

微波消解 - 原子荧光光谱法同时测定白洋淀芦苇中砷和镉

刘芃岩, 温春辉, 冯关涛, 康现江

(河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

摘要: 采用微波消解 - 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定芦苇中砷和镉, 优化了试验条件。砷在 $0 \mu\text{g/L} \sim 80.0 \mu\text{g/L}$ 、镉在 $0 \mu\text{g/L} \sim 10.0 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限分别为 $0.010 \mu\text{g/L}$ 和 $0.012 \mu\text{g/L}$, 样品测定的 RSD 为 $0.7\% \sim 2.0\%$, 平均加标回收率为 $84.0\% \sim 107\%$ 。

关键词: 砷; 镉; 微波消解; 原子荧光光谱法; 芦苇

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)06-0040-03

Determination of As and Cd in Reed of Lake Baiyangdian by Atomic Fluorescence Spectroscopy with Microwave Digestion

LIU Peng-yan, WEN Chun-hui, FENG Guan-tao, KANG Xian-jiang

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract The method of microwave digested-hydride generation atomic fluorescence spectrometry was established for determination of the arsenic and the cadmium in reed. The test conditions were optimized to obtain following results: good linearity of the arsenic from $0 \mu\text{g/L}$ to $80.0 \mu\text{g/L}$, of the cadmium from $0 \mu\text{g/L}$ to $10.0 \mu\text{g/L}$; the detection limits of arsenic at $0.010 \mu\text{g/L}$, of cadmium at $0.012 \mu\text{g/L}$; the RSD of samples from 0.7% to 2.0% ; the average recoveries from 84.0% to 107% .

Key words Arsenic; Cadmium; Microwave digestion; Atomic fluorescence spectrometry; Reed

白洋淀是中国海河平原上最大的湖泊, 以大面积芦苇而闻名。近年来白洋淀周围冶金业发展迅速, 金属污染日渐显露。砷和镉对人体均有致癌作用, 而芦苇对污染物有一定的修复作用^[1-4]。目前国内外有关芦苇对有害元素的吸收、积累、迁移和转化等方面的研究较多^[5-8], 而芦苇中镉的分析方法报道很少^[9-10], 一般采用原子吸收法, 芦苇中砷的测定尚未见报道。今采用密闭微波消解^[10] - 氢化物发生原子荧光光谱法^[11-16]同时测定白洋淀芦苇中砷和镉, 取得了满意的效果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

AFS-230型双道氢化物发生原子荧光光度计, 北京海光仪器公司; 砷、镉特种空心阴极灯, 北京有色金属研究总院; WX-4000型微波快速消解仪, 上海屹尧分析仪器有限公司。

1 000 mg/L 砷、镉标准储备液, 国家标准物质研究中心; 50.0 g/L 硫脲和抗坏血酸混合溶液: 称取 5.00 g 硫脲溶于 100 mL 水中, 再称取 5.00 g 抗坏血酸溶于此溶液, 临用时现配; 20 g/L 硼氢化钾溶液: 称取 0.4 g 氢氧化钾溶于 100 mL 水中, 再称取 2 g 硼氢化钾溶于此溶液, 临用时现配; 浓硝酸、浓盐酸, 优级纯; 双氧水及其他试剂均为分析纯; 水为二次蒸馏水。

1.2 样品处理

称取烘干磨碎并过 100 目筛的芦苇样品 0.197 g ~ 0.245 g 置于消化罐内, 加入 4 mL 硝酸和 2 mL 双氧水, 静置 5 min, 加盖后消化 13 min。

收稿日期: 2008-06-24 修订日期: 2008-10-08

基金项目: 保定市科学技术研究与发展计划基金资助项目 (06F01-2)

作者简介: 刘芃岩 (1964-), 女, 河北保定人, 教授, 博士, 从事环境污染与食品污染分析工作。

将消化液置于锥形瓶中赶酸, 冷却后转移至 50 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 硫脲和抗坏血酸混合溶液、10 mL 20% 盐酸溶液, 用二次蒸馏水定容、混匀, 放置 30 min 同时做空白试验。

