

原子荧光光谱法测定农业土壤样品易遇见的问题——以测定硒为例

陈菊^{1,2}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州贵阳 550032; 2. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州贵阳 550004)

摘要 该文针对原子荧光光谱法测试砷、锑、铋、汞和锆易出现的仪器空白不稳定、仪器污染及空心阴极灯选择等问题, 总结出相应的解决方法, 为原子荧光光谱法测定农业土壤样品提供理论依据。

关键词 原子荧光光谱法; 仪器零点; 仪器污染; 空心阴极灯

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)36-14175-02

The Question Easy to Meet in Atomic Fluorescence Spectrometry Test of Agricultural Soil Samples—With Determination of Se as Example

CHEN Ju (Institute of Chemistry and Chemical Industry, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550032; The Central Laboratory of Geology and Mineral Resources of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550004)

Abstract Aiming at the question easy to appear atomic fluorescence spectrometry test of arsenic, antimony, mercury, bismuth, germanium instrument blank instability, instrument contamination and hollow cathode lamp selection, the corresponding solving methods were summarized, which will provide theoretical basis for determination of agriculture soil sample by atomic fluorescence spectrometry method.

Key words Atomic fluorescence spectrometry; Instrument zero; Pollution of instrument; Hollow cathode lamp

原子荧光分析土壤、地质样品中砷、锑、铋、汞和锆的含量, 灵敏度高, 稳定性好, 是目前广泛使用且较为理想的一种分析方法; 特别是近几年来推出的采用特别高强度空心阴极灯光源, 屏蔽式石英原子化炉, 微机进行仪器控制和数据采集的准确性。笔者长期从事原子荧光光谱分析, 参考已有文献^[1-9], 总结在用原子荧光光谱分析 As、Sb、Bi、Hg、Ge 和 Se 的日常工作中易出现的仪器测定空白强度高或不稳定、仪器污染、仪器的选择等问题的解决方法。现报道如下。

1 问题及解决方法

1.1 测定过程中空白不稳定问题

1.1.1 问题。如果在仪器电路畅通、待测元素空心阴极灯光源正常, 灯电流、负高压选择适当的情况下, 选择适合条件的空白判别数值后, 测定空白多次仍不能通过, 即使通过后, 重新再测定, 前后测定空白值差别较大。在这种情况下, 不能准确反映空白的真实情况, 从而影响测定数据的准确性。

1.1.2 检查及解决方法。针对这一问题, 应先检查仪器的稳定性, 然后进行以下检查: ①仪器空运行检查: 用黑纸挡住光电倍增管的检测窗口, 起动, 不进液, 进行空白值检测, 双道检测荧光强度应在 60 以内; 去掉黑纸起动, 不过液, 空运行, 荧光强度仍在 70 左右即可 (Hg 元素空白检测荧光值可略大); ②石英原子化炉检查: 首先看炉芯内是否掉进明显异物, 其次去除异物; 在无明显异物情况下, 取出炉芯, 更换言之干净的石英炉芯; ③载气液量的检查: 要保证其阀门螺丝等处于正常状态, 载气流量的变化, 可经校正使其恢复原流量水平, 测定空白时的数值的稳定性明显提高; ④进样泵管的检查: 进样泵管长期使用严重磨损后, 导致进样体积不稳定, 应根据使用程度及时更换进样泵管, 保证进样正常。

1.2 仪器在测定 Se 过程中灵敏度的变化问题

1.2.1 问题。当标准系列浓度值为 0.5、1.0、2.0、5.0、50.0

μg/ml 时, 介质为 15% HCl 溶液在放置短时间 (1 min) 后, 0.5 和 1.0 μg/ml 的标准点荧光强度降低, 高浓度值标准点无变化 (仪器条件均未变化)。

1.2.2 解决方法。放标准系列时, 应将标准溶液加入预先放到有相应酸介质的标准瓶中, 且测定过程中载流液与标液介质相当, 效果较佳。

1.3 空心阴极灯的选择 在同一仪器条件 (同一台仪器) 下, 空心阴极灯的选择尤为重要。选择有辅助电极的灯且信背比 (信号强度与背景强度比) 高的灯进行具体分析。图 1 表明, 在同一仪器条件下, 根据所得工作曲线可知, B 灯优于 A 灯; 图 2 表明, 加辅助电极灯 B 较无辅助电极灯 A 在同一仪器条件下信背比大。由此可见, 加辅助电极可大大提高测定的灵敏度。

