

文章编号: 0254-5357(2010)03-0319-03

氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中汞硒砷

赵斌, 陈志兵, 董丽

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 植物样品经硝酸-高氯酸一次湿法消解后,用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定汞、硒、砷。测定时加入消泡剂磷酸三丁酯,可有效消除泡沫,降低记忆效应,提高精密密度。方法精密密度(RSD, $n = 12$)为汞 2.96%, 硒 0.96%, 砷 2.49%。经加标回收试验和国家一级标准物质验证,测定结果与标准值吻合。

关键词: 氢化物发生; 原子荧光光谱法; 汞; 硒; 砷; 植物样品

中图分类号: O657.31; O614.243; O613.52; O613.63

文献标识码: B

Determination of Hg, Se and As in Plant Samples by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHAO Bin, CHEN Zhi-bing, DONG Li

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of mercury, selenium and arsenic in plant samples by atomic fluorescence spectrometry was developed. The samples were digested with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ and tributyl phosphate (TBP) was added for effectively eliminating foam, reducing memory effect and improving the accuracy. The method has been applied to the determination of trace Hg, Se and As in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with certified values. The recovery test was satisfactory with precision (RSD, $n = 12$) of 2.96%, 0.96% and 2.49% for Hg, Se and As, respectively.

Key words: hydride generation; atomic fluorescence spectrometry; mercury; selenium; arsenic; plant sample

氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)是近年来发展起来的一种新的痕量元素分析方法,操作简单、快速,基体干扰少,灵敏度高,节省试剂,结果可靠,仪器性能稳定,值得推广应用^[1-5]。用AFS法测定植物中的汞、硒、砷已有报道^[6-10]。研究人员通常针对一个或两个元素,采取电热板湿法消解或微波消解, HG-AFS法进行测定。本文采用较为简单的,一般实验室都可进行的电热板湿法消解进行前处理。用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 对植物样品进行一次消解, HG-AFS测定时在硼氢化钾还原剂中加入消泡剂,在同一份溶液中同时测定汞和硒,再在剩余溶液中加入预还原剂测定砷,实现了一次溶矿一份溶液中测定汞、硒、砷。电热板湿法消解比微波消解设备要求低,而且一次可处理大批样品。通过加标回收试验和国家一级标准物质的测定,该方法具有速度快、检出限低、精密密度好、准确度高等优点,适合植物样品中Hg、Se、As的批量分析。

经实验优化后最佳仪器测量条件见表1。

表1 仪器测量条件

Table 1 Working conditions of the instrument

仪器参数	Hg	Se	As
灯电流/mA	30	90	60
负高压/V	280	300	270
原子化温度/°C	200	200	200
原子化器高度/mm	8	8	8
载气流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	300	300	300
屏蔽气流/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	800	800	800
注入量/mL	0.5	0.5	0.5
读数时间/s	8	8	8
延时时间/s	0.5	0.5	0.5
重复次数	1	1	1
有效测量次数	1	1	1
测量方式	标准曲线	标准曲线	标准曲线
读数方式	峰面积	峰面积	峰面积

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-8120型双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); Hg、Se、As特制空心阴极灯; 双泵断续流动氢化物发生以及气-液分离系统。

1.2 标准溶液和主要试剂

Hg标准储备溶液: 准确称取0.1354 g 优级纯氯化汞于100 mL烧杯中,加入10 mL HNO_3 , 溶解后移入100 mL容量瓶中,加入1 mL 0.1 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,用水稀释至刻

收稿日期: 2009-08-19; 修订日期: 2010-01-12

作者简介: 赵斌(1971-),男,江苏镇江人,工程师,从事分析测试工作。E-mail: zhibingc@126.com。

度,摇匀备用。此溶液 $\rho(\text{Hg}) = 1.000 \text{ g/L}$ 。

Hg 标准溶液:将 Hg 标准储备溶液逐级稀释,保持 1.6 mol/L HNO_3 的酸度和 0.01 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度,得到 Hg 标准溶液。此溶液 $\rho(\text{Hg}) = 0.040 \text{ mg/L}$ 。

