

氢化物发生-原子荧光光谱法 同时测定地球化学样品中的砷和汞

张元*, 张兵兵, 孙彦峰, 姜楠, 赵文志, 韩晨灏

(中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心分析测试实验室, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:利用全自动石墨消解仪,以50%王水消解样品,在5%盐酸介质中用0.8%硼氢化钾(含0.2%的氢氧化钾)作为还原剂,采用氢化物发生-原子荧光光度法(HG-AFS)对地球化学样品中的砷、汞2种元素同时进行测定。结果表明,该方法砷和汞的检出限分别为0.006 8、0.004 3 $\mu\text{g}/\text{g}$,砷和汞的相对标准偏差($RSD\%$, $n=12$)分别为0.43%~4.05%、2.98%~7.88%,均小于10%。该方法结果准确,操作简便、快速,应用成本低,精密度和准确度均满足地质实验室质量管理规范要求(DZ/T 0130—2006),可广泛应用到测定地质样品中砷、汞的实际工作中。

关键词:全自动石墨消解;氢化物发生-原子荧光光度法(HG-AFS);砷;汞

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0229-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.048

Simultaneous determination of arsenic and mercury in geochemical samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

ZHANG Yuan*, ZHANG Bing-bing, SUN Yan-feng, JIANG Nan, ZHAO Wen-zhi, HAN Chen-hao

(Analysis and Testing Laboratory of Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center,

China Geological Survey, Harbin 150086, China)

Abstract:The samples are digested with 50% aqua regia in a fully automatic graphite digestion meter. Arsenic and mercury in geochemical samples are simultaneously determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) method using 0.8% potassium borohydride (containing 0.2% potassium hydroxide) in 5% hydrochloric acid medium as a reductant. Determination results show that the detection limits for arsenic and mercury by this method are 0.006 8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.004 3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, and the relative standard deviations ($RSD\%$, $n=12$) for arsenic and mercury are 0.43%–4.05% and 2.98%–7.88%, respectively, both less than 10%. This method can offer accurate results, and is easy to operate rapidly at a low application cost, with precision and accuracy meeting the requirements of China's quality management standard of geological laboratory (DZ/T 0130—2006). It can be widely used in the actual determination of arsenic and mercury in geological samples.

Key words:fully automatic digestion of graphite; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS); arsenic; mercury

在地壳中,As、Hg的含量一般处于微量和痕量级水平^[1]。地球化学样品中As的检测方法主要有分光光度法、碘量法^[2]、原子吸收法、石墨炉原子吸收法、原子荧光法^[3-7]等;Hg的检测方法有二硫脲比色法、冷原子吸收光谱法、冷原子荧光法等^[8-10]。原子荧光光谱分析法是原子光谱分析法中的一个重要分支^[11]。氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)灵敏度高、检出限低、仪器价格相对较低、操作简单、分析成本低^[12-15],在地质^[16-19]、环境^[20]、涂料、医药^[21-22]、生物^[23]等领域得到了广泛应用。

本文中采用全自动石墨消解样品,利用氢化物

发生-原子荧光光谱法,通过优化仪器条件、适配硼氢化钾溶液浓度等条件选择,使得能够同时测定地球化学样品中的As、Hg,该方法检出限低、准确度高、精密度好,并且操作简便,是分析地球化学样品中As、Hg的良好方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器及工作条件

AFS-9800型双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器公司),仪器工作条件见表1;EXPEC 780型全自动石墨消解仪(杭州谱育科技发展有限公司)。

收稿日期:2020-06-17;修回日期:2021-01-28

基金项目:中国地质调查局项目(DD20191014)