1.3 微波消解条件

微波消解条件见表 1。

表 1 微波消解条件

步骤	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	压力 p/MPa	保持时间 t/min	功率 P/W
1	120	1.52	5	200
2	180	2.53	8	200

1.4 仪器工作条件

原子荧光光度计工作条件见表 2。

表 2 原子荧光光度计工作条件^①

元素	砷	镉
光电倍增管负高压 U/V	300	300
原子化器温度 $\theta/^\circ\text{C}$	200	200
原子化器高度 h/mm	7.5	7.5
灯电流 I/mA	60	30
载气流量 $q_V/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	400	400
屏蔽气流量 $q_V/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	800	800

^①载气和屏蔽气均为 Ar, 用标准曲线测定, 峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 微波消解试剂的选择

分别以盐酸 + 双氧水、硝酸 + 双氧水、硝酸 + 盐酸为消解剂, 考察对芦苇样品测定的影响, 结果表明用硝酸 + 双氧水效果最好。试验了不同硝酸和双氧水体积对测定的影响, 结果表明, 加入 4 mL 硝酸和 2 mL 双氧水即可达到满意的消解效果。不同体积硝酸和双氧水的消解效果见表 3。

表 3 不同体积硝酸和双氧水的消解效果

加入体积 V/mL		消解效果
硝酸	双氧水	
4	0	溶液中有絮状物
4	1	溶液稍浑浊
4	2	溶液清亮
4	3	溶液清亮
4	4	溶液中有沉淀物

2.2 仪器工作条件优化

2.2.1 负高压的选择

该试验采用双道原子荧光光度计, 砷和镉可以同时测定。在满足灵敏度的前提下, 应尽量选择较低的负高压, 有助于延长光电倍增管的使用寿命。试验表明, 负高压选择 300 V 较为适宜。

2.2.2 原子化器高度的选择

原子化器高度过低, 原子化效率低, 气相干扰严重, 过高又会导致灵敏度下降。该试验选择原子化器高度为 7.5 mm。

2.2.3 载气流量的选择

砷和镉的荧光强度随载气流量成峰形变化, 分别在 400 mL/min 和 500 mL/min 时达到峰值。该试验选择载气流量为 400 mL/min。

2.2.4 屏蔽气流量的选择

当屏蔽气流量 > 700 mL/min 时, 砷和镉的荧光信号趋于稳定。该试验选择屏蔽气流量为 800 mL/min。

2.2.5 灯电流的选择

镉的荧光强度随灯电流的增大而增强, 当增大至 40 mA 后, 信号不稳且有杂峰出现; 砷的荧光强度随灯电流变化不大, 60 mA 时信号值最稳定。该试验选择 60 mA 和 30 mA 为测定砷和镉的灯电流。

2.2.6 硼氢化钾质量浓度的选择

硼氢化钾作为氢化物发生的还原剂, 对方法灵敏度、准确度和稳定性有较大影响。质量浓度过高, 反应生成氢气量过大, 会引起气、液相干扰, 重现性差; 质量浓度过低, 气态物难以形成, 气化反应不完全, 会导致灵敏度下降。试验表明, 硼氢化钾的质量浓度在 5 g/L ~ 30 g/L 范围内变化时, 砷和镉的空白信号呈增大趋势。该试验选择硼氢化钾质量浓度为 20 g/L。硼氢化钾质量浓度对荧光强度的影响见图 1。

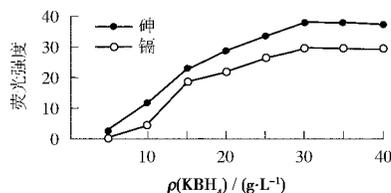


图 1 硼氢化钾质量浓度对荧光强度的影响

2.2.7 酸介质的影响

氢化物发生以一定的酸介质为基础, 酸度对信号的影响较大。该试验选择酸度为 4%。酸度对荧光强度的影响见图 2。

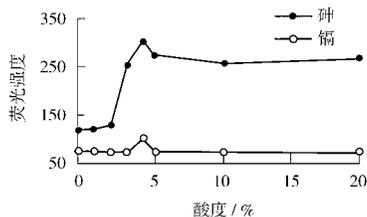


图 2 酸度对荧光强度的影响

2.2.8 硫脲和抗坏血酸质量浓度的选择

硫脲和抗坏血酸可消除部分共存离子干扰,其质量浓度会影响氢化物的发生。试验表明,硫脲和抗坏血酸质量浓度为 5 g/L~ 25 g/L 时,砷和镉的荧光信号基本恒定。该试验选择硫脲和抗坏血酸质量浓度为 20 g/L。

