

文章编号: 1003-7837(2002)02-0144-05

氢化物发生—原子荧光光谱法 测定纺织品和皮革中微量铅

孙红英, 刘天平

(广州有色金属研究院分析测试研究中心, 广东 广州 510651)

摘 要: 采用氢化物发生—原子荧光光谱法测定纺织品和皮革样品中微量的铅, 研究了还原剂和催化剂的浓度、测定介质、干扰元素以及仪器操作条件对测定的影响。该方法的检出限为 $0.19 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 5.09% , 回收率在 $98\% \sim 105\%$ 之间。

关键词: 原子荧光光谱法; 铅; 微量分析

中图分类号: O655.11 **文献标识码:** A

目前, 由于对出口纺织品和皮革品中铅的含量要求更加严格, 按照欧洲标准, 用人工汗液处理样品得到的试液中铅含量 $w < 1.0 \times 10^{-6}\%$ 。用火焰原子吸收法测定需要对样品中的铅进行萃取富集等化学处理^[1], 操作繁琐、费时、易污染、结果重复性差。氢化物发生—原子荧光光谱法测定微量铅^[2], 具有简便、快速、灵敏度高、共存干扰元素少等优点, 但用于测纺织品和皮革样品, 目前尚无文献报道。本文探讨了用氢化物发生—原子荧光光谱法测定纺织品和皮革样品中微量铅的测定条件、测定介质及干扰元素的影响。

1 试验部分

1.1 原理

样品经过处理后, 样品中的铅与硼氢化钾(KBH_4)在酸性介质中反应, 生成挥发性的氢化物(PbH_4)。以氩气为载气, 将氢化物导入电热石英原子化器中原子化, 在特制的铅空心阴极灯照射下, 基态铅原子被激发至高能态, 在去活化回到基态时, 发出特征波长的荧光, 其荧光强度(I_f 值)与铅含量成正比, 根据标准系列进行定量。

1.2 仪器及试剂

AFS-2202a 型双道原子荧光光度计(北京万拓仪器公司), 附专用铅等元素空心阴极灯及断续流动装置。

(1+4)硝酸(GR), (1+49)硝酸(GR), 草酸(GR)(40 g/L), 铁氰化钾溶液(20 g/L), 硼氢

收稿日期: 2002-01-08

作者简介: 孙红英(1967—), 女, 湖南宁乡人, 工程师, 硕士。

化钾溶液(25 g/L);溶于 10 g/L NaOH 水溶液中。

铅标准储备液 1.00 g/L,使用时逐级稀释成 50 $\mu\text{g/L}$ 标准液。

人工汗液组成:0.5 g/L L-组氨酸,5 g/L NaCl,2.2 g/L $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,用稀 HCl 或 NaOH 溶液调至 pH 约为 5.5。

1.3 分析步骤

1.3.1 样品的预处理

根据标准 ISO105-E04 处理样品。称取样品约 2.0 g,置于锥形瓶中,然后加入约 100 mL 人工汗液,塞紧瓶盖,置于 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温水浴中,震荡 4 h,过滤到 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀,同时作空白试验。

1.3.2 工作曲线

分别移取 50 $\mu\text{g/L}$ 铅标准使用液 0,1.00,2.50,5.00,10.00 mL,置于预先加入人工汗液 25.0 mL 的 50 mL 比色管中,加入(1+4) HNO_3 5.0 mL,40 g/L 草酸 5.0 mL 摇匀,再加铁氰化钾 200 g/L 5.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min 后测定,Pb 标准液的质量浓度分别为 0.00,1.00,2.50,5.00,10.00 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.3 样品测定

移取 25.0 mL 样品试液于 50 mL 比色管中,加入(1+4) HNO_3 5.0 mL,40 g/L 草酸 5.0 mL,摇匀,以后步骤同 1.3.2 节工作曲线,与 Pb 标准一起测定,同时作空白试验。

1.3.4 仪器工作条件

灯电流 80 mA;辅助电流 30 mA;负高压 300 mV;原子化器高度 12 mm;载气流量 500 mL/min;屏蔽气流量 1000 mL/min;石英炉预加热温度 800°C ;读数时间 10 s;延迟时间 1 s;流入量 0.5 mL;测定方式为标准曲线法;用峰面积积分;断续流动程序如表 1 所示。

