

# 氢化物发生——原子荧光光谱法测定 温泉水样中的砷、锑\*

冉 华, 陈坤华, 王 云, 孙自刚, 王恩康

(云南省地震局, 云南 昆明 650224)

**摘要:** 使用 AFS-820 双道原子荧光光度计, 运用氢化物发生——原子荧光光谱法同时测定了腾冲火山区的大滚锅、叠水河两温泉各水样中的微量元素 As、Sb, 研究探讨了同时测定两种元素过程中的仪器最佳条件设置。在 21 天的连续采样检测中, 每天绘制标准曲线相关系数  $R_{As} \geq 0.999\ 6$ ,  $R_{Sb} \geq 0.999\ 5$ , 检测结果为: 大滚锅水样 As 含量较高, 均值为  $867.50\ \mu\text{g/L}$ , Sb 含量均值为  $30.06\ \mu\text{g/L}$ , 叠水河水样检出含有微量 As, 未检出含有 Sb。

**关键词:** 氢化物发生; 原子荧光光谱法; 温泉水样; 腾冲火山区; 砷; 锑

**中图分类号:** P315.72

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-0666(2011)03-0296-04

## 0 引言

氢化物发生—原子荧光光谱法已经成功应用于易形成气态氢化物的 8 种元素 (As、Sb、Se、Te、Bi、Ge、Pb、Sn) 以及  $\text{Hg}^{\text{①}}$  (袁爱萍等, 2006; 封亚辉等, 2007), 20 世纪末又扩大了可形成气化的两种元素 Cd 和 Zn (郭小伟, 郭旭明, 1993; 陈国友等, 2009; 别克赛力克·库尔买提等, 2010; 蓝海等, 2009)。用常规的原子光谱法测定这些元素比较困难。首先这些元素的激发谱线大都在紫外区, 因此测量灵敏度较低。另外, 常规火焰产生的强烈背景干扰, 导致测量信噪比变差。所以, 一般火焰 AAS、石墨炉 AAS, 甚至 ICP 对 As、Sb、Se、Te、Bi、Ge、Pb、Sn、Hg 的检出能力无法满足一般样品分析需要 (刘明钟等, 2005)。

氢化物发生进样方法是利用某些能够产生初生态氢的还原剂或化学反应, 将样品溶液中待测组分还原为挥发性共价氢化物, 然后借助载气将其导入原子光谱分析系统进行测量。其优点在于: (1) 分析元素能够与可能引起干扰的样品基本分

离, 消除了干扰; (2) 与溶液直接喷雾进样相比, 氢化物法能将待测元素充分预富集, 进样效率近乎 100%; (3) 连续氢化物发生装置易于实现自动化; (4) 不同价态的元素氢化物发生实现的条件不同, 可进行价态分析<sup>①</sup>。

笔者选定两个有代表性的常规火山监测泉点——腾冲叠水河、热海大滚锅, 对其水样的氢化物发生——原子荧光光谱法的检测条件及水样前处理方法进行了探索研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂配制

仪器使用的是 AFS-820 双道原子荧光光度计 (北京吉天公司), 配有专用砷、锑编码空心阴极灯。

标准样品及其它药品:

(1) 所用酸均为优级纯, 其它试剂均为分析纯。实验用水均为电阻率大于  $18\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。

(2) 砷标准储备液 (由国家标准物质研究中心提供):  $500\ \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

(3) 锑标准储备液 (由国家标准物质研究中

\* 收稿日期: 2010-10-20.

基金项目: 云南省地震局青年基金 (200606) 和云南省“十五”重点项目——腾冲火山灾害预测与对策研究 (YN15-02-04) 联合资助。

① 刘明钟, 闫军, 王安邦, 等. 2005. 原子荧光应用手册.

