

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.005

氢化物发生-原子荧光光谱法测定 1 : 5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素

谭丽娟¹ 唐玉霜¹ 黄利宁¹ 邓述培¹ 侯丹²

(1 湖南省有色地质勘查研究院测试中心,长沙 410015;

2 湖南有色金属研究院,长沙 410015)

摘要 建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定 1 : 5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素的分析方法,通过采用王水(1+1)分解样品,在盐酸(5%)介质中用硼氢化钾作为还原剂对 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素的分析方法进行氢化物发生-原子荧光光谱法测定。方法检出限为 0.008 9(As)、0.008 1(Sb)、0.008 1(Bi)、0.001 7(Hg) $\mu\text{g/g}$,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=12$)为 0.82%~7.6%,准确度 $\Delta\lg C = -0.01 \sim 0.02$ 。方法简便、成本低,检测结果准确,检出限、准确度及精密度均能达到行业规范要求,适用于 1 : 5 万区域地质调查样品水系沉积物、土壤中 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素的测定。

关键词 1 : 50000 区域地质调查样品;氢化物发生-原子荧光光谱法;砷;锑;铋;汞

中图分类号: O657.31; TH744.16 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)04-0000-00

Determination of Regional Geochemical Survey(1 : 50000) Samples of As, Sb, Bi, Hg by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometer

TAN Lijuan¹, TANG Yushuang¹, HUANG Lining¹, DENG Shupe¹, HOU Dan²

(1. Hunan Nonferrous Geological Exploration Institute of Testing Centers, Changsha, Hunan 410015, China;

2. Hunan Research Institute of nonferrous metals, Changsh, Hunan a 410015, China)

Abstract The method for the determination of As, Sb, Bi and Hg in 1 : 50 000 regional geological survey samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry was established. The samples were decomposed by aqua regia (1 + 1) and determined by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with potassium borohydride as reducing agent in 5% hydrochloric acid medium. The detection limits were 0.0089 (As), 0.0081 (Sb), 0.0081 (Bi), 0.0017 (Hg) $\mu\text{g/g}$. The relative standard deviation (RSD, $n=12$) of the results was 0.82%~7.6%, and the accuracy was $\text{LgC} = -0.01 \sim 0.02$. The method is simple, low-cost, accurate, and can meet the requirements of industry specifications. It is suitable for the determination of As, Sb, Bi, Hg and other four elements in river sediment and soil of 1 : 50,000 regional geological survey samples.

Keywords 1 : 50000 regional geological survey sample; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; As; Sb; Bi; Hg

收稿日期:2018-12-20 修回日期:2018-03-21

作者简介:谭丽娟,女,工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail:304624983@qq.com

本文引用格式:谭丽娟,唐玉霜,黄利宁,等.氢化物发生-原子荧光光谱法测定 1 : 5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素[J].中国无机分析化学,2019,9(4):-.

TAN Lijuan, TANG Yushuang, HUANG Lining. et al. Determination of Regional Geochemical Survey(1 : 50000) Samples of As, Sb, Bi, Hg by Hydride Generation - Atomic Fluorescence Spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):-.

前言

区域地质调查是地质勘查最为基础的调查研究工作,是一项具有战略意义的基础地质工作。目前,我国所进行的主要是 1:5 万和 1:25 万区域调查工作。1:5 万区域地质调查通常以 1:20、1:25 万等小比例尺区域地质调查中有异常反应的元素,或测定区域内已知矿化元素和具有找矿意义的伴生元素和指示元素为依据进行分析,样品形态有水系沉积物、土壤、岩石等^[1-3]。地质实验测试是地质调查工作的重要组成部分和重要的技术手段之一,其产生的数据是完成地质填图的重要依据。在 1:5 万区域地质调查样品分析中,氢化物发生-原子荧光光谱法是测定 As、Sb、Bi、Hg、Ge、Se 等元素的不二选择。采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定 1:5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 更是一种简便、快捷、准确且无环境污染的绿色环保方

法,与区域地质化学样品适于大规模操作、快速、经济、准确和高效等分析要求理念相符合^[4-8]。

1 实验部分

1.1 方法提要

试样经王水分解,在盐酸(5%)介质中,用硫脲-抗坏血酸将五价砷、锑还原为三价,再用硼氢化钾,还原为氢化物。在盐酸(5%)介质中,试样中的 As、Sb、Bi 和 Hg 元素与硼氢化钾作用生成 AsH₃、SbH₃、BiH₃ 和 HgH₃。以空心阴极灯为光源,用双道无色散 AFS 仪分别测定 As、Sb、Bi 和 Hg 的荧光强度。加入铁盐消除共存元素的干扰。