表 1 断续流动程序

Table 1 Interrupted flow program

序号	时间 t/s	泵转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	读数
1	6	0	No
2	10	100	No
3	6	0	No
4	10	120	Yes
5	0	0	No

2 结果讨论

2.1 仪器工作条件的选择

试验所用的铅标准空心阴极灯之电流在 0~150 mA 范围,辅助电流在 0~40 mA 范围。

2.1.1 灯电流

选择灯电流时,需综合考虑测定的灵敏度、灯的使用寿命及合适的负高压等因素,选择 Pb 灯电流为 80 mA,辅助阴极电流为 30 mA。

2.1.2 负高压

将负高压在 270~340 mV 内变化,对 5 $\mu\text{g/L}$ 的样品及空白进行测定,试验结果见图 1。综合考虑仪器灵敏度及稳定性,选定负高压 300~310 mV。

2.1.3 载气量

仪器的载气量范围为 300~1000 mL/min,用 5 $\mu\text{g/L}$ Pb 标准液测定载气量对荧光值的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可知,载气流量在 500~1000 mL/min 时,荧光值强度稳定,灵敏度高,故选定载气量为 500 mL/min。

2.1.4 原子化器温度及高度

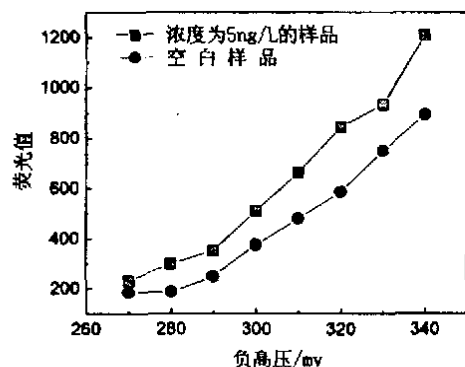


图1 荧光强度与负高压的关系

Fig. 1 Relation between fluorescence intensity and negative high voltage

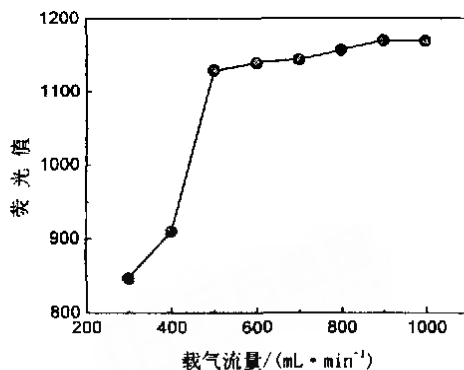


图2 荧光值强度与载气流量的关系

Fig. 2 Relation between fluorescence value intensity and gas ampacity

取 $5 \mu\text{g/L}$ 铅试液进行不同的原子化温度试验,发现 $750 \sim 800^\circ\text{C}$ 之间可获得最佳的原子化效率.由于原子化器的高度直接影响测定铅的灵敏度,故对原子化器的高度也进行了试验.取 $5 \mu\text{g/L}$ 铅试液进行试验,发现原子化器的高度为 12 mm 时测铅的灵敏度和稳定性较好.

2.2 介质和酸度的影响

试验结果表明,铅的氢化物发生在 HCl 和 HNO_3 介质中均可以进行测定,考虑酸本身带来的空白的影 响,采用优级纯 HNO_3 效果更佳. HNO_3 体积分数在 $1.5\% \sim 3.0\%$ 范围内可获得稳定的最大荧光强度,故采用 $\varphi=2\% \text{HNO}_3$.

2.3 KBH_4 及 NaOH 浓度的影响

KBH_4 作为还原剂,直接影响测定铅的灵敏度.试验表明, KBH_4 质量分数为 2.5% , 加入时间 10 s 为宜.测 Pb 时要特别注意反应的总体酸度,以反应后产生的废液 $\text{pH} 8 \sim 9$ 为佳.酸度不合适时,测量时会出现不规则的骆驼峰.试验表明, NaOH 的质量分数以 1% 为宜.

