

文章编号:1673-9981(2007)01-0072-03

氢化物发生-原子荧光 光谱法测定纺织品和皮革中微量砷

刘天平, 戴凤英, 唐维学, 熊晓燕, 王 津

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510651)

摘 要: 采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定纺织品和皮革中的微量砷, 对仪器条件、还原剂浓度、介质酸度以及共存元素等因素对测定结果的影响进行了研究。通过试验选择了最佳测定条件, 得到砷的最低检出量为 7.8 ng/g, 相对标准偏差小于 3%, 加标回收率在 97%~105% 之间, 能满足测定的要求。

关键词: 氢化物发生-原子荧光光谱法; 纺织品; 皮革; 砷

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

砷及砷的化合物具有较高的生物毒性, 长期接触 As(III) 会引起人体细胞和毛细血管中毒^[1]。在我国出口的纺织品和皮革中, 砷被列为重金属检测项目之一, 并且对砷的限量越来越严格。砷的测定方法有银盐法、极谱法、氢化物发生-原子吸收法、石墨炉原子吸收法等, 但这些方法均有不足之处。用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定灵敏度高、选择性好, 在可形成氢化物等挥发性组分的元素测定中表现出极大的优越性。关于用 HG-AFS 测定砷已有不少报道^[1-4], 但多用于地质、冶金、生物、食品等方面, 未见在纺织品和皮革中的应用。本文采用断续流动装置实现氢化物的发生, 利用无色散原子荧光光度计进行测定, 探讨了仪器测量条件、还原剂浓度、介质酸度以及共存元素对测定结果的影响。

1 试验部分

1.1 原理

在酸性介质中硫脲和抗坏血酸可将 As(V) 还原为 As(III), KBH_4 与酸作用生成大量的新生态氢, As(III) 与新生态氢作用生成气态的砷化氢(AsH_3), 被载气导入原子化器中, 受热后即分解为

原子态砷。在特制的砷空心阴极灯发射光谱的照射下, 原子态的砷被激发跃迁至高能态, 在由高能态回到基态时辐射出原子荧光, 荧光强度与试液中砷的浓度成正比, 与标准系列比较对其进行定量分析。

1.2 仪器与试剂

AFS-2202a 型双道原子荧光光度计(北京万拓仪器有限公司), 附砷编码空心阴极灯及断续流动进样装置。

试验用水为去离子水, 所用试剂均为分析纯。

砷标准储备溶液(100 mg/L): 称取预先在 100℃ 干燥 2 h 的 As_2O_3 0.1320 g 置于烧杯中, 用 10 mL 200g/L KOH 溶液溶解后, 再加 10 mL 盐酸(1+1), 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。使用时用 1.0 mol/L 盐酸逐级稀释, 配制成 0.200 mg/L 砷标准使用溶液。

硼氢化钾溶液(20 g/L): 称取 KBH_4 4.0 g, 溶解于 200 mL 5 g/L KOH 溶液中, 临用前配制。

硫脲-抗坏血酸混合溶液(50 g/L): 分别称取硫脲和抗坏血酸各 5.0g, 用水 100mL 溶解, 现用现配。

人工汗液: 0.37 g/L L-组氨酸, 5.0 g/L NaCl, 2.2 g/L NaH_2PO_4 , pH≈5.5。

收稿日期: 2006-12-06

作者简介: 刘天平(1961-), 男, 广东河源人, 高级工程师, 学士。

1.3 试验步骤

1.3.1 试样溶液的制备

称取 1.00 g 皮革或纺织品试样置于 150 mL 具塞三角烧瓶中,加入 50 mL 人工汗液,在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 1 h,然后进行过滤,滤液待测。

1.3.2 标准系列溶液的配制

分别移取 0, 0.25, 0.50, 1.25, 2.50, 5.00 mL 砷标准使用溶液于 50 mL 比色管中,依次加入 2.5 mL HCl, 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,用水稀释至刻度,摇匀。对应的砷标准系列溶液的浓度分别为 0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.3 试液测定

移取 25.00 mL 上述待测试液于 50 mL 比色管中,以下操作按标准系列溶液的配制方法进行。

按照仪器条件的试验结果选择的测量条件(表 1)及断续流动程序(表 2)设定工作参数。首先进入空白值测量状态,待读数稳定后对标准系列进行测定,以荧光强度对砷溶液质量浓度作工作曲线,然后测定待测试液,最后仪器对测量值自动计算并打印分析结果。

表 1 仪器测量条件

Table 1 Determination conditions of instruments

项 目	参 数
PMT 负高压/V	300
原子化器温度/ $^\circ\text{C}$	200
原子化器高度/mm	8
灯电流/mA	80
载气流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	500
屏蔽气流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	1000
延迟时间/s	1
读数时间/s	10
测定方式	标准曲线法
积分方式	峰面积

表 2 断续流动程序

Table 2 Intermittent flow program

步骤	泵转速/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	时间/s	读数
1	0	6	No
2	100	10	No
3	0	6	No
4	120	16	Yes
5	0	0	No

2 试验结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

(1)空心阴极灯电流过小,会使灵敏度降低;灯电流过大,会缩短灯的使用寿命。选择灯电流为 80 mA 时,可以得到较大的信背比(检出信号强度与背景信号强度之比)和较高的灵敏度。