1.2 实验仪器及条件

AFS-9800 型双道氢化物-无色散原子荧光光谱仪(北京科创海光仪器有限公司),As、Sb、Bi、Hg 无极放电空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。实验条件见表 1。

表 1 原子荧光光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of atomic fluorescence spectrometer

测定元素	灯电流 /mA	辅助灯电流 /mA	光电倍增管负高压/V	原子化温度/°C	原子化器高度/mm	载气 Ar 流量/(mL·min ⁻¹)	屏蔽气 Ar 流量/(mL·min ⁻¹)	读数时间/s	延迟时间/s
As	20~80	10~40	270~350	850	8	300	900	10	4
Sb	20~90	10~45	270~350	850	8	300	900	10	4
Bi	30~60	15~30	280~350	850	10	400	1 000	14	3
Hg	10~30	0	280~350	850	10	400	1 000	14	3

注:空心阴极灯电流和光电倍增管负高压视样品分析浓度范围而定。载气、屏蔽气均为高纯液体氩气(纯度 99.999%)。

1.3 试剂配制

1.3.1 试剂

分析中仅使用确认为分析纯的试剂,高纯蒸馏水(去离子水)或亚沸蒸馏水。在空白实验中,若已检测到所用试剂中含有大于本方法所列出的各元素方法检出限的量,并确认已经影响试料中该元素低量的测定时,则净化试剂。盐酸、硝酸、氢氧化钠、硼氢化钾、硫脲、抗坏血酸等试剂皆为优级纯。

硫脲-抗坏血酸混合还原剂(5%),用时现配;硼氢化钾溶液(20 g/L),用时现配;铁盐稀释溶液(1 mg/mL)。

1.3.2 标准溶液

As、Sb、Bi、Hg 标准储备溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心),标准溶液由储备溶液进行逐级稀释而成。

砷标准溶液(50、5 μg/mL),锑标准溶液(50、5、0.5 μg/mL),铋标准溶液(100、10、1 μg/mL),汞标准溶液(100、10、0.5 μg/mL)。

1.4 实验方法

1.4.1 样品处理

称取 0.1~0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于 25 mL 比色管中(注意尽量不要使样品沾在比色管的内壁上),加入 10 mL 王水(1+1),摇匀。置于沸水浴中分解 1 h,期间至少摇动一次,取下冷至室温后,用酒石酸(5%)溶液稀释至刻度,混匀,静置澄清备用。同批随带两份空白。

1.4.2 样品测定

As、Sb 双道同时测定:分取清液 5 mL 于 10 mL 比色管(仪器自带聚四氟乙烯塑料管),加 2 mL 铁盐和 3 mL 硫脲-抗坏血酸混合还原剂(5%),摇匀,放置 30 min(视环境温度而定,冬天放置时间更久),按仪器工作条件进行测定。

As、Sb 工作曲线(混合溶液):配制成 As 和 Sb 分别为 0.000、0.010、0.025、0.050、0.100、0.200、0.300 μg/mL 和 0.000、0.005、0.010、0.015、0.020、0.030、0.040 μg/mL 的系列标准工作溶液,同试样一样含有一定量铁盐及硫脲-抗坏血酸混合

还原剂,用盐酸(5%)稀释至刻度,摇匀。

Bi、Hg 双道同时测定:分取清液 5 mL 于 10 mL 比色管(仪器自带聚四氟乙烯塑料管),加 5 mL 铁盐,摇匀,放置 5 min,按仪器工作条件进行测定。

Bi、Hg 混合标准工作曲线溶液:配制成 Bi 和 Hg 分别为 0.000、0.010、0.020、0.040、0.060、0.080、0.100 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.000、0.005、0.010、0.015、0.020、0.030、0.040 $\mu\text{g/mL}$ 系列标准工作溶液,同试样一样含有一定量铁盐,用盐酸(5%)稀释至刻度,摇匀。