2.3 标准曲线与检出限

配制 0 μg/L ~ 80.0 μg/L 砷、0 μg/L ~ 10.0 μg/L 镉标准溶液系列,与样品相同步骤测定,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,结果见表 4。

连续测定空白溶液 11 次,依据 $LOD = 3 \times s / K$ 计算检出限(式中 s 为标准偏差, K 为曲线斜率),结果见表 4。

表 4 标准曲线与检出限

元素	回归方程	相关系数 r	检出限 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
砷	$Y = 21.6X + 211$	0.9999	0.010
镉	$Y = 9.63X + 70.5$	0.9999	0.012

2.4 精密度试验

连续测定 1.00 μg/L 砷、镉标准混合溶液 11 次, RSD 分别为 0.6%、1.1%。

2.5 加标回收试验

用该方法测定王家寨某芦苇样品,并作加标回收试验,结果见表 5。

表 5 加标回收试验结果 ($n = 6$)

元素	本底值 $w /$	加标量 $w /$	加标后测定均值	平均回	RSD
	$(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	$(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	收率 $\%$	$\%$
砷	100	50.0	142	84.0	1.5
		100	207	107	0.7
		200	292	96.0	1.3
镉	154	50.0	199	90.0	2.0
		100	257	103	1.0
		200	348	97.0	0.8

2.6 实际样品测定

用该方法测定白洋淀区 8 个地点的芦苇样品,结果见表 6。

表 6 实际样品测定结果

元素	南刘庄	采蒲台	端村	王家寨	鸳鸯岛	烧车淀	枣林庄	圈头
砷	127	82.3	90.7	100	80.4	80.7	87.2	44.4
镉	151	110	105	154	117	101	104	110

3 结语

采用微波消解 - 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定芦苇中砷和镉,缩短了样品前处理时间,减少了试剂用量,提高了工作效率,方法灵敏度高,重现性好,精密度与准确度均符合要求。

[参考文献]

[1] YE ZH, BAKER A JM, WONG M H, et al Copper tolerance, up take and accumulation by phragmites australis [J]. Chemosphere, 2003, 50: 795-800

[2] 董志成, 鲍征宇, 谢淑云, 等. 湿地芦苇对有毒重金属元素的抗性及其吸收和累积 [J]. 地质科技情报, 2008, 27(1): 80-84

[3] VYMAZAL J, SVEHLA J, KROPPELOVA L, et al Trace metals in Phragmites australis and Phalaris arundinacea growing in constructed and natural wetlands [J]. Science of the Total Environment 2007, 380(1-3): 154-162

[4] 李睿华, 管运涛, 何苗, 等. 河岸芦苇、茭白和香蒲植物带处理受污染河水中试研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(3): 493-497

[5] QUN W M, HAN J D, SHEN A L, et al Uptake and distribution of N, P and heavy metals in three dominant salt marsh macrophytes from Yangtze River estuary [J]. China Marine Environmental Research 2007, 64(1): 21-27

[6] STOLTZ E, GREGER M. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings [J]. Environmental and Experimental Botany, 2002, 47(3): 271-280.

[7] 吴建强, 黄沈发, 丁玲. 水生植物水体修复机理及其影响因素 [J]. 水资源保护, 2007, 23(4): 18-36

[8] 滑丽萍, 华珞, 王学东, 等. 芦苇对白洋淀底泥重金属污染程度的影响效应研究 [J]. 水土保持学报, 2006, 20(2): 103-105.

[9] 严森, 凌其聪, 鲍征宇. 微波消解 - 火焰原子吸收光谱法测定芦苇中的镉 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 25-26

[10] LANG G D, TACK F M G, VERLOO M G. Performance of selected destruction methods for the determination of heavy metals in reed plants (Phragmites australis) [J]. Analytica Chimica Acta 2003, 497(1-2): 191-198.