(2)负高压增加,检出信号强度增大,但背景噪音也相应增大。提高负高压,不能改善信背比。选择负高压为 300 V 时,即可满足测定的要求。

(3)原子化器观测高度对测定的灵敏度和信背比影响较大。在原子化器观测高度为 8 mm 时,相对荧光强度最大。故选择原子化器高度为 8 mm。

(4)载气流量与荧光强度有一定的关系。载气流量过低或过高,荧光强度均呈下降趋势。选择载气流量为 500 mL/min 时,信背比最大。屏蔽气流量对荧光强度的影响不大,选用 1000 mL/min 即可满足要求。

2.2 KBH_4 溶液浓度对测定的影响

在配制 KBH_4 溶液时加入 KOH 的目的是为了提高 KBH_4 的稳定性,但 KOH 不能过量,否则会降低反应时的酸度和测定灵敏度。在本试验过程中 KOH 的浓度维持在 5 g/L。试验结果表明, KBH_4 溶液的质量浓度为 20 g/L 时,荧光强度较高。 KBH_4 溶液的浓度太低,不利于气态砷化物的生成;浓度过高,反应过于剧烈,所产生的大量氢气会稀释氢化物的浓度,导致荧光强度下降,精密度变差。故选择 KBH_4 溶液的浓度为 20 g/L。

2.3 介质和酸度对测定的影响

氢化物的发生要求有合适的介质和酸度。分别在 HCl, HNO_3 和 H_2SO_4 介质中进行试验,结果表明,采用 HCl 作为介质测定灵敏度最高。当 $\varphi(\text{HCl})$ 为 3%~20% 时,荧光强度有最大的稳定值;当 $\varphi(\text{HCl}) < 3\%$ 时,荧光强度显著下降。故选择 $\varphi(\text{HCl}) = 5\%$ 较为合适。

2.4 共存元素对测定的影响

对人工汗液和其它共存元素进行了干扰试验。分别取 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 mL 人工汗液,加入砷标准溶液使其质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$,按试液测定步骤进行试验。结果表明,人工汗液对测定

基本无影响。在 10 g/L 硫脲-抗坏血酸存在的条件下,下列元素在一定含量内对测定不产生干扰(括号内的数字为元素含量,mg/L):Na(300),K(300),Ca(300),Mg(300);Fe(100),Zn(100),Co(100),Mn(100);Cu(30),Cd(30),Pb(30),Bi(1),Sb(1),Sn(1),Se(1),Te(1)。在实际样品中,上述元素的含量在试液中均未超过干扰试验时的含量,所以这些共存元素不干扰测定。

2.5 工作曲线线性方程

在不同时间段分别测定 1.3.2 节砷标准系列溶液的砷浓度,作标准系列工作曲线,它们的相关系数均大于 0.9998,平均为 0.9999。由此可见,标准系列呈现良好的线性关系。线性回归方程为 $I_i = 149.25c$ (I_i 为荧光强度, c 为 As 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$)。

2.6 检出限

采用本法连续 15 次测定空白溶液,然后测定标准系列。取最后 11 次空白溶液测量的数据,统计标准偏差 S_D ,检出限按 $D_L = \frac{3S_D}{K}$ (K 为校正曲线的斜率)进行计算,本法的检出限为 0.078 $\mu\text{g/L}$ 。对于样品而言,最低检出量为 7.8 ng/g。

2.7 精密度

在设定的试验条件下,分别对 5 个不同含量的试液用统计测量法进行测定。所测试液的相对标准偏差分别为 2.1%,1.3%,2.5%,2.8%和 1.6%。

2.8 加标回收

在制备试样溶液的过程中加入一定量的砷标准物质,测定结果列于表 3。由表 3 可知,加标回收率为 97%~105%,表明本法的测定结果是可靠的。

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Results of the addition recovery test

样号	加标量 / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测得量 / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
A	0	0.23	—
	1.00	1.20	97
	2.00	2.31	104
B	0	0.40	—
	1.00	1.42	102
	2.00	2.36	98
C	0	0.82	—
	1.00	1.87	105
	5.00	5.82	100

3 结论

采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定纺织品和皮革中的微量砷,灵敏度高,检出限低,共存元素干扰少,重现性好,操作方便。在设定的试验条件下,该方法检出限为 0.078 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差小于 3%,加标回收率在 97%~105%之间,能满足测定的要求。

参考文献:

- [1] 陈新焕,袁智能,黄志强,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定罐头食品中微量砷[J]. 理化检验-化学分册,2002,38(3):139-141.
- [2] 魏永生,王明西. 双道氢化物原子荧光法对化探样品中砷锑铋汞的快速测定[J]. 理化检验-化学分册,1988,24(2):103-104.
- [3] 刘庆彬,陈玉红. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定钢铁及合金中痕量砷[J]. 冶金分析,2000,20(1):46-47.
- [4] 王静兰,潘晓晶,王建华. 氢化物发生-无色散原子荧光法测定人发中微量砷[J]. 理化检验-化学分册,1997,33(7):327-331.

Determination of trace As in the textile and leather by hydride generation and atomic fluorescence spectrometry

LIU Tian-ping, DAI Feng-ying, TANG Wei-xiue, XIONG Xiao-yan, WANG Jin

(Analysis and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The trace As in the textile and leather was determined by hydride generation and atomic fluorescence spectrometry. The effects of operating conditions, concentrations of reductant, medium and acidity and coexisting elements on the results were studied. The results obtained under optimum conditions show the detection limit of 7.8 ng/g, the relative standard deviation is less than 3%, and the addition recovery of between 97% and 105%.

Key words: hydride generation and atomic fluorescence spectrometry; the textile(or fabric); leather; arsenic