作者简介:张元(1985-),男,本科,工程师,从事地球化学与生态样品分析测试工作,通讯联系人,zhuanlexus@163.com。

表 1 仪器工作条件

仪器参数	测定元素	
	As	Hg
灯电流/mA	60	20
辅助灯电流/mA	20	0
光电倍增管负高压/V	270	270
原子化器预热温度/°C	200	200
原子化器高度/mm	8	8
载气(Ar)流量/(mL·min ⁻¹)	500	500
屏蔽气(Ar)流量/(mL·min ⁻¹)	900	900
读数时间/s	10	10
延迟时间/s	2	2

1.2 材料和主要试剂

砷空心阴极灯(北京有色金属研究总院);汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院);砷标准储备液(1 000 μg/mL),购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;汞标准储备液(1 000 μg/mL),购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸、盐酸、硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血酸均为优级纯,购自四川成都科隆化工有限公司;实验用水为超纯水(电阻率≥18 MΩ·cm)。

1.3 标准溶液及试剂配制

As、Hg 工作曲线(混合标准溶液):由砷和汞的标准储备液分别逐级稀释为 0.00、0.02、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8 μg/mL 和 0.00、0.005、0.01、0.02、0.04、0.08 μg/mL 系列标准工作曲线。

溶液工作曲线同试样一样含有硫脲-抗坏血酸混合还原剂,用盐酸(5%)稀释至刻度,摇匀;硫脲-抗坏血酸混合还原剂(5%),用时现配;硼氢化钾溶液(0.8%),用时现配。

1.4 样品前处理

准确称取 0.500 0 g 样品置于 50 mL 聚四氟乙烯消解管中,加少许水润湿样品,将样品充分摇匀后放入全自动石墨消解仪中,按设定程序加入 10 mL 50%王水,吹匀后加盖,静置 5 min,升温至 95°C 进行消解大约 2 h,冷却后定容至 50 mL,摇匀,静置,随同样品同时做 2 份空白溶液。

1.5 样品测定

吸取 10 mL 消解液于 50 mL 比色管中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用 5% 盐酸溶液稀释至刻度,摇匀,静置,上机测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的优化选择

对灯电流的优化:根据原理可知,一定范围内光源辐射强度与荧光强度呈正比^[24]。灯电流过大会出现荧光饱和现象,强度也不会随灯电流增加而增强,还会产生自吸现象,影响仪器的检出限和稳定性。汞灯电流超过 50 mA 稳定性比较差。灯电流在满足分析灵敏度要求下,尽可能选择小的灯电流。通过灯电流和荧光强度曲线(图 1、图 2),选择砷的灯电流为 60 mA,汞的灯电流为 20 mA。

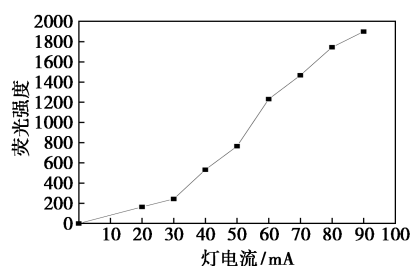


图 1 As 元素灯电流和荧光强度关系

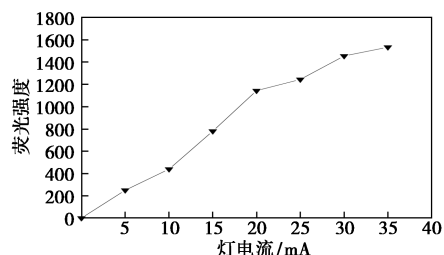


图 2 Hg 元素灯电流和荧光强度关系

对负高压的选择:灵敏度随着光电倍增管负高压加大而上升,但仪器噪声也随之升高,基线漂移严重。在满足分析灵敏度条件下,选择较低的负高压。选择砷和汞的负高压均为 270 V。负高压和 As、Hg 荧光强度关系见图 3。

