

微波消解 - 氢化物发生原子荧光法测定植物中汞和砷

朱宇芳

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要: 采用微波消解 - 氢化物发生原子荧光法测定植物中汞和砷, 优化了试验条件。汞在 $0 \mu\text{g/L} \sim 1.00 \mu\text{g/L}$ 、砷在 $0 \mu\text{g/L} \sim 20.0 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 方法检出限汞为 0.005 mg/kg (以取 0.1 g 样品消解定容至 10 mL 计), 砷为 0.010 mg/kg (以取 0.1 g 样品消解定容至 25 mL 计), 植物样品测定的 $\text{RSD} \leq 4.5\%$, 加标回收率为 $90.0\% \sim 107\%$ 。

关键词: 汞; 砷; 微波消解; 氢化物发生; 原子荧光法; 植物

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)03-0052-02

植物样品的消化方法有干法灰化^[1]和湿法消化^[2], 前者操作简便, 但耗时长; 后者耗酸量大, 对环境污染严重, 且空白值高。微波消解结合高压消解和微波快速加热两方面性能, 具有样品消解快、试剂消耗少、空白值低、避免挥发损失、回收完全等优点, 适用于痕量分析和超纯分析^[3]。氢化物发生原子荧光法操作简便, 灵敏度高, 基体干扰少, 分析结果稳定, 在环境^[4]、生物^[5]等领域得到了广泛应用。今采用微波消解 - 氢化物发生原子荧光法测定植物中汞和砷, 前处理简便, 消解完全, 结果满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

AFS-2202a型双道原子荧光光度计, 北京万拓仪器有限公司; MARS微波消解系统, 美国 CEM 公司; EG20A plus型电热板, 北京莱伯泰科仪器有限公司。

$1.000 \mu\text{g/L}$ 汞标准储备液, 国家标准物质研究中心; $10.0 \mu\text{g/L}$ 汞标准溶液: 用 10% 盐酸溶液将汞标准储备液逐级稀释而成; 100 mg/L 砷标准储备液, 国家标准物质研究中心; $100 \mu\text{g/L}$ 砷标准溶液: 用 10% 盐酸溶液将砷标准储备液逐级稀释而成; 5 g/L 氢氧化钾溶液; 0.5 g/L 硼氢化钾溶液: 称取 0.25 g 硼氢化钾, 溶于 500 mL 5 g/L 氢氧化钾溶液中, 用作测定汞还原剂; 30 g/L 硼氢化钾溶液: 称取 15 g 硼氢化钾, 溶于 500 mL 5 g/L 氢氧化钾溶液中, 用作测定砷还原剂; 50 g/L 硫脲 + 50 g/L 抗坏血酸混合溶液, 用作混合还原掩蔽剂; 试验用酸均为优级纯; 其他试剂为分析纯; 试验

用水为去离子水。

1.2 样品采集

采集泰州地区特征植物香樟树叶、梧桐树叶, 以及观赏植物吊兰, 清洗、干燥后磨碎, 过 60 目筛待用。

1.3 样品消解

称取 0.1 g 样品于消解内罐中, 加入 5 mL 浓硝酸, 放置一段时间后微波消解。根据样品数量设定消解功率, $1 \sim 6$ 个样品选择 400 W , $7 \sim 12$ 个样品选择 800 W , 13 个以上样品选择 1600 W , 再设定消解温度及保留时间, 分别为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 保留 5 min , $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 保留 8 min , $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 保留 25 min , 按此程序消解样品, 冷却后取出消解罐。对测汞样品, 将消解液置沸水中加热赶尽 NO_2 , 用 5% 盐酸溶液定容至 10 mL 待测。对测砷样品, 将消解液倒入聚四氟乙烯杯中, 于电热板上加热赶尽硝酸 (温度不超过 $140 \text{ }^\circ\text{C}$), 移入 25 mL 比色管, 加 5 mL 50 g/L 硫脲 + 50 g/L 抗坏血酸混合溶液, 用 10% 盐酸溶液定容, 放置 30 min 后待测。消解样品的同时做空白试验。

1.4 仪器工作条件

测汞: 灯电流 30 mA ; 原子化器高度 10 mm ; 原子化温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 负高压 320 V ; 载气流量 300 mL/min ; 屏蔽气流量 800 mL/min ; 测砷: 灯电流 65 mA ; 原子化器高度 8 mm ; 其他条件同汞。

