

压力消解、HG-AFS 法测定固体样品中的砷和铅

马往校 段 敏 李 岚 孙新涛

(陕西省农科院测试中心 712100)

摘 要 采用增压消化罐进行样品预处理, HG-AFS 法测定了固体样品中的 As 和 Pb。探讨了酸介质、称样量、还原剂浓度及酸度等因素对测定结果的影响, 优选出仪器最佳工作条件, 并用此方法对标准物质小麦 (GBW08503) 和标准参考物质桃叶 (82301) 进行分析, 结果表明, 小麦中 As 和 Pb 的测定结果均在标准含量范围之内, 桃叶中 As 和 Pb 的测定值与推荐值之间的相对偏差分别为 2.35% 和 1.04%。

关键词 压力消解 HG-AFS 砷 铅

固体样品中砷和铅的分析涉及样品的前处理和测定两个方面, 目前最常用的前处理方法有干灰化法和湿消解法等。干灰化法操作简单, 但砷在高温灰化时易损失。湿消解法由于长时间开口加热且酸用量相对较大, 样品容易污染, 不可避免地造成砷的部分损失。用增压消化罐消化省时、试剂用量少且污染小, 适合于易挥发元素的测定。砷的测定多采用银盐法, 该法操作复杂, 且在比色过程中读数不稳定, 造成结果偏差较大。铅多采用石墨炉原子吸收法, 该法测定铅背景值较高且易污染, 从准确度及检出限方面均不能满足痕量分析的要求。HG-AFS 法测定 As 和 Pb 快速、准确且检出限低 (As 和 Pb 分别为 0.5ng/ml 和 0.2ng/ml)。

洗入三角瓶中, 在电热板上将酸赶至近干, 加少量水煮沸, 将溶液洗入预先加入 5ml 5% (硫脲+抗坏血酸) 溶液或 5ml (10%铁氰化钾+2%草酸) 溶液的 25ml 容量瓶中, 定容至刻度。

1.4 原子荧光测试条件

元素	As	Pb
灯电流(mA)	60	90
燃烧器高度(mm)	13	13
屏蔽气流量(L/min)	700	800
载气流量(L/min)	300	400
加还原剂时间(s)	7.0	7.0
读数时间(s)	10	10
测定方式	标准曲线法	标准曲线法

1 实验部分

1.1 仪器

AFS-1201 原子荧光光度计 (北京海光), As 和 Pb 空心阴极灯。

1.2 试剂

HNO₃(GR)、HCl(GR)、H₂O₂(AR)、HClO₄(AR)、H₂SO₄(AR), NaBH₄(进口), 实验用水为去离子水。

1.3 样品预处理

准确称取固体样品 0.5000~1.0000g, 置于聚四氟乙烯消化罐内, 加入 9ml 混合酸 (HNO₃/H₂O₂=2/1), 盖上盖子, 过夜, 再放入不锈钢罐中, 拧紧螺纹盖子, 放入 140℃烘箱内加热 4h。取出压力罐, 待彻底冷却后, 打开盖子, 将消化液

2 结果与讨论

2.1 酸介质的选择

分别采用了 HNO₃/HClO₄、HNO₃/H₂O₂ 和 HNO₃/H₂SO₄ 三种酸体系进行消解, 均能使样品消化完全, 由于 H₂SO₄ 与 Pb 易形成 PbSO₄ 沉淀, 造成结果偏低, HClO₄ 在最后较难赶尽, 所以本实验选择的最佳酸介质为 HNO₃/H₂O₂。

2.2 硝酸与过氧化氢比例及用量的影响

本试验所选择的增压消化罐, 其内容积为 40ml, 要求加入试剂的总体积不超过内容积的 1/3。酸用量过大, 易产生过压放气, 用量偏少, 则样品消化不完全。加入不同比例及不同量的 HNO₃ 和 H₂O₂ 的测定结果表明: 称样量在

0.5000~1.0000g 之间,加入混合酸 (HNO₃/H₂O₂=2/1) 8~11ml 即可消解完全。

2.3 称样量的影响

由于压力消化罐的内容积直接限制了加入混合酸的量,所以称样量过大时,则导致消解不完全,若称样量过小,样品缺乏代表性,同时测定结果偏差较大。本文在上述优选的条件下对不同称样量进行消解后测定,结果表明:称样量在 0.5000~1.0000g 范围内较为理想。