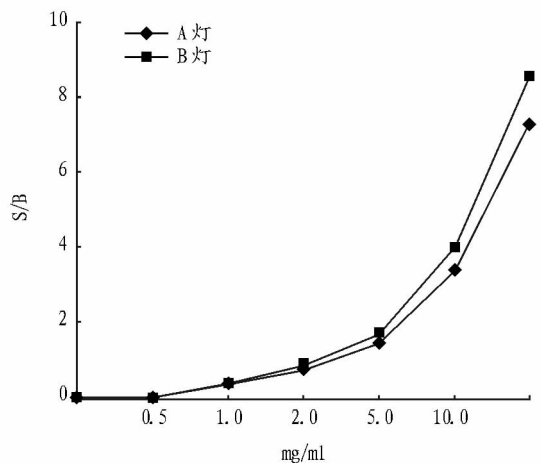


图 1 A 灯和 B 灯的工作曲线

1.4 样品污染仪器问题 土壤样品分析, 一般元素会在地球背景值附近, 仅有极少数样品超出检测范围, 稀释后也能测定。在实际分析工作中, 偶尔遇到特别高的样品, 仅一个样品就出现了污染仪器的情况, 当即出现荧光强度溢出, 便测定无法进行。由于记忆效应, 虽然用 10% HCl 清洗较长

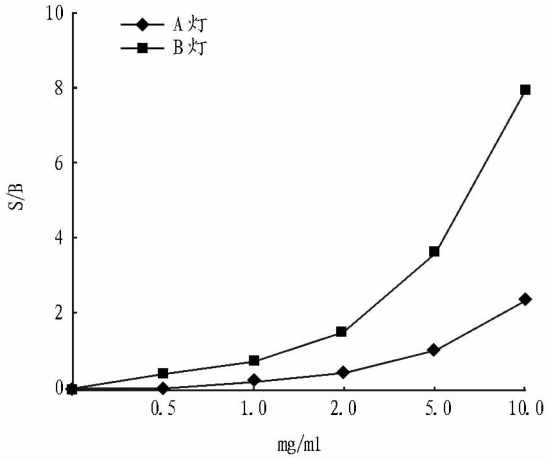


图2 加辅助电极的A灯和B灯工作曲线

时间也难将空白溶液荧光强度降下来。应更换进样管组,石英炉芯,气-液分离器等。

2 结论

在实际生产中,如果能注意到以上问题,选择好仪器条件,保证仪器在良好状态下进行测量,样品测定会很顺利地得出准确、可靠的分析结果,保证高质量的分析数据。

参考文献

- [1] 地质矿产部贵州省中心实验室. 区域化探样品水系沉积物土壤 65 个元素分析规程[S].
- [2] 刘先国,方金东. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定地质样品中痕量锆[J]. 光谱实验室,2002,19(1):140-142.
- [3] 何贵,陈康林,王禄军. 地球化学样品中的硒与砷,铈,铋,汞的原子荧光光谱法同母液测定[J]. 四川地质学报,2005,25(4):250-252.
- [4] 杨莉丽,李娜,张德强,等. 蒸汽发生-原子荧光光谱法测定中草药中不同形态的汞[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(2):286-289.
- [5] 黄跃,李可,赵志华,等. 应用于原子荧光光谱分析的空心阴极灯电流与激发光强度关系的实验[J]. 岩矿测试,2006,25(4):384-386.
- [6] 邢晓梅. 原子荧光光谱法测定环境水中砷,硒和汞[J]. 光谱实验室,2005,22(3):564-567.
- [7] 史建波,董纪珍,谭春华,等. 流动注射在线共沉淀分离富集 HG-AFS 测定痕量锆[J]. 理化检验-化学分册,2001,37(8):357-359.
- [8] 北京瑞利分析仪器公司. 原子荧光光谱仪. 应用论文汇编
- [9] 北京科创海光仪器有限公司. 原子荧光光度计. 论文汇编

名词解释

- 1 总被引频次** 指该期刊自创刊以来所登载的全部论文在统计当年的统计刊源中被引用的总次数。该指标反映了该期刊在学术交流中总体被使用和受重视的程度,是文献计量中的一个基础性指标。
- 2 影响因子** 指某期刊前两年发表的论文在统计当年的被引用总次数与该期刊在前两年内发表的论文总数之比。这是一个国际上通行的传统评价指标,又可称作 2 年影响因子(IF2)。计算公式为:

$$\text{影响因子 (IF2)} = \frac{\text{该期刊前两年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该期刊前两年发表论文总数}}$$
- 3 5 年影响因子** 某一期刊前五年发表的论文在统计当年的被引用总次数与该期刊在前五年内发表的论文总数之比。计算公式为:

$$\text{5 年影响因子 (IF5)} = \frac{\text{该期刊前 5 年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该期刊前 5 年发表论文总数}}$$
 IF5 反映了期刊在 5 年内的平均学术影响力,可作为 2 年影响因子(IF2)的参照。
- 4 即年指标** 又称当年指标,指某期刊在统计当年发表论文的被引用次数与该期刊当年发表的论文数之比。计算公式为:

$$\text{即年指标} = \frac{\text{该期刊当年发表论文在当年被引用的总次数}}{\text{该期刊当年发表论文总数}}$$
 本指标反映了期刊的即年反响速率或受关注度。
- 5 他引总引比** 又称他引率,指该期刊的总被引频次中,被其他期刊引用所占的比例。计算公式为:

$$\text{他引总引比} = \frac{\text{被其他期刊引用次数}}{\text{该期刊总被引频次}}$$
- 6 被引期刊数** 统计当年引用过该刊论文的期刊种数,反映了期刊的学术影响面。