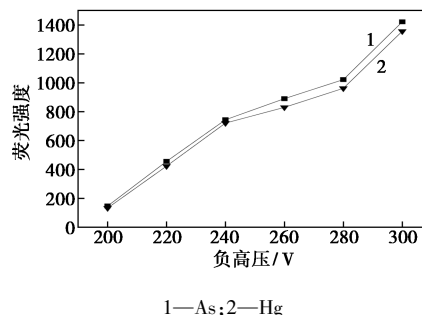


图 3 负高压和 As、Hg 荧光强度关系

对载气、屏蔽气流量的选择:载气的流量大小对火焰稳定性影响较大。经测试,砷和汞的载气选择

为 500 mL/min 荧光强度较强。屏蔽气一般在 800~1 000 mL/min, 试验选择 900 mL/min 较好。载气和屏蔽气流量与 As、Hg 荧光强度关系见图 4、图 5。

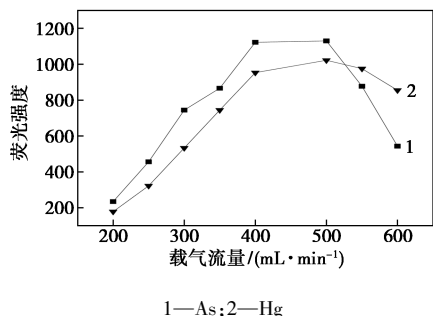


图 4 载气流量与 As、Hg 荧光强度关系

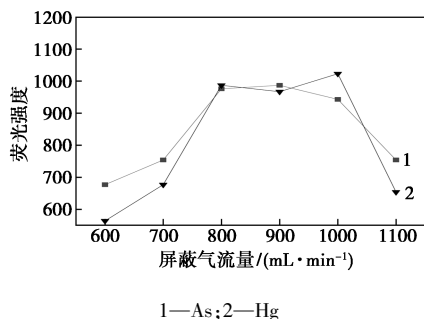


图 5 屏蔽气流量与 As、Hg 荧光强度关系

对原子化器的高度选择:原子化器高度影响原子化效率,一般选择在 6~8 mm,经测试,综合考虑原子化器高度在 8 mm 时 As、Hg 的荧光强度较强,稳定性好,选择砷、汞的原子化器高度 8 mm 为宜。原子化器高度与 As、Hg 荧光强度关系见图 6。

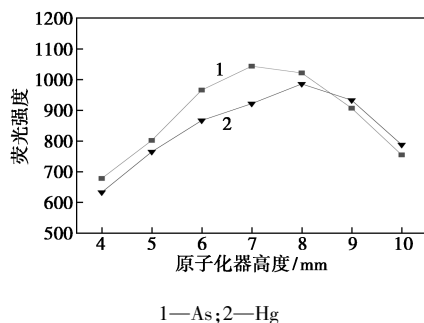


图 6 原子化器高度与 As、Hg 荧光强度关系

2.2 砷、汞还原剂浓度及稳定性优化

硼氢化钾在弱碱性溶液中比较稳定,在酸性溶液中发生剧烈的分解反应^[25]。为了提高还原剂的稳定性,稍加氢氧化钾使其呈弱碱性,一般浓度在 1%~2% 即可。既保证溶液稳定性又不影响反应时的酸度,使灵敏度降低,造成结果不准的现象。

测定砷、汞对还原剂的浓度选择尤为重要,硼氢

化钾浓度过低反应慢,信号弱;浓度高,过多的氢气易冲稀基态原子浓度和造成荧光猝灭^[26]。砷的荧光强度随着硼氢化钾溶液浓度升高而灵敏度提高,而汞的荧光强度随着硼氢化钾浓度升高而降低,在硼氢化钾选择上两者是比较矛盾的,只能在尽量满足两者测试准确性的条件下折衷考虑。结合两者条件,选取 0.8% (8 g/L) 硼氢化钾溶液(含 0.2% 氢氧化钾)测定结果较为理想。硼氢化钾浓度与 As、Hg 荧光强度关系见图 7。