2 结果讨论

2.1 干扰及消除

氢化物发生法中,干扰主要有液相干扰和气相干扰两种。对原子荧光光谱法来说,其气相干扰远远小于相应的氢化物发生—原子吸收光谱法。具体来说,Cu、Co、Ni 等会干扰 As、Sb 元素的测定,这些干扰可通过加入硫脲—抗坏血酸(5%)混合溶液而消除。当 HCl 的浓度大于 2.5 mol/L 时,硫脲还可起到还原剂的作用,将五价砷还原至三价。高含量的 Sb 可导致气相干扰,这种干扰可借助于使形成的氢化物通过含 KMnO_4 的吸收液而消除。Cu、Co、Ni 及 Au 等会干扰 Bi 元素的测定,其中 Cu 和

Au 的干扰可通过加入硫脲消除,但是使用掩蔽剂将会降低检测的灵敏度。若在进行分析的溶液中加入 Fe^{3+} 盐,并调整其浓度至 1 mg/mL,可显著地提高上面所提及的干扰元素的允许含量。其它可形成氢化物的元素,在其含量不高于 10 $\mu\text{g/mL}$ 的情况下不会对 As、Sb、Bi 的测定造成影响。Se、Te 的存在将会严重地干扰 Hg 的测定,Au、Ag、Pt、Pd 也可导致一些干扰。贵金属的干扰可通过加入硫脲作为掩蔽剂而消除。降低硼氢化钠的浓度和加入 Fe^{3+} 盐也可减少上面所提及的元素的干扰。除了 Se、Te 之外,其它可形成氢化物的元素,在其含量不高于 10 $\mu\text{g/mL}$ 的情况下不会对 Hg 的测定造成影响。如果共存的可形成氢化物的元素含量高于 200 $\mu\text{g/mL}$,那么分子产生的荧光或散射现象的发生将会导致光谱被干扰。此时可以通过分离与富集的方法(如 As 的测定中其它共存元素含量过高则可采用氢氧化铁沉淀的方法来捕集)或更换方法来测定。但基于区域地质调查样品均匀的性质及趋于一致性,一般此类异常样品不多。不影响此法对区域地质调查大批量样品的快速、高效测定。以 As、Sb、Bi 浓度 2.00 $\mu\text{g/L}$,Hg 浓度 0.8 $\mu\text{g/L}$ 为例,对还原条件进行实验,结果见表 2。

表 2 元素条件对比实验

Table 2 Elemental conditions contrast experiment

条件	As 荧光强度	Sb 荧光强度	Bi 荧光强度	Hg 荧光强度
不加 5% 硫脲—抗坏血酸	499.342	477.033	732.784	1 053.980
加入 5% 硫脲—抗坏血酸	501.774	504.205	739.958	1 051.244
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Cu	321.001	256.890	400.467	1 042.367
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Cu, 5% 硫脲—抗坏血酸	498.400	500.545	731.512	1 048.390
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Co	288.908	369.056	313.768	1 015.097
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Co, 5% 硫脲—抗坏血酸	505.766	510.901	722.092	1 075.117
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Ni	300.311	288.080	500.190	1 000.100
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Ni, 5% 硫脲—抗坏血酸	500.007	512.245	730.897	1 070.051
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Au	—	—	—	744.880
加入 10 $\mu\text{g/L}$ Ni, 1 mg/mL 铁盐	—	—	—	1 050.005

2.2 仪器条件的优化

1) 双道同测,对灯电流的选择十分重要。既要保证高灵敏度又要降低干扰。不同的灵敏度要求可以选择不同的灯电流。光电倍增管的负高压越高,检测到的灵敏度越高,当采用较高负高压时应注意室内光线对基线的影响。灯电流和光电倍增管负高压可以视分析样品的一般浓度进行调节,在保证仪器灵敏度的前提下,采取尽量减小灯电流和负高压以延长其工作寿命,达到经济目的。实验中在进行

大规模样品扫样式检测选择条件为:As、Sb 负高压 270 V, Bi、Hg 280 V; As 灯电流 30 mA(辅助 15 mA), Sb 40 mA(辅助 20 mA), Bi 40 mA(辅助 20 mA), Hg 10 mA(辅助 0 mA)。

2) 载气的目的是将反应后的氢化物和氢气的混合气体带入原子化器,载气流量一般在 300~500 mL/min。气体流量过高则会冲散反应原子浓度,降低灵敏度;流量过低则难以将气体混合物顺利、迅速的带入石英炉。外层屏蔽气可以防止周围大气的

