

## AFS-680 原子荧光光谱法测定地质样品需要注意的问题及解决方法

氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)因其灵敏度高、干扰少等优点,成为环境及地质样品中砷、锑、铋、汞等元素较为理想的分析手段之一。在测试过程中待测元素的溶样手段、氢化物发生的条件、基体及共存元素的干扰及消除方法、酸度及载气流速、仪器条件等都会对仪器测试的灵敏度与准确度产生影响。氢化物发生-原子荧光光谱法测定地质样品中 As、Sb、Bi、Hg 主要分为样品制备和上机检测两部分,其中上机测定过程中要涉及到仪器的进样系统、气液分离系统、原子化系统、光电检测系统,每个部分、系统和过程都有诸多问题需要认真关注和充分解决。

### 样品制备环节

#### 1.酸度的影响

因为不同价态的 As、Sb 具有不同的氢化反应速度,As(III)、Sb(III)的灵敏度比相同浓度的 As(V)、Sb(V)高约 1.5 倍。而在酸性溶液中,As、Sb 常以五价存在,为避免测定结果偏低,提高灵敏度,在上机测定前需要加入硫脲-抗坏血酸,使 As(V)、Sb(V)转化为 As(III)、Sb(III)。实验证明在 15%-50%的盐酸介质中,As、Sb 随酸度的增加其荧光强度也随之增加,而 Bi、Hg 在实验范围内影响较小。实验所用的酸最好选用优级纯,盐酸、硝酸中常含有 As、Hg。在多数情况下,某一种酸只影响个别元素而很少影响所有元素的测定。

#### 2.硼氢化钾浓度的影响

硼氢化钾作为氢化反应的还原剂直接影响荧光强度,为保持硼氢化钾的相对稳定,溶液需呈微碱性。在 KOH(5g/L)固定的浓度条件下,分别加入不同量的硼氢化钾然后测定荧光强度。结果表明,在 5-40 g/L 的范围内,硼氢化钾的浓度增大,元素的荧光强度也随之增大,但背景值也增大。硼氢化钾浓度降低,氢火焰高度降低,火焰发射及散射引起的噪声减小,使信噪比得到改善。原子荧光分析手册指出硼氢化钾浓度增大易引起液相干扰。但如果硼氢化钾浓度太低,则使得氢化反应慢,而且还原不完全,使得火焰变小,荧光信号弱,灵敏度和精密度降低。对于硼氢化钾最好现用现配,溶液放置的时间稍长就会被空气氧化并伴有气泡产生,影响溶液的提升量而且还原能力降低,未用完的硼氢化钾溶液应放入温度小于 10°C 的冰箱保存,最长时间只能保存一周,过期不能再用。

### 仪器测定

#### 1.元素灯、负高压的影响

荧光强度同待测原子浓度成正比,也同辐射功率成正比,这就要求在测试过程中需要保持光源辐射的稳定,即空心阴极灯的发射强度变化要小,采取的主要措施是测试前对灯进行预热。另一方面,还需调节灯电流及负高压,适当的灯电流及负高压能保证足够的检测灵敏度及稳定性。Hg 灯易漂移,尽量连续测量,而且每测 20 个左右样品需重新校正工作曲线。在一定范围内,荧光强度随灯电流的增加而增大,但灯电流过大,会发生自吸现象,噪声也随之增

大，同时对灯的寿命也有影响。光电倍增管的负高压在一定范围内与荧光强度成正比，负高压越大信号放大的倍数越大，同时噪声也相应增大，所以在满足分析要求的情况下，不要设置过高的负高压。

## **2.载气流量的影响**

在断续流动进样方式中，信号的强度与泵的转动时间和转速成正比，实验时应根据样品的浓度选择最佳的时间和转速。氢化物-原子荧光光谱法采用的载气和屏蔽气均为氩气，氩气作为屏蔽气能防止周围的空气进入火焰，造成荧光猝灭。屏蔽气流量的确定直接影响着测定的灵敏度。载气流量减少使得氢化物无法快速进入原子化器，而且易产生记忆效应，而载气流量增大会稀释氢化物，使仪器的灵敏度降低。

## **3.原子化器高度及温度的影响**

固定原子化器装置指示的高度数值越大，原子化器的高度越低，氩氢火焰的位置越低，理论上不同元素的原子蒸汽密度最大值不在同一高度上，但在实际检测时，元素灯照射在火焰上的光斑较大，而元素间最佳高度相差很小，因此原子化器高度可以固定在一个合适的位置上不需要总调动。由氢化物发生器导入的氢化物、氢气和氩气通过石英炉原子化器时，被点燃形成氩氢焰，砷化氢、锑化氢等在此火焰中分解并原子化。实验证明，炉温在低于 750℃时气流通通过石英炉时不能被点燃，荧光强度为零。氢化物通过石英炉芯进入氩氢火焰原子化之前，适当的预热可以提高原子化效率，减少猝灭效应和气相干扰。

## **元素干扰影响**

### **1.共存元素的干扰**

原子荧光测定 As、Sb 时能产生严重干扰的元素有金、钴、镍、锆、钼、钨等，中等干扰的有银、铋、铜、硒等。通过在 As、Sb 混标溶液中加入不同含量的干扰元素进行测定，结果表明干扰情况与上述基本相符。但由于硫脲-抗坏血酸的存在，共存元素在试验的范围内不干扰测定。在干扰试验中，由于大量 Fe 的存在，非但不干扰 As、Sb 的测定，而且在克服其他元素对 As、Sb 的干扰及加速 As、Sb 的还原方面均起到一些作用。

### **2.液相干扰**

液相干扰产生在氢化物形成或形成的氢化物从样品溶液中逸出的过程中，由氢化物发生的速度的改变或由于发生效率的改变引起的。消除方法可以采用加入络合剂、增加酸度、降低还原剂浓度、通过化学反应改变干扰离子的价态、分离干扰元素等方法。

### **3.气相干扰**

气相干扰是由挥发的氢化物引起的，一般指可形成氢化物的元素之间在传输及原子化过程中的相互干扰。消除方法可以采用在氢化物发生阶段，应用一些特殊的方法，如加入铜

盐克服硒对砷的干扰；在氢化物传输阶段，采用分离、化学反应等方法；在原子化阶段，主要是减少原子浓度的衰减，防止氢化物的形成，并选择最佳的原子化器的温度和条件。

## **关于美析**

美析主营光谱类仪器可见分光光度计、紫外可见分光光度计、原子吸收光谱仪、超微量分光光度计、原子荧光光度计、ICP 电感耦合等离子体发射光谱仪、ICP 电感耦合等离子体质谱仪，目前，我们的产品已广泛应用于有机化学、无机化学、生物化学、医药、环保、冶金、石油、农业等领域。同时美析利用在产品机械结构、光学设计、电气应用和软件开发方面积累的丰富经验，结合市场的最新实际需求，近期将陆续推出一批全新的分析类仪器。