

利用多功能LB-HG 型雾化氢化物发生器与 电感耦合等离子体原子发射光谱联用 测定人发中砷、锑、汞、铅

傅 昀* 王文桂 谢克金

(中国科学院西双版纳热带植物园森林生态研究室, 昆明 650223)

赵黔榕 毕韵梅

(云南教育学院, 昆明 650223)

摘 要 采用多功能 LB-HG 型雾化氢化物发生器与 ICP-AES 联用, 测定砷、锑、铅。较传统的气动雾化法, 检出限降低了 10~100 倍。标准人发样品的分析结果与推荐值相吻合。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱, 氢化物发生, 人发

1 引 言

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)虽然有分析灵敏度和精密度高, 抗干扰和多元素同时分析能力强等优点。但传统的气动雾化装置样品的实际利用率很低($<5\%$), 灵敏度还不够高, 不能满足某些元素的检测, 如环境、生物样品中痕量砷、锑、汞、铅的分析^[1~3]。氢化物发生法可提高这些元素的灵敏度, 降低检出限。本文利用 LB-HG 与 ICP-AES 相联, 改制成氢化物发生器, 操作灵活、方便, 在一定条件下测定 As、Sb、Pb, 使检出限降低了 10~100 倍, 测定标准人发样品获得满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器装置和操作条件

美国实验仪器公司 IL Plasma-200 型单道 ICP 光谱仪, 三轴同心石英炬管, 频率 27.12 MHz, 功率 1.0~1.6 kW (可调), 喷雾压力 (107.3~214.6 kPa), 冷却气流速为 13 L/min 和 18 L/min 两档。LB-HG 型玻璃同心雾化器 (广西冶金研究所), 如图 1 所示。制作一个雾化室盖, 将 LB-HG 型雾化器固定并插入 ICP-AES 雾室, a、b 端均由蠕动泵提取 (分 1.5 mL/min 和 2.2 mL/min 两档), 氢化物及样品气溶胶被氩载气流导入等离子体。

2.2 试液配制

1% KBH_4 -0.2% NaOH 溶液, 该溶液使用当天配制。2% H_2O_2 -8% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化剂溶液。As、Sb、Hg、Pb 储备液: 1000 mg/L。标准物质试液 1: 称国家标准物质人发样品 0.25 g, 加 5 mL HNO_3 和 1 mL HClO_4 , 低温加热, 缓慢分

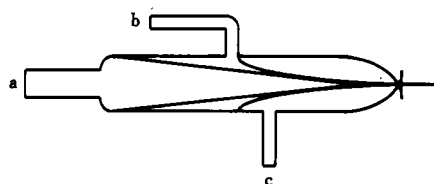


图 1 LB-HG 型雾化器

Fig. 1 Multifunctional cyclone

a. 被测溶液入口 (input for sample solution); b. 硼氢化钾溶液入口 (input for KBH_4 solution); c. 载气入口 (input for carrier gas).

解,当液体呈白色时升温至 HClO_4 冒白烟,待溶液近干,冷却后加 10 mL HCl 煮沸几分钟,完全溶解后冷却,定容 50 mL 待用,测 As、Sb 和 Hg。标准物质试液 2:同试液 1,但冷却后加 5 mL 1:1 HCl 和 2% H_2O_2 -8% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 定容 50 mL 待用,测 Pb。

2.3 操作步骤

用双道蠕动泵将试液和 KBH_4 以 2.2 mL/min 和 1.5 mL/min 的流速提入 LB-HG 型雾化器,混合生成氢化物,由氩气载入 ICP-AES 进行测定。

3 结果与讨论

3.1 KBH_4 浓度及输入量的影响

试验表明,随 KBH_4 浓度的逐渐增大,谱线增强。而浓度大于 1.5% 时,由于反应加剧,产生大量氢气进入等离子体使等离子体稳定性降低,ICP 焰炬熄灭,故采用 1% KBH_4 的弱碱性溶液为还原剂。如图 2 所示。

3.2 氢化物反应介质及酸度的影响

欲使被测元素形成氢化物,并获得较强的信号,介质和酸度与此有很大的关系^[4~6]。盐酸,硝酸或硫酸介质均可,介质不同,被测元素的灵敏度也不同。对于 As、Sb、Hg、Pb 氢化物形成,以盐酸更佳^[7~9]。酸度对不同元素形成氢化物的效率影响各异。酸度过低,分析结果偏低。酸度过大,谱线的强度急剧下降。试验表明,2.0~3.5 mol/L HCl 对于 As、Sb、Hg 的测定,均有较强的谱线强度,而测定铅的最佳酸度是在 0.4~0.6 mol/L HCl 中^[1,8],如图 3 所示。溶液中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 不能直接被还原产生氢化物,而需先氧化为 $\text{Pb}(\text{IV})$,再还原生成 PbH_4 。若不加氧化剂,当用 KBH_4 还原时,则生成 $\text{Pb}(\text{O})$ 沉淀出来,影响分析结果。本试验选择 2% H_2O_2 -8% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为铅的氧化剂。在此条件下铅的氢化物形成效率最高,谱线强度最佳^[8]。