心提供):  $1\,000\ \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

(4) 2% (W/V)  $\text{KBH}_4$  和 0.5% (W/V) 备用液(现用现配): 称取 2.5 g KOH 溶于 500 ml 蒸馏水中, 溶解后加入 10 g  $\text{KBH}_4$ , 搅拌, 溶解备用。

(5) 还原剂: 称取抗坏血酸和硫脲各 5 g 溶于 100 ml 蒸馏水中, 摇匀备用。

(6) 标准中间液: 准确吸取砷、锑标准储备液, 置于 50 ml 容量瓶中, 用 5% (V/V) HCl 定容至刻度, 摇匀, 配制成  $10\ \mu\text{g}/\text{ml}$  砷、锑混合标准储备液于  $4\ ^\circ\text{C}$  下在冰箱中保存。

(7) 5% HCl (V/V) 载流液: 量取 50 ml 浓盐酸(优级纯), 用去离子水定溶到 1 000 ml。

## 1.2 实验方法

(1) 取叠水河、大滚锅水样各 25 ml 加入两个 50 ml 容量瓶, 分别加入 2.5 ml 浓 HCl (优级纯), 10 ml 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸, 加入去离子水稀释, 定溶待测。

(2) 标准溶液的配制: 移取上述砷、锑混合标准中间液 1 ml, 用 5% (V/V) HCl 定容到 100 ml, 此溶液为混合标准系列使用液, 浓度为  $0.1\ \mu\text{g}/\text{ml}$ , 此溶液中吸取 0, 0.5, 1, 2, 4, 5 ml 于 50 ml 容量瓶中, 分别加入 2.5 ml 浓 HCl (优级纯), 10 ml 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸的混合溶液, 定溶。配制成砷、锑标准溶液系列: 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00,  $10.00\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。

(3) 在原子荧光仪上以盐酸溶液 ( $0.18\ \text{mol}/\text{L}$ ) 为载流, 硼氢化钾为还原剂分别对标准溶液系列和待测溶液进行检测并记录测量结果, 同时进行空白实验。

## 2 测试过程与结果及讨论

### 2.1 水样前处理

样品稀释: 本次试验采样主要采集了腾冲热海大滚锅热水泉(水温  $>90\ ^\circ\text{C}$ ) 水样和叠水河冷泉(水温  $24\ ^\circ\text{C}$ ) 水样, 两个泉点水温差别较大, 因此水样矿物含量差异比较大。经过多次试验发现, 大滚锅水样 As, Sb 含量较高, 为避免仪器污染, 水样取回后, 将水样用去离子水稀释 100 倍, 定溶待用。

### 2.2 仪器条件设定

通过反复优化试验得出, 当 As、Sb 的测定按

以下条件设定时, 既可获得较高的荧光强度, 又可以延长元素灯的使用寿命。

#### (1) As 的测定条件设定

负高压: 270 V; 灯电流: 总电流 60 mA; 辅阴极电流: 20 mA; 原子化器高度: 8 mm; 原子化器温度:  $200\ ^\circ\text{C}$ ; 载气流量:  $300\ \text{ml}/\text{min}$ ; 屏蔽气流量:  $800\ \text{ml}/\text{min}$ ; 空白判别值: 2; 读数时间: 10 s; 延时时间: 1 s。

#### (2) Sb 的测定条件设定

负高压: 270 V; 灯电流: 总电流 80 mA; 辅阴极电流: 20 mA; 原子化器高度: 8 mm; 原子化器温度:  $200\ ^\circ\text{C}$ ; 载气流量:  $300\ \text{ml}/\text{min}$ ; 屏蔽气流量:  $800\ \text{ml}/\text{min}$ ; 空白判别值: 2; 读数时间: 10 s; 延时时间: 1 s。