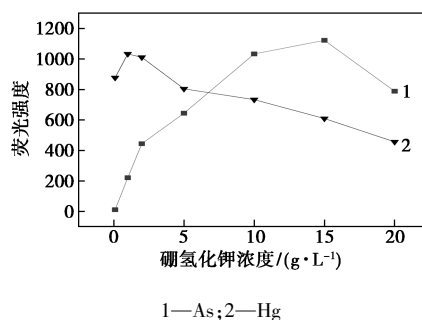


图 7 硼氢化钾浓度与 As、Hg 荧光强度关系

2.3 酸介质及酸度的选择

在氢化物发生时,酸和酸度对荧光强度有所影响。当酸度较低时,溶液的某些共存离子可能会产生干扰,容易形成固态氢化物或泡沫状氧的衍生物干扰测定。酸度过高时会产生信号干扰,还会产生荧光猝灭影响灵敏度。通过研究盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸作为反应介质,硝酸和高氯酸具有的强氧化性容易将砷氧化为高价态,造成结果偏低,硫酸对汞的测定背景值较大,盐酸对 As、Hg 的响应较好,含 As、Hg 量极少。综合考虑盐酸作为同时测定砷、汞的酸介质效果最佳。当盐酸浓度在 3%~6% 时汞的荧光强度较强,盐酸浓度在 2% 以下砷的荧光强度呈上升趋势,2% 以上变化不大,综合考虑选择 5% 盐酸溶液作为介质溶液。盐酸浓度与 As、Hg 荧光强度关系见图 8。

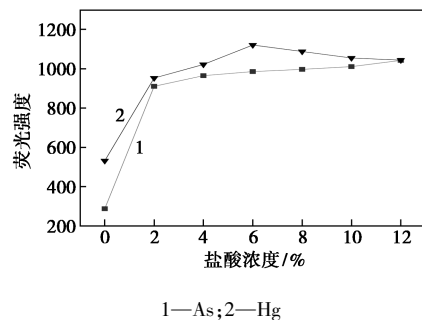


图 8 盐酸浓度与 As、Hg 荧光强度关系

2.4 干扰的原因及校正

对于砷的严重干扰主要有氧化性阴离子(NO_2^-)和过渡金属离子 Ni^{2+} 等的干扰。 NO_2^- 等具有氧化性的阴离子使 As^{5+} 不能完全被还原为用于氢化物发生的 As^{3+} , 严重干扰了 As^{3+} 的氢化物发生效率。消除方法主要是尽量减少使用含有这类阴离子的试剂。过渡金属离子 Ni^{2+} 对氢化物发生也存在严重的干扰。对于干扰原因主要认为一是过渡金属离子与待测元素相互争夺还原而消耗了还原剂;二是被还原的细小金属单质粉末分解产生的氢化物;三是过渡金属优先还原夹带共沉淀(吸附)产生的氢化物;四是被还原的细小金属单质粉末催化分解产生的氢化物。消除这类干扰主要使用 EDTA, 硫脲-抗坏血酸(5%)等络合掩蔽试剂或是适量增加反应的酸度。相对于砷浓度而言, 较高浓度的 Sb、Pb、Sn、Cu、Zn 对测定基本没有干扰。对于汞来说, 主要有 Ag、Se、Te、Cu、Ni、Sb、Sn 等元素干扰。同样在消解液中加入硫脲和抗坏血酸掩蔽剂, 可以消除干扰。如果在溶液中加入 Fe^{3+} 盐, 使其浓度达到 1 mg/mL, 可显著提高上述干扰元素的允许含量。

2.5 方法的检出限、准确度和精密度

在上述仪器工作条件下, 将样品空白溶液平行分析 12 次, 计算 12 次测定结果的标准偏差。以测定结果的 3 倍标准偏差对应的浓度值为 As、Hg 的方法检出限, 分别为 0.006 8、0.004 3 $\mu\text{g}/\text{g}$, 满足检测需求。