渗入,从而保证了较高和稳定的荧光效率。一般屏蔽气流量采用 800~1 000 mL/min。实验选择 As、Sb 载气流量为 300 mL/min, Bi、Hg 400 mL/min; As、Sb 屏蔽气流量为 900 mL/min, Bi、Hg 1 000 mL/min。

3) 原子化器高度即炉高,是指光束离开石英炉炉口的距离。距离过小将导致气相干扰,同时由于光源射到炉口所引起的反射光过强(表现为较高空白强度),从而得不到好的检出限,一般建议不小于 5 mm。炉高过高,使得光束照射在火焰的尾焰上,尾焰体积较小且易晃动,则会导致灵敏度下降,而下降的程度则取决于分析元素氧化物的离解能,如铋的荧光强度随炉高增大而下降的趋势要比砷慢得多。实验中一般选择原子化器高度为 8 mm。

4) 读数时间和延迟时间的选择能有效地采集最

佳峰面积,减小测量残留,增强测量准确度。

2.3 方法的检出限

按给定方法,取不含待测元素但含有基体的空白样品 11 份和标准曲线溶液 5 份,按分析方法规定的操作条件平行测定,按公式(1)计算方法检出限(DL)。

$$DL = 3SD/K \quad (1)$$

$$\text{式中 } SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \bar{x} = \text{为空白的强度平均值, } x_i \text{ 为空白单次测量强度值, } K \text{ 为工作曲线的斜率, } K = IF/C。$$

以 As、Sb、Bi 浓度分别为 0、1、2、4、8、10 $\mu\text{g/L}$, Hg 为 0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 $\mu\text{g/L}$ 为工作曲线进行测定,检出限结果见表 3。

以 As、Sb、Bi 浓度分别为 0、1、2、4、8、10 $\mu\text{g/L}$, Hg 为 0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 $\mu\text{g/L}$ 为工作曲线进行测定,检出限结果见表 3。

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limit of element analysis method

项目	As 荧光强度	Sb 荧光强度	Bi 荧光强度	Hg 荧光强度
空白	-0.994	7.132	-0.494	22.222
STD1	290.652	198.040	379.678	554.166
STD2	501.774	504.205	739.958	1 051.244
STD3	038.730	1 390.545	1 371.512	1 548.830
STD4	2 058.806	2 369.310	2 813.768	2 076.158
STD5	2 458.173	2 935.735	3 228.022	3 275.017
检出限(DL)/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.008 9	0.008 1	0.009 1	0.001 7
1:5 万要求/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1.00	0.20	0.10	0.005
1:20 万要求/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1.00	0.20	0.10	0.005

2.4 方法的精密度与准确度实验

对 GBW07401、GBW07108、GBW07308、GBW07309 等 12 个国家一级标准物质中的每一个样品进行 12 次平行测定,按 1:5 万区域地质调查

样品分析方法准确度、精密度要求公式作计算,计算平均值与该标准物质的标准值之间的标准偏差 S、对数误差 $\Delta \lg C$ 和相对标准偏差 RSD,见表 4~7。

表 4 As 元素实验分析结果

Table 4 The element of As Analysis results of experiments

As	GBW 07401	GBW 07402	GBW 07403	GBW 07404	GBW 07405	GBW 07406	GBW 07106	GBW 07107	GBW 07108	GBW 07307	GBW 07308	GBW 07309
12 次的平均值 $C_j/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	34.04	13.69	4.44	57.48	411.98	218.86	9.17	1.35	4.70	83.73	2.42	8.54
标准值 $C_S/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	34.00	13.70	4.40	58.00	412.00	220.00	9.10	1.40	4.70	84.00	2.40	8.40
标准偏差 $S/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.28	0.27	0.17	1.73	6.92	4.96	0.30	0.07	0.29	2.84	0.08	0.32
准确度 $\Delta \lg C$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
精密度 RSD/%	0.82	2.0	3.8	3.0	1.7	2.3	3.3	5.2	6.1	3.4	3.3	3.7

表 4~7 数据统计表明,As、Sb、Bi、Hg 4 种元素的准确度均小于 0.05,含量范围在检出限 3 倍以内的元素精密度均小于 9%,含量范围在检出限 3 倍以上

的元素精密度均小于 10%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)和《1:5 万区域地质调查总则》(DZ/T0001—1991)的要求。