### 2.3 标准曲线绘制、样品分析及讨论

在已经设定好的仪器条件下用已经配备好的混合标准液绘制标准曲线, 在 2007 年 6 月 5 ~ 25 日对大滚锅、叠水河水样进行了连续监测, 每天绘制标准曲线相关系数  $R_{\text{As}} \geq 0.999\ 6$ ,  $R_{\text{Sb}} \geq 0.999\ 5$ , 每天对大滚锅、叠水河两个采样点取样一次, 对水样进行前处理, 将测试结果列入表 1, 其中大滚锅水样 As 含量较高, 日均值为  $867.50\ \mu\text{g}/\text{L}$ , Sb 含量日均值为  $30.06\ \mu\text{g}/\text{L}$ , 叠水河水样检出含有微量 As, 未检出 Sb 含量。由于只有大滚锅水样中同时检测出了 As、Sb 两种矿物, 从大滚锅水样 21 天连续观测结果中 As、Sb 含量变化规律对比分析可以看出, Sb 含量随时间的变化相对 As 波动较大, 且存在一定的周期变化规律(图 1)。在监测期间, 6 月 3 日 5 时 34 分, 云南省宁洱县发生了 6.4 级地震, 震后第 5 天 Sb 含量下降到最低点, 由 6 月 5 日的  $64.37\ \mu\text{g}/\text{L}$  降至 6 月 8 日的  $5.93\ \mu\text{g}/\text{L}$ , 后逐渐增大至 6 月 15 日的  $55.56\ \mu\text{g}/\text{L}$ , 随后含量开始下降, 6 月 23 日 16 时 17 分, 缅甸境内发生里氏 5.8 级地震, 震中距我国云南西双版纳傣族自治州勐海县打洛镇 10 km, 6 月 24 日 Sb 含量降至  $5.42\ \mu\text{g}/\text{L}$ , 之后含量开始上升。两次地震发震时间与 Sb 两次达到最低点似有对应。由于测试过程为两种矿物含量同时检出, As 含量变化相对稳定, 故 Sb 含量检测结果可信。当然, 由于本次观测时间太短, 含量变化是否属地震异常还需长期持续观测后进一步验证。

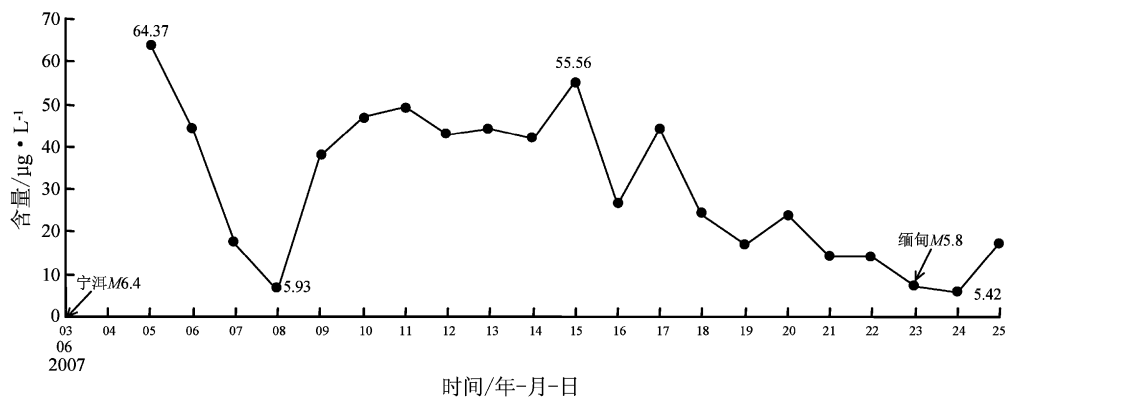


图1 大滚锅水样Sb含量变化曲线

Fig.1 Curve of Sb content change in Dagunguo water samples

表1 大滚锅、叠水河水样As、Sb检测结果

Tab.1 Test result of As and Sb in Dagunguo and Dieshuihe water samples ( “-” : not detected)

取样时间	大滚锅/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		叠水河/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
	As	Sb	As	Sb
2007-06-05	820.79	64.37	0.39	-
2007-06-06	985.58	43.49	2.15	-
2007-06-07	882.73	16.92	0.39	-
2007-06-08	742.15	5.93	2.15	-
2007-06-09	737.12	37.60	1.33	-
2007-06-10	766.89	47.11	1.99	-
2007-06-11	850.07	49.35	-	-
2007-06-12	730.07	42.74	-	-
2007-06-13	870.77	44.09	0.22	-
2007-06-14	950.32	41.94	0.74	-
2007-06-15	911.73	55.56	-	-
2007-06-16	812.07	26.16	-	-
2007-06-17	901.37	44.02	-	-
2007-06-18	852.30	24.01	-	-
2007-06-19	871.38	17.08	0.61	-
2007-06-20	925.42	23.94	0.34	-
2007-06-21	885.64	14.00	0.29	-
2007-06-22	918.88	14.00	0.45	-
2007-06-23	938.73	6.87	0.29	-
2007-06-24	919.54	5.42	0.10	-
2007-06-25	905.16	17.16	0.24	-