2.4 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量的影响

由于 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 可大大提高氢化物发生灵敏度,故选为测铅最合适的氧化剂.试验表明,其质量分数在 $1\% \sim 3\%$ 范围内荧光值稳定.综合考虑荧光强度的稳定性、灵敏度以及铁的最大允许值,试液中 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的质量分数为 2% 时,测定效果最佳.

2.5 共存元素的影响

因为人工汗液中主要含有: $\text{L-组氨酸}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$, NaCl 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 故对此汗液的干扰进行了试验.分别取 $5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 \text{ mL}$ 人工汗液,加入 Pb 标准液使之质量浓度为 $5 \mu\text{g/L}$,按 1.3.3 步骤进行试验,结果如表 2 所示.试验表明,在测定条件下,人工汗液对测定基本无影响, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为一种氧化剂被使用,同时可以消除 Cu 的干扰;草酸可消除 Fe 的干扰.故可以不加干扰抑制剂而直接测定.

2.6 检出限(DL)、标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)

在选定的条件下,连续 13 次测定空白溶液,然后测定标准系列,取最后 11 次空白溶液测定数据 $4.4725, 2.29, -3.5125, 23.7300, 11.7950, 7.4425, 25.9351, -6.1050, 11.3975, -8.1000, 5.9800$,统计空白测定的 SD ,按 $\text{DL} = 3 \times \text{SD}/K$ (K 为校正曲线斜率)计算公式,分别计算,得出铅的 DL 为 $0.1886 \mu\text{g/L}$.

在设定的仪器条件下,对 2.5 mg/L 铅标准溶液连续测定 15 次,对最后 11 次的荧光值进行统计,结果如表 3 所示.

表 2 共存元素对试验结果的影响
Table 2 Influence of coexist elements on test results

	人工汗液加入量/mL						
	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
荧光值	1093.6	1100.5	1113.7	1099.6	1112.5	1159.5	966.7
Pb 标准液质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	4.70	4.74	4.80	4.73	4.79	4.99	4.15
回收率/%	94	94.8	96	94.6	95.8	99.8	83

表 3 精密度试验结果
Table 3 Results of precision test

序号	荧光值	平均荧光强度	标准偏差	相对标准偏差/%
1	343.26	367.20	18.70	5.09
2	346.1226			
3	349.9825			
4	379.8575			
5	377.1100			
6	384.5100			
7	362.2025			
8	380.4451			
9	355.1025			
10	401.9375			
11	358.6400			

2.7 相关系数及线性方程

在设定条件下,Pb 标准系列的相关系数为 0.9998,线性方程为 $I_f=163.4838 \times C-15.1542$.

2.8 加标回收试验

从空白样品中,分取 4 份各 25 mL,分别加入不同量的 Pb 标准溶液,按分析手续测定,回收率为 98%~105%. 试验结果如表 4.

表 4 回收试验结果
Table 4 Results of recovery test

序号	加标量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
1	1.00	1.05	105
2	2.00	1.98	99
3	5.00	5.06	101
4	10.00	9.84	98.4

3 结 论

采用氢化物发生—原子荧光光谱法测定纺织品和皮革中微量的铅,检出限为 0.1886 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差 5.09%,回收率 98%~105%。该方法具有操作简便、检测快速和结果准确等特点,符合纺织品和皮革出口检测的要求。

参考文献:

- [1] 苏耀东,夏青,汪效祖,et al. 碱土金属盐中痕量铅的共沉淀分离富集及其机理研究[J]. 分析试验室, 1999,18(2):47.
- [2] GB/T5009.12—1996,食品中铅的测定[S].

Determination of trace Pb in textile fabric or leather by hydride generation and atomic fluorescence spectrometry

SUN Hong-ying, LIU Tian-ping

(Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The trace Pb in textile fabric and leather was determined by hydride generation and atomic fluorescence spectrometry. The effects of concentrations of reductant and catalyst, medium, disturbance elements and operating conditions for the instrument were studied. By the method, the check limit is 0.19 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviation is 5.09%, and the addition recovery is between 95% and 105%.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; lead; micro-analysis