表5 Sb元素实验分析结果

Table 5 The element of Sb Analysis results of experiments

Sb	GBW 07401	GBW 07402	GBW 07403	GBW 07404	GBW 07405	GBW 07406	GBW 07106	GBW 07107	GBW 07108	GBW 07307	GBW 07308	GBW 07309
12次的平均值 $C_j/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.87	1.31	0.45	6.31	34.37	59.36	0.63	0.18	0.43	2.56	0.23	0.78
标准值 $C_s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.87	1.30	0.44	6.30	35.00	60.00	0.60	0.18	0.43	2.60	0.24	0.81
标准偏差 $S/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.02	0.12	0.03	0.25	1.01	1.44	0.05	0.01	0.04	0.11	0.03	0.04
准确度 ΔLgC	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02
精密度 RSD/%	2.7	8.8	6.9	3.9	2.9	2.4	8.5	8.2	9.6	4.1	12.5	4.9

表6 Bi元素实验分析结果

Table 6 The element of Bi Analysis results of experiments

Bi	GBW 07401	GBW 07402	GBW 07403	GBW 07404	GBW 07405	GBW 07406	GBW 07106	GBW 07107	GBW 07108	GBW 07307	GBW 07308	GBW 07309
12次的平均值 $C_j/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.25	0.39	0.17	1.03	40.97	48.70	0.19	0.24	0.16	0.67	0.20	0.43
标准值 $C_s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.20	0.38	0.17	1.04	41.00	49.00	0.18	0.23	0.16	0.66	0.19	0.42
标准偏差 $S/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.09	0.03	0.01	0.03	1.67	1.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
准确度 ΔLgC	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01
精密度 RSD/%	7.1	7.6	5.1	3.4	4.1	2.1	5.8	5.7	2.2	1.7	5.5	2.7

表7 Hg元素实验分析结果

Table 7 The element of Hg Analysis results of experiments

Hg	GBW 07401	GBW 07402	GBW 07403	GBW 07404	GBW 07405	GBW 07406	GBW 07106	GBW 07107	GBW 07108	GBW 07307	GBW 07308	GBW 07309
12次的平均值 $C_j/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	33.60	15.54	59.79	597.19	288.80	71.08	8.15	10.12	16.08	55.24	43.91	81.19
标准值 $C_s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	32.00	15.00	60.00	590.00	290.00	72.00	8.00	10.00	16.00	53.00	42.00	83.00
标准偏差 $S/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	2.56	0.73	1.70	15.04	9.03	1.48	0.31	0.31	0.24	3.70	2.86	3.57
准确度 ΔLgC	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	-0.01
精密度 RSD/%	7.6	4.7	2.8	2.5	3.1	2.1	3.9	3.0	1.5	6.7	6.5	4.4

3 结论

主要研究 AFS-9800 型双道氢化物-无色散原子荧光光谱仪测定 1:5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素的方法,对实验过程做了大量研究,经各种实验条件验证,极大提高了工作效率,缩短了分析周期,分析结果准确可靠。该方法的检出限、准确度、精密度均能达到 1:5 万区域地质调查样品分析规则要求,确立了用 AFS-9800 型双道氢化物-无色散原子荧光光谱仪测定 1:5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素含量的最佳实验方案,能够大大满足本单位及相关单位大批量 1:5 万区域地质调查样品的分析需要。

参考文献

- [1]王圆圆.中国公益性地质调查事业发展史[D].北京:中国地质大学(北京),2013.
- [2]赵家仁,顾德绵.1:5万区域化探样品测试开发性试验[J].国土资源(Land & Resources),1986,3(3):261-270.
- [3]周国华.多目标区域地球化学调查:分析测试面临的机遇和挑战[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2010,29(6):296-300.
- [4]罗治定,陈庆芝,金倩,等.预还原氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定化探样品中的 As、Sb、Bi、Hg[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(2):17-21.
- [5]孙明新.原子荧光光谱法测定地质样品中砷、锑、铋、汞时出现的若干问题及解决方法[J].化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2008,17(2):71-73.
- [6]索有瑞,隋一良.氢化物发生无色散原子荧光光谱法测定化探样品中的微量砷和锑[J].青海国土经略(Management & Strategy of Qinghai Land & Resources),1984,1(2):53-57.
- [7]修凤凤,樊勇,李俊雨.氢化物发生-原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锑[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2017,7(2):31-33.
- [8]赵亚娟.氢化物-原子荧光光谱法测定化探样品中砷、锑[J].硅谷(Silicon Valley),2011,10(11):22.