Se 标准储备溶液:称取 0.1250 g 金属硒(光谱纯)置于 200 mL 烧杯中,加入 40 mL 8 mol/L HNO_3 ,微热溶解,转入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 $\rho(\text{Se}) = 0.5000 \text{ g/L}$ 。

Se 标准溶液:将 Se 标准储备溶液逐级稀释,保持 1.6 mol/L HNO_3 的酸度,得到 Se 标准溶液。此溶液 $\rho(\text{Se}) = 0.40 \text{ mg/L}$ 。

As 标准储备溶液:准确称取 0.1320 g 预先在 105 °C 烘干 2 h 的高纯 As_2O_3 于 100 mL 烧杯中,加入 8 mL 20 g/L NaOH 溶液,搅拌使其完全溶解,用 7.2 mol/L H_2SO_4 中和至微酸性,移入 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 浓 HCl,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 $\rho(\text{As}) = 1.000 \text{ g/L}$ 。

As 标准溶液:将 As 标准储备溶液逐级稀释,保持 1.2 mol/L 的 HCl 酸度,得到 As 标准溶液。此溶液 $\rho(\text{As}) = 1.0 \text{ mg/L}$ 。

硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取 6 g 硫脲、6 g 抗坏血酸,用 1.2 mol/L HCl 搅拌溶解后,定容至 100 mL。

KBH_4 溶液(20 g/L, 2 g/L NaOH 介质)。

$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 混合酸:量取 200 mL 浓 HNO_3 , 加入 10 mL HClO_4 , 混匀。

HCl、 HNO_3 、 HClO_4 均为分析纯; 6 mol/L HCl。

1.3 样品分析

称取 1.0 g 样品于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 混合酸,盖上表面皿,放置过夜。次日在电热板上加热消化。样品蒸至小体积,水冲洗表面皿,蒸至刚冒 HClO_4 白烟为止。取下稍冷却,加入 5 mL 6 mol/L HCl,煮沸,取下冷却。用水将消化液转入 25 mL 比色管中,加水定容,摇匀。该溶液直接用 HG-AFS 法测定 Hg 和 Se。

分取溶液 10 mL,加入 2 mL 硫脲-抗坏血酸混合液,摇匀,放置 20 min 备用,用 HG-AFS 测定 As。

1.4 标准曲线制作

1.4.1 汞和硒的标准曲线

将 Hg 和 Se 的标准溶液配成 $\rho(\text{Hg}) = 0.040 \text{ mg/L}$ 和 $\rho(\text{Se}) = 0.40 \text{ mg/L}$ 的混合标准溶液。吸取混合标准溶液 0、0.25、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL,分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL HClO_4 、20 mL 6 mol/L HCl,用水定容至 100 mL,摇匀。其对应的 Hg 标准曲线为 0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 $\mu\text{g/L}$,对应的 Se 标准曲线为 0、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.4.2 砷的标准曲线

吸取 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 的 As 标准溶液(1.0 mg/L),分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 3 mL HClO_4 、20 mL 6 mol/L HCl、16.5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,水定容至 100 mL,摇匀。其对应的 As 标准曲线为 0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.5 测定

将标准溶液与样品一起在 AFS 上测定,记录其荧光强度(I_f),用标准曲线法求得样品中 Hg、Se、As 的含量。

2 结果与讨论

2.1 硼氢化钾浓度的影响

KBH_4 的浓度影响荧光强度。本文实验表明,当 $\rho(\text{KBH}_4) < 15 \text{ g/L}$ 时,荧光强度随着 KBH_4 浓度的降低而快速下降,且经常出现熄火和起火不稳现象;当 $\rho(\text{KBH}_4) > 25 \text{ g/L}$ 时,反应太剧烈,噪声大,影响测定精度;当 $15 \text{ g/L} \leq \rho(\text{KBH}_4) \leq 25 \text{ g/L}$ 时,火焰稳定,荧光强度最大,且基本一致。故本文选择 $\rho(\text{KBH}_4) = 20 \text{ g/L}$ 。