表 2、表 3 为上述仪器条件下分析土壤和水系国家一级标准物质测定结果, 6 种标准物质中 As、Hg 2 种元素 12 次测定平均值在标准值的正常波动范围内, 说明本方法数据准确、可靠; 标准物质 12 次测定平均值的相对标准偏差 As ($RSD\%$) 在 0.43% ~ 4.05%, Hg ($RSD\%$) 在 2.98% ~ 7.88%, 均小于

表 2 测定元素 As 的准确度和精密度

参数	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	准确度 $\Delta\lg C$	精密度 $RSD/\%$
GBW 07401(GSS-1)	34±4	35.10	0.014	3.46
GBW 07447(GSS-18)	10.7±0.5	11.30	0.024	2.98
GBW 07456(GSS-27)	13.3±1.1	14.22	0.029	3.22
GBW 07305a(GSD-5a)	74±4	77.40	0.020	1.34
GBW 07309(GSD-9)	8.4±0.9	9.28	0.043	4.05
GBW 07311(GSD-11)	188±13	193.80	0.013	0.43

表 3 测定元素 Hg 的准确度和精密度

参数	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	准确度 $\Delta\lg C$	精密度 $RSD/\%$
GBW 07401(GSS-1)	0.032±0.004	0.037	0.063	5.87
GBW 07447(GSS-18)	0.015±0.003	0.014	0.030	2.98
GBW 07456(GSS-27)	0.116±0.012	0.127	0.039	7.88
GBW 07305a(GSD-5a)	0.29±0.03	0.26	0.047	6.34
GBW 07309(GSD-9)	0.083±0.009	0.093	0.049	4.93
GBW 07311(GSD-11)	0.072±0.009	0.078	0.035	3.04

10%。说明本方法实验过程中精密度良好, 测定数值稳定。

3 结论

采用全自动石墨消解方法, 通过国家一级标准物质的方法验证实验, 确定了利用王水消解土壤样品, 选取 0.8% (8 g/L) 硼氢化钾溶液(含 0.2% 氢氧化钾)和 5% 盐酸为介质溶液, 经氢化物发生-原子荧光光度计(HG-AFS)同时测定土壤中 As、Hg。该方法检出限低、灵敏度高、线性范围宽、干扰离子少、分析速度快捷。虽然该方法是优化后的折衷选择, 整体的准确度和精密度不如氢化物发生-原子荧光光度法和冷原子荧光光度法单独测定 As 和 Hg 结果, 但测定结果准确度与精密度均较好, 符合地质实验室质量管理规范(DZ/T 0130—2006)要求, 可广泛应用于地球化学样品的分析测试。

参考文献

- [1] 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: 309-311.
- [2] Kundu, Majumder, Biswas, *et al.* Optimisation of laboratory arsenic analysis for groundwaters of West Bengal, India and possible water testing strategy [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2018, 98(5): 440-452.
- [3] 张嶂, 唐大易, 许坚, 等. 两种不同酸溶体系微波消解-原子荧光测煤中砷含量对比[J]. *山东化工*, 2020, 49(4): 101-105.
- [4] Liu M, Chen H, Xiao X, *et al.* Determination of arsenic in Glycyrrhizae Radix Rhizoma and its preparations by atomic fluorescence spectrometry and comparison of different digestion methods[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2016, 36(7): 1274-1278.
- [5] 郭敏容. AFS-930 原子荧光仪同测砷硒条件的优化研究[J]. *海峡科学*, 2019, (12): 16-19.