2.4 还原剂浓度的影响

配制不同浓度的 NaBH₄ 溶液,分别测定浓度为 20ng/ml 的 As 和 Pb 标准溶液的荧光强度,结果如表 1 所示。

表 1 不同 NaBH₄ 浓度测定结果

NaBH ₄ 浓度	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%	3.0%	3.5%
荧光强度 If (As)	30.6	147.6	149.6	157.6	177.9	129.6	125.4
荧光强度 If (Pb)	194.4	348.3	410.7	421.8	424.4	426.7	354.2

由表 1 可见,NaBH₄ 的最佳浓度范围 As: 1.5%~2.5% 之间;Pb 在 1.5%~3.0% 之间。本实验选择硼氢化钠浓度为 2.0%。

2.5 酸度对测定结果的影响

HG-AFS 法对介质及酸度要求较严格。测定时应选择无氧化性的 HCl 作为介质。配制不同酸度的 As 和 Pb 的标准溶液 (40ng/ml),分别测定其荧光强度,结果如表 2 所示。

表 2 不同 HCl 浓度测定结果

HCl 浓度	5%	10%	15%	20%	25%	30%
荧光强度 If (As)	288.2	309.7	311.4	311.8	309.2	308.6
HCl 浓度	0.2%	0.5%	1.0%	2.0%	4.0%	6.0%
荧光强度 If (Pb)	84.3	90.4	346.3	381.6	199.9	73.8

由表 2 可见,酸度对 As 的测定结果影响不是很大,酸度在 10% 以上均可,本实验选择酸度为 10%;Pb 的酸度应严格控制在 1%~2% 之间。

2.6 分析方法的精密度

以茶叶样品为例,按上述优选的条件进行预处理,置于仪器最佳条件下,重复测定 10 次,进行统计分析,结果如表 3 所示。

表 3 分析方法的精密度 单位: mg/kg

样品名称	方法	元素	X±SD	CV(%)
茶叶	HG-AFS	As	0.099±0.0025	2.53
		Pb	0.76±0.0149	1.96

2.7 分析方法的准确度

考察一种分析方法的准确度,通常采用加标回收法和标准物质分析法。前者是在未知样品中加入一定量的标准溶液来进行回收率测定,加入的标准溶液一般是简单的离子态,容易被提取出来。作者认为标准物质较能代表实际样品的组分,通过测定标准物质比较能真实地反映分析方法的准确度。本文分析了两种标准物质中的 As 和 Pb,测定结果与标准值相吻合,结果见表 4 所示。

表 4 标准物质测定结果 单位: mg/kg

名称	代号	元素	标准含量	测定含量
小麦	GBW08503 *	As	0.22±0.02	0.20
		Pb	0.35±0.08	0.32
桃叶	82301 **	As	0.388	0.377
		Pb	0.96	0.97

* 一为国家标准物质。

** 一为中国科学院西北植物所和环境化学所研制的标准参考物质。

3 结论

增压消化罐消解固体样品的最佳条件为:称样量 0.5000~1.0000g, HNO₃/H₂O₂=2/1 (V/V) 的混合酸 8~11ml。HG-AFS 法测定 As 和 Pb 的介质为 HCl,其酸度范围 As: 10%; Pb: 1%~2% 之间。还原剂 (NaBH₄) 浓度为 2.0%。以优选的最佳条件对实际样品和标准物质进行分析,结果表明,标准物质小麦中 As 和 Pb 的测定结果均在标准含量范围之内,桃叶中 As 和 Pb 的测定值与推荐值之间的相对偏差分别为 2.35% 和 1.04%。

参考文献

- 1 李有胜,氢化物原子荧光法测定痕量铅,理化检验(化学分册),1992,28(1):11
- 2 陈芝昌,段建章等,HG-AFS 测定岩矿中微量 As 和 Sb,光谱实验室,1985,1(2):124
- 3 吕江南,郑毅等,HG-AFS 测定地球化学样品中的 Pb,1988,7(3):213