2.2 消泡剂

植物样品用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 消解,一般采用微波消解^[11-14]或在电热板上反复多次添加 HNO_3 进行消解^[15-16]。对黏度较大、泡沫多的有机类样品进行分析时,记忆效应非常严重,重复测定精密度差。

本实验采用在电热板上用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 对植物样品进行一次加热消解,加入消泡剂磷酸三丁酯,当在消解样品中加入消泡剂时,能够有效消除泡沫,降低记忆效应,但重复测定的精密度不理想;将消泡剂直接加入 KBH_4 溶液时,不仅能有效消除泡沫,降低记忆效应,而且能够有效提高样品测定的精密度。

消泡剂的用量:在 1000 mL 20 g/L 的 KBH_4 溶液中,加入 3 滴磷酸三丁酯即可获得满意的实验效果。本实验采用加入 5 滴,以确保消除泡沫。

2.3 标准曲线线性范围

分别用 Hg、Se、As 的标准溶液配制标准曲线。

Hg 的回归方程: $I = 1900.6043\rho - 8.9815$,相关系数为 0.9999。

Se 的回归方程: $I = 196.3431\rho - 4.9950$,相关系数为 1.0000。

As 的回归方程: $I = 87.0610\rho - 33.0220$,相关系数为 0.9998。

通过实验,测得标准曲线的线性范围为: Hg 0 ~ 50 $\mu\text{g/L}$, Se 0 ~ 100 $\mu\text{g/L}$, As 0 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 精密度和检出限

分别对国家一级标准物质 GBW 07604(杨树叶)测定 12 次,方法精密度(RSD)见表 2。

表 2 精密度试验

Table 2 Precision test of the method

元素	$w_B/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			RSD/%		
	标准值	分次测定值	平均值			
Hg	0.026 ± 0.003	0.0267	0.0270	0.0283	0.0268	2.96
		0.0274	0.0274	0.0273		
		0.0265	0.0270	0.0261		
		0.0263	0.0254	0.0259		
Se	0.14 ± 0.01	0.145	0.144	0.145	0.144	0.96
		0.145	0.145	0.144		
		0.143	0.145	0.145		
		0.143	0.141	0.142		
As	0.37 ± 0.06	0.368	0.365	0.356	0.356	2.49
		0.366	0.361	0.358		
		0.358	0.353	0.352		
		0.348	0.352	0.336		

对样品的空白溶液分别测定 12 次,以 3 倍标准偏差计算方法检出限分别为:Hg 0.197 ng/g,Se 16.9 ng/g,As 5.2 ng/g。

2.5 加标回收试验

用本方法处理样品,测定样品中 Hg、Se、As 的同时,用

国家一级标准物质 GBW 07604(杨树叶)、GBW 07605(茶叶)、GBW 10010(大米)、GBW 10012(玉米)和 GBW 010015(菠菜)进行加标回收试验,结果列于表 3。

表 3 加标回收试验

Table 3 Recovery test of the method

标准物质 编号	$w(\text{Hg})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				回收率 R/%	$w(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				回收率 R/%	$w(\text{As})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				回收率 R/%
	标准值	加入量	测定值			标准值	加入量	测定值			标准值	加入量	测定值		
GBW 07604	0.026	0.010	0.0368	108.0	0.14	0.10	0.233	93.0	0.37	0.25	0.615	98.0			
		0.020	0.0456	98.0			0.20	0.331			95.5	0.50	0.891	104.2	
GBW 07605	0.013	0.010	0.0236	106.0	0.072	0.10	0.173	101.0	0.28	0.25	0.545	106.0			
		0.020	0.0333	101.5			0.20	0.266			97.0	0.50	0.783	100.6	
GBW 10010	0.0053	0.005	0.0110	114.0	0.061	0.05	0.108	94.0	0.102	0.25	0.369	106.8			
		0.010	0.0159	106.0			0.10	0.159			98.0	0.50	0.681	115.8	
GBW 10012	0.0016	0.005	0.0068	104.0	0.021	0.05	0.068	94.0	0.028	0.25	0.297	107.6			
		0.010	0.0120	104.0			0.10	0.117			96.0	0.50	0.595	113.4	
GBW 10015	0.020	0.010	0.0308	108.0	0.092	0.10	0.186	94.0	0.23	0.25	0.483	101.2			
		0.020	0.0393	96.5			0.20	0.294			101.0	0.50	0.742	102.4	