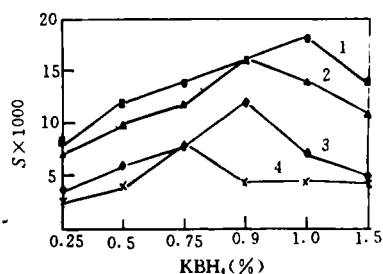


图 2 KBH_4 溶液浓度与谱线强度的关系

Fig. 2 Relationship between the concentration of KBH_4 solution and the intensity of spectral line

1. Sb; 2. Hg; 3. As; 4. Pb.

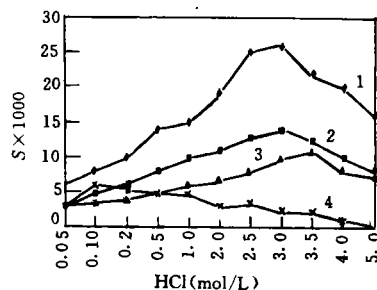


图 3 酸度对谱线强度的影响

Fig. 3 Effect of acidity on the intensity of spectral line

1. As; 2. Sb; 3. Hg; 4. Pb.

3.3 检出限和精密度

在上述所选定的反应及等离子体工作条件下测定了传统的气动雾化法和自联的氢化物发生法的检出限和精密度,见表 1,同时列出了本方法较气动雾化法检出限的改善倍数。

3.4 分析结果

测定国家标准物质研究中心人发 GBW-09101 标准样品,结果见表 2。汞的结果偏低,是由于本法分解样品造成汞损失所致。可见,此法不宜测定汞。

表 1 两种方法的检出限(DL)和精密度(RSD%)

Table 1 The detection limit and precision of two methods

元 素 Element	As		Sb		Hg		Pb	
波长(nm) Wavelength	228. 81		217. 58		253. 65		220. 35	
方 法 Method	雾化法 Nebulization	氢化物法 Hydride	雾化法 Nebulization	氢化物法 Hydride	雾化法 Nebulization	氢化物法 Hydride	雾化法 Nebulization	氢化物法 Hydride
检测限($\mu\text{g/L}$) Detection limit (DL)	22. 50	0. 21	13. 02	0. 17	12. 27	0. 41	15. 30	2. 53
RSD(%)	10. 5	2. 2	8. 8	3. 5	11. 3	5. 2	12. 5	4. 5
DL _{HG} /DL _{Neb.}	107		77		30		6	

表 2 人发标准样品的分析结果($n=5$)Table 2 Determination results of satandard samples of human hair($n=5$)

元 素 Element	As		Sb		Hg		Pb	
波长(nm) Wavelength	228. 81		217. 58		253. 65		220. 35	
测得值($\mu\text{g/g}$) Found	0. 66		0. 31		1. 75		7. 80	
参考值($\mu\text{g/g}$) Value of standard sample	0. 59 $\pm$ 0. 07		0. 21 $\pm$ 0. 05		2. 16 $\pm$ 0. 21		7. 2 $\pm$ 0. 7	
RSD	1. 1		2. 0		10. 5		5. 1	

4 结 论

采用 LB-HG 型雾化器与 ICP-AES 相联,改制成氢化物发生器。装置结构简单,操作方便,价格便宜,选择了最佳反应及仪器操作条件,准确地测定了人发中的有害元素 As、Sb、Pb。较气动雾化法,检出限改善了 1~2 个数量级,使测定这些元素成为可能。

参 考 文 献

- 1 Boumans P W J M. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1976**, 279:1~16
- 2 Winge R K, Peterson V J, Fassel V A. *Applied Spectrosc.*, **1979**, 33(3):206~208
- 3 Broekaert J A C, Leis F. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1980**, 300:22~27
- 4 Thompson M, Pahlavanpour B, Walton S J, Kirkbright G F. *Analyst.* **1978**, 103:568~579
- 5 Robbins W B, Caruso J A. *Anal. Chem.*, **1979**, 51(8):889~893
- 6 Miyazaki A, Mimura A, Umezaki Y. *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 90:119~125
- 7 张卓勇,黄本立. 分析化学, **1985**, 13(2):152~158
- 8 张巨成,曾宪津,张卓勇. 光谱学与光谱分析, **1990**, 10(5):36~40
- 9 吴联源,张立行. 光谱实验室, **1990**, 7(4):4~10
- 10 张卓勇,曾宪津,黄本立. 光谱学与光谱分析, **1990**, 9(4):41~47

Determination of Antimony, Arsenic, Lead and Mercury in Human Hair by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry With a Multifunctional Cyclone Nebulizer Hydride Generator

Fu Yun*, Wang Wengui, Xie Kejin

*(Department of Forest Ecology, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden,
Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223)*

Zhao Qianrong, Bi Yunmei

(Chemistry Department, Yunnan Education College, Kunming 650223)

Abstract A method for determination Sb, As and Hg has been developed with a multifunctional cyclone nebulizer-hydride generator. The detection limits of Sb, As and Hg are reduced by 10~100 times compared with the traditional pneumatic nebulization method. The method has been used to analyze human hair samples with satisfactory results.

Keywords Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, hydride generation, human hair

(Received 2 July 1997; accepted 16 December 1997)