL容量瓶中，加入硫脲+抗坏血酸混合溶液10mL，再加入盐酸2.50mL，用水稀释至刻度，摇匀。试样分解液吸取时可根据砷含量的高低选择一定的吸取体积，使其测定时的荧光强度值在标准系列的中间为佳，再以定容体积求得稀释倍数。

1.5.4 上机测定

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器使用说明自行选择。西安索坤公司SK-2002型原子荧光光谱仪测试参数为：灯电流80mA、负高压320V、积分时间3s、泵速60r/min、主气650mL/min、辅气800mL/min。

将仪器调准至最佳工作条件，开机稳定30min，打开载气(流量650mL/min)，连续用标准系列0ng/min标准进样，待读数稳定后依次测定标准系列和待测溶液，绘制标准曲线，求得待测溶液中砷的含量。

1.6 结果计算 试样中砷含量按下列公式计算：

$$X(\text{mg/Kg}) = \frac{C \cdot V \cdot N}{1000M}$$

式中：X为试样中的含砷量(mg/Kg)；C为由标准曲线查得待测溶液中砷含量(ng)；V为试样消解溶液总体积(g)；N为稀释倍数；M为试样质量(g)。计算结果表示到0.01 mg/Kg。

2 方法性能检验

为了考查方法及仪器的准确度及精密度，笔者做了方法的线性响应和对几种典型样品同国标GB/T13079-1999比对试验，同时进行了回收率试验。

2.1 方法的线性响应

按1.5.2将砷标准溶液配制成浓度为0、5、10、15、20、25ng/mL的标准系列，依次测定其荧光强度为：62.5、161.3、252.9、347.9、442.7、531.7，其线性方程为 $Y=65.1876+18.7720X$ ，相关系数为 $r=0.9999$ 。

2.2 方法的重现性和回收率试验

样品1为正大生产的鸡配合饲料, 样品2是将0.1g三氧化二砷加入到20g样品1中, 换算为砷的理论添加量3787 $\mu\text{g/g}$; 样品3为样品2中加入浓度为1000 $\mu\text{g/g}$ 的砷标准液3mL, 其中砷的理论添加量为6705.6 $\mu\text{g/g}$ 。样品1、2、3各平行测定5次, 其检测结果及回收率见表1。

表1 方法重现性与回收率试验

编号	砷添加量 ($\mu\text{g/g}$)	测定次数	平均值 (mg/Kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
样品 1	0	5	0.4744	-	16.8
样品 2	3787	5	3706.1	97.7	10.9
样品 3	6705.6	5	6487.3	96.7	10.0

2.3 与国标法对比试验

为了证实荧光法测定饲料中总砷含量的准确性, 笔者采取了几种典型的饲料样品, 分别用荧光法和GB/T13079-1999 (前处理采用混合酸消解) 进行测定, 每个样品采用两种方法分别测定5次, 其检测结果和两方法的相对偏差见表2。

表2 荧光法和国标法对比结果

编号	样品名称	荧光法实测 值 (mg/Kg)	国标法实测值 (mg/Kg)	两方法相对偏差 (%)
1	鸡配合饲料	0.47	0.43	4.4
2	配合乳猪料	13.76	14.03	0.9
3	3号4%猪预混饲料	823.1	781.6	2.5
4	4号4%猪预混饲料	668.2	661.3	0.5

注: 2, 3, 4 样品中添加有机砷

3 讨论

3.1 前处理

国标法样品前处理采用混合酸消解时, 要加入30mL 硝酸-硫酸-高氯酸混合液, 放置4h以上或过夜后开始消解; 而荧光法只加入10mL硝酸放置30min浸润后即可消解。可见荧光法比国标法省酸、省时、污染小, 同时避免了易沸易爆的硫酸和高氯酸对操作人员潜在的危害。但荧光法称样量小, 代表性差, 要求称样前对试样充分粉碎混匀。

3.2 反应过程

国标法在制备好的试液中加入 还原剂的反应时间最少需要90min, 同时砷吸收液和反应过程产生的砷化氢被人吸收易产生毒害; 而荧光法无需有机试剂, 无毒害作用, 且还原反应过程在仪器中进行, 只需数分钟即可出具数据, 简便快速, 对于大批量检测样品时更为快捷。

3.3 检测结果

笔者在过去的检测工作中发现, 对添加有机砷的配合饲料和浓缩饲料, 按国标法采用混合酸消解和干灰化法前处理, 干灰化法检测结果比混合酸消解法高出干灰化法一倍 (混合酸消解法结果接近标示值), 相对偏差达50%。荧光法避免了采用干灰化法测定含有机砷饲料中总砷含量所产生的较大误差。