3 植物标准物质分析

用本方法对国家一级标准物质 GBW 07604、GBW 07605、GBW 10010、GBW 10012 和 GBW 010015 进行测定,表 4 结果表明,测定值与标准值相吻合。用本方法测定植物中的 Hg、Se、As 是可行的。

表 4 标准物质分析

Table 4 Analytical results of Hg, Se and As in National Standard Reference Materials

标准物质编号	待测元素	$w_B/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$		相对误差 RE/%
		标准值	测定值	
GBW 07604	Hg	0.026 ± 0.003	0.0267	2.7
	Se	0.14 ± 0.01	0.144	2.9
	As	0.37 ± 0.06	0.356	-3.8
GBW 07605	Hg	0.013	0.0119	-8.5
	Se	0.072	0.075	4.2
	As	0.28 ± 0.03	0.267	-4.6
GBW 10010	Hg	0.0053	0.0057	7.5
	Se	0.061	0.0579	-5.1
	As	0.102 ± 0.008	0.102	0
GBW 10012	Hg	0.0016	0.0017	6.2
	Se	0.021	0.0196	-6.7
	As	0.028 ± 0.006	0.0276	-1.4
GBW 10015	Hg	0.020	0.0229	14.5
	Se	0.092	0.087	-5.4
	As	0.23 ± 0.03	0.24	4.3

4 参考文献

[1] 石杰,龚雪云,朱永琴. 氢化物发生-原子荧光法测定中药葶苈子和黄连中的铅[J]. 光谱实验室,2003,20(4):627-629.

[2] 李云春,弓振斌,温裕云. 中药成药中 As、Pb 的流动注射氢化物发生非色散原子荧光光谱法测定[J]. 分析测试学报,

2003,22(6):48-51.

[3] 贾志刚,王喆,李方实. 表面活性剂存在下氢化物发生原子荧光法测定微量硒的研究及应用[J]. 广东微量元素科学,2004,11(2):43-48.

[4] 王久荣,潘亚非. 氢化物原子吸收法测定土壤和植物样品中的汞[J]. 湖南农业科学,1999(4):44-45.

[5] 江志刚. 氢化物-原子荧光法测定粮食中砷[J]. 分析测试学报,1999,18(1):58-60.

[6] 郑民奇,王党徽,孙泽坤. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中硒[J]. 岩矿测试,2007,26(5):416-418.

[7] 阮新,李秀勇,王晓洁,杨立红. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定豌豆中的硒[J]. 光谱实验室,2007(6):1029-1032.

[8] 杨莉丽,张德强,高英,苑春刚,张艳欣,孙汉文. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定中草药中硒[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(2):368-370.

[9] 王小平,马以瑾,徐元春. 原子荧光光谱法测定不同产地茶叶中 As、Se、Hg 和 Bi 四种元素含量[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(7):1653-1657.

[10] 陈树榆,张志峰,余华明. HG-ICP-MS 同时测定生物样品中痕量 As、Se、Hg [J]. 分析实验室,2004,23(5):9-13.

[11] 孔英戈,周小波. 微波消解试样氢化物发生-原子荧光光谱法测定黄花菜中硒[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(4):297-298.

[12] 李明远. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定食品中微量元素硒[J]. 光谱实验室,2007,24(3):618-621.

[13] 朱宇芳. 微波消解-氢化物发生原子荧光法测定植物中汞和砷[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(3):52-53.

[14] 王元忠,刘鸿高,李涛,沙本才. 微波消化-氢化物原子吸收法测定大百合中砷的含量[J]. 化工技术与开发,2008,37(8):33-35.

[15] 阿力甫·阿布都,杨飞,阿依古丽·塔西. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定芹菜籽中的硒[J]. 光谱实验室,2009,26(4):915-917.

[16] 李小平. 氢化物原子荧光法测定植物样品中微量砷[J]. 农业环境保护,1991,10(4):173-174.