(下转第 46 页)

传统方法采用二硫化碳振荡浓缩萃取样品, 预处理过程繁琐, 易造成目标化合物损失, 且二硫化碳有刺激性气味, 易造成实验室空气污染。该方法改用吹扫捕集^[4]浓缩样品, 有效解决了上述问题。

2.2 水样保存

松节油在酸性条件下会发生氧化作用而生成游离酸。因此, 样品采集后应在中性或偏碱性 (pH 值 ≈ 9) 条件下保存于棕色瓶中, 并于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏, 在 7 d 内完成测定。

2.3 校准曲线

用蒸馏水配制 $0\text{ }\mu\text{g/L} \sim 625\text{ }\mu\text{g/L}$ 松节油标准溶液系列, 在上述色谱条件下测定, 以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制校准曲线, 回归方程为 $Y = 0.008X - 0.31$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。

松节油标准样品色谱峰见图 1, 保留时间 $8.60\text{ min} \sim 15.02\text{ min}$ 为松节油的特征峰范围。

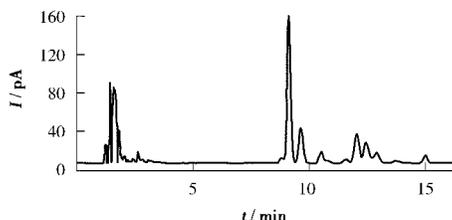


图 1 松节油标准样品色谱峰

2.4 方法检出限

用该方法测定 7 个 $62.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 松节油标准样品, 标准偏差 $s = 0.0021\text{ mg/L}$, 按 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限为 0.006 mg/L 。

2.5 精密度试验^[5]

用该方法测定 8 个 0.250 mg/L 松节油标准样

品, 相对标准偏差为 3.4%。

2.6 加标回收试验

分别对地表水和饮用水样品作加标回收试验, 回收率为 88.0% ~ 110%。实际样品测定条件应与标准样品的色谱、吹扫条件保持一致。

2.7 干扰试验

选择与松节油相近的苯系物作干扰试验。将苯系物加入松节油标准样品中测定, 结果两者出峰分离良好, 苯系物的存在对松节油的测定不构成干扰。当实际水样在 $8.60\text{ min} \sim 15.02\text{ min}$ 之间有其他干扰峰存在时, 可能会导致定量结果不准确。

3 结语

采用吹扫捕集-气相色谱法测定水中松节油, 用全自动吹扫捕集仪代替人工萃取, 前处理简单, 节约了分析时间, 避免了有毒试剂二硫化碳的使用, 提高了操作安全性。方法简便快速, 灵敏度高, 精密度与准确度均符合要求, 适用于地表水及生活饮用水中松节油的测定。

[参考文献]

- [1] 杜伟佳, 黄敏之. 一起松节油中毒死亡事故调查 [J]. 中国职业医学, 2006(6): 486
- [2] 古研, 毕良武, 赵振东, 等. 松节油标准样品的制备及特征组份研究 [J]. 生物质化学工程, 2006(6): 1-5.
- [3] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司. 生活饮用水卫生规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001
- [4] 顾海东. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(6): 26-28
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [11] FAOUZIA E H, ANGEL M R, GUARDIA M D L. Determination of total arsenic in soft drinks by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Chemistry, 2007, 105(3): 1195-1200
- [12] 吴辉, 卢胜利, 孙艳丽, 等. 水样品中汞砷联合测定的研究——氢化物发生原子荧光光谱法 [J]. 中国环境监测, 2000, 16(2): 34-37.
- [13] MATOSREYES M N, LUISA C M, CAMPOS R C, et al. Non-chronatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction [J]. Talanta, 2008, 75(3): 811-816
- [14] CHEN M L, ZOU A M, WANG J H. Hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination of cadmium in pure copper [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1339-1342
- [15] LIAO M X, DENG T L. Arsenic species analysis in porewaters and sediments using hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006(18): 995-999
- [16] 张景东, 李俊伟, 杨长强. 氢化物发生原子荧光法测定土壤中铅镉砷 3 种有害重金属 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2007, 23(1): 46-48.