3 结语

(1) 氢化物发生——原子荧光光谱法在环境、医疗卫生、食品监测，以及矿物地球化学分析已

经得到广泛应用（翟毓秀，郝林华，2000；覃利梅等，2006；王国红等，2003；张雪英，林进条，2009）。在火山、地震前兆观测中运用较少，与传统方法相比具有明显的简单、快捷、灵敏度高的优势，将其作为火山、地震活动监测检测的新手段具有探索意义。

(2) 叠水河水样中As、Sb矿物含量较大滚锅水样低很多，故检测过程中应该先测叠水河水样，以免大滚锅水样在检测后仪器流路产生的记忆效应对其产生污染，致使检测结果失真。

(3) 在盐酸、硝酸中常含有杂质（砷、汞、铅等），因此实验中必须采用较高纯度的酸。在实验之前必须认真挑选，可将待使用的酸按标准空白的酸度在仪器上进行测试。挑选较低荧光强度值的酸，如果空白值过高，会影响工作曲线的线性、方法的检出限和测定的准确度。

参考文献：

别克赛力克·库尔买提,王蕾,王娟,等. 2010. 冷原子荧光光谱法测定海产品中痕量镉[J]. 分析试验室,29(7):19-22.

陈国友,杜英秋,李宛,等. 2009. 应用ICP-MS、AFS、GF-AAS测定食品中As、Cd、Hg、Pb方法的对比研究[J]. 质谱学报,30(4): 223-228.

封亚辉,赵金伟,徐宏平,等. 2007. 氢化物-原子荧光法测定磷矿石中的微量铅[J]. 安徽工业大学学报,24(2):169-171.

郭小伟,郭旭明. 1993. 原子吸收、原子荧光和火焰光谱分析[J]. 分析试验室,12(4):92-110.

蓝海,杨颖,周平,等. 2009. 原子荧光光谱法测定隔山消中砷、汞、镉、铅的含量[J]. 北京中医药大学学报,32(9):621-623.

覃利梅,王英杰,苏旭,等. 2006. 原子荧光光谱法测定尿中汞含量[J]. 广西科学院学报,22(S):428-429.

王国红,顾春红,贾新峰. 2003. 原子荧光法测定奶粉中硒的含量 [J]. 石河子大学学报(自然科学版),7(2):124.

翟毓秀,郝林华. 2000. 氢化物发生原子荧光光谱法测定食品和饲料中的铅[J]. 分析化学,28(2):176-179.

袁爱萍,唐艳霞,黄玉龙,等. 2006. 氢化物-原子荧光法测定锑精矿中痕量砷、汞的研究 [J]. 光谱学与光谱分析,26(8):1553-1556.

张雪英,林进条. 2009. 双道原子荧光光谱法联合测定水中砷和硒 [J]. 水利科技与经济,15(4):327-329.

Determination of Arsenic, Antimony in Hot Spring Water Samples by Hydride Generation—Atomic Fluorescence Spectrometry

RAN Hua, CHEN Kun-hua, WANG Yun , SUN Zi-gang, WANG En-kang  
(Earthquake Administration of Yunnan Province , Kunming, 650224, Yunnan, China)

Abstract

Using the double-channel-atomic-fluorescence spectrophotometer, AFS-820, we simultaneously determine the contents of trace element of Arsenic and Antimony by Hydride Generation—Atomic Fluorescence Spectrometry of water samples in hot spring of Dagunguo and Dieshuihe in Tengchong volcanic area. And we determine the optimum condition of instrument for the simultaneous determination of two elements. In the 21-days' continual sampling and detecting, the correlation coefficient of the standard curve  $R_{As}$  is above 0.999 6 and  $R_{Sb}$  is above 0.999 5 every day. The results show that the content of As is higher in the Dagunguo spot, and the average value of As is 867.50  $\mu\text{g/L}$  and that of Sb is 30.06  $\mu\text{g/L}$ . The content of Dieshuihe spot contains minimal As, and Sb is not detected.

**Key words:** Hydride Generation; Atomic Fluorescence Spectrometry; hot spring water sample; Tengchong volcanic area; Arsenic; Antimony