1.5 标准系列制备

汞标准溶液系列: 分别吸取 $10.0 \mu\text{g/L}$ 汞标准

收稿日期: 2008-12-25 修订日期: 2009-02-26

作者简介: 朱宇芳 (1975-), 女, 江苏泰州人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

溶液 0 mL, 0.20 mL, 0.40 mL, 0.60 mL, 0.80 mL, 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加入 0.5 mL 浓盐酸, 用去离子水定容, 配制成 0 $\mu\text{g/L}$, 0.200 $\mu\text{g/L}$, 0.400 $\mu\text{g/L}$, 0.600 $\mu\text{g/L}$, 0.800 $\mu\text{g/L}$, 1.00 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液系列。

砷标准溶液系列: 分别吸取 100 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液 0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 浓盐酸和 5 mL 硫脲溶液, 用去离子水定容, 配制成 0 $\mu\text{g/L}$, 4.00 $\mu\text{g/L}$, 8.00 $\mu\text{g/L}$, 12.0 $\mu\text{g/L}$, 16.0 $\mu\text{g/L}$, 20.0 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液系列。

2 结果与讨论

2.1 消解方法

采用湿法消解植物样品时, 温度难以控制。温度太高, 溶液易碳化, 酸消耗量大; 温度太低, 消解速度慢, 易形成胶状物, 消解不完全。植物中含有大量有机物, 需加入高氯酸消解, 在酸量较少的情况下, 高氯酸遇到大量有机物易发生爆炸, 且高氯酸未赶尽会造成空白值偏高, 影响测定结果。该试验采用微波消解植物样品, 只需加入硝酸, 采取梯度升温方式, 低温下消解易氧化的有机物, 高温下消解难分解的有机物, 耗时短, 消解完全, 消解液呈无色透明或微黄。植物中有机物含量高, 为防止微波消解时反应剧烈, 可先将样品加酸冷消化一段时间。为避免酸残留对测定产生影响, 消解结束须将消解液置电热板上加热赶尽余酸。

2.2 酸介质

分别试验了盐酸、硝酸介质对荧光强度及测定值的影响, 结果表明, 采用盐酸、硝酸介质, 灵敏度相近。该试验测汞以 5% 硝酸溶液为介质, 测砷以 10% 盐酸溶液为介质, 灵敏度高且稳定。

2.3 硼氢化钾溶液质量浓度

试验表明, 汞在较低质量浓度硼氢化钾的作用下就能还原成单质汞, 而砷需用较高质量浓度的硼氢化钾还原生成氢化物。该试验测汞以 0.5 g/L 硼氢化钾溶液为还原剂, 测砷以 30 g/L 硼氢化钾溶液为还原剂, 灵敏度较高。

2.4 标准曲线

用该方法分别测定 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 1.00 $\mu\text{g/L}$ 汞和 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 20.0 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液系列, 以质量浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标, 绘制标准曲线。回归方程和相关系数分别为: 汞 $y = 388x - 2.58$, $r =$

0.9997; 砷 $y = 33.8x$, $r = 0.9999$

2.5 检出限

连续测定 11 次空白溶液, 以 3 倍标准偏差计算方法检出限, 汞为 0.005 mg/kg (以取 0.1 g 样品消解定容至 10 mL 计), 砷为 0.010 mg/kg (以取 0.1 g 样品消解定容至 25 mL 计)。

2.6 样品测定与精密度试验

用该方法测定国家标准物质茶叶 GBW 08513 [保证值汞 0.017 mg/kg, 砷 (0.180 \pm 0.049) mg/kg], 以及香樟树叶、梧桐树叶和吊兰, 平行测定 6 次, 结果见表 1。

表 1 样品测定与精密度试验结果

元素	样品	测定均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD/%
汞	茶叶	0.015	3.3
	香樟树叶	0.090	1.4
	梧桐树叶	0.042	2.7
	吊兰	0.027	2.5
砷	茶叶	0.182	3.6
	香樟树叶	0.313	2.2
	梧桐树叶	0.261	3.8
	吊兰	0.152	4.5

2.7 加标回收试验

用该方法对植物样品作加标回收试验, 结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

元素	样品测定值	加标后测定值	加标量	回收率
	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	%
汞	0.620	1.16	0.600	90.0
	0.880	1.95	1.00	107
砷	1.68	6.32	5.00	92.8
	1.03	11.3	10.0	103

[参考文献]

- [1] 黄灵芝. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定植物提取物中砷 [J]. 分析科学学报, 2004, 20(1): 109-110
- [2] 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
- [3] 王元忠, 刘鸿高, 李涛, 等. 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
- [4] 许建华, 田锋, 杜青, 等. 微波消解 - 原子荧光法测定土壤中汞、砷、硒 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 34-35
- [5] 王萍, 计时华, 钟鸣文. 微波消化法处理生物样品 [J]. 浙江预防医学, 1999(2): 57-59

本栏目责任编辑 姚朝英