- [6] Yang S, Chen L, Lei Z, *et al.* Investigation of media influence on the non-aqueous phase hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination of arsenic [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146:771-775.
- [7] 陈潇. 原子荧光法测定饮用水水源地砷、汞的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2018.
- [8] 杨光. 改良冷原子荧光光谱法测定土壤中的汞[J]. *化学与黏合*, 2014, 36(4):305-307.
- [9] 刘衍, 刘景龙, 吴巧丽. 两种原子荧光法测定水中汞含量的比较[J]. *广州化学*, 2019, (5):1-4.
- [10] 李业燕, 洪鸣, 彭梦微. 吹扫捕集-冷原子荧光光谱法测定海水中的总汞[J]. *化工管理*, 2020, (8):53-54.
- [11] 代立勤. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中微量元素的分析研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2010.
- [12] 殷学锋, 张建君, 王小芳. 顺序注射氢化物发生原子吸收法测定砷[J]. *分析化学*, 2004, 33(10):97-99.
- [13] 赵振平, 张怀成, 冷家峰, 等. 水相消解蒸气发生-原子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞[J]. *中国环境监测*, 2004, 20(1):46-48.
- [14] 区域性地球化学样品测试质量专家检查组. 2002年区域性地球化学样品测试质量排序通报[J]. *物探与化探*, 2003, 25(3):69.
- [15] 时岚, 叶国英. 流动注射-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的砷[J]. *环境监测管理与技术*, 2006, 18(3):26-27.
- [16] 李刚, 胡斯宪, 陈琳玲. 原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3):358-376.
- [17] 杨妍萍, 刘晓端, 刘久臣, 等. 川西高原地区岩石中砷的地球化学特征和影响因素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1):115-126.
- [18] 陈志兵, 肖灵, 张培新. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定多金属矿中的锡[J]. *岩矿测试*, 2004, (1):70-72.
- [19] 龚沂. 原子荧光光谱法测定地质勘探样品的常见问题分析[J]. *世界有色金属*, 2020, (2):130-133.
- [20] 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.
- [21] 陈晓霞, 赵叶. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定血清中硒含量研究[J]. *中国测试*, 2016, 42(7):43-46.
- [22] 周乐舟, 付胜, 余克平, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定人血中锡[J]. *中国职业医学*, 2016, 43(6):724-727.
- [23] 许海华, 陈沛沛, 朱旭宇, 等. 海洋生物体中痕量砷消解方法的优化[J]. *江西农业学报*, 2015, 27(1):97-99.
- [24] 郑国经. 分析化学手册(原子光谱分析)[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2016:875-878.
- [25] 李占江. 金银及有色金属地勘矿冶分析手册[M]. 北京: 地质出版社, 2013:143-145.
- [26] 皮中原, 郝根培, 王丽琴, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中痕量汞[J]. *煤质技术*, 2004, (4):43-44. ■

(上接第228页)

- [14] Niu P, Zhang L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22:4763-4770.
- [15] Li X D, Feng Y, Li M C, *et al.* Smart hybrids of Zn₂GeO₄ nanoparticles and ultrathin g-C₃N₄ layers: Synergistic lithium storage and excellent electrochemical performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(44):6858-6866.
- [16] Sun Y P, Ha W, Chen J, *et al.* Advances and applications of graphitic carbon nitride as sorbent in analytical chemistry for sample pretreatment: A review [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 84:12-21.
- [17] Zheng H B, Ding J, Zheng S J, *et al.* Facile synthesis of magnetic carbon nitride nanosheets and its application in magnetic solid phase extraction for polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil samples [J]. *Talanta*, 2016, 148:46-53.
- [18] Chen X, Chen H L, Guan J, *et al.* A facile mechanochemical route to a covalently bonded graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) and fullerene hybrid toward enhanced visible light photocatalytic hydrogen production [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(17):5615-5623.
- [19] Liu Y, Zhao E C, Zhu W T, *et al.* Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(6):885-891.
- [20] Ma J P, Yao Z D, Hou L W, *et al.* Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination [J]. *Talanta*, 2016, 161:686-692.
- [21] 丁葵英, 许文娟, 郭礼强, 等. 液相色谱-串联质谱法测定葱属蔬菜中的噻虫嗪、多菌灵等5种农药的残留量[J]. *食品与生物技术学报*, 2016, 35(4):424-428.
- [22] Kiljanek T, Niewiadowska A, Semeniuk S, *et al.* Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry-honeybee poisoning incidents [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1435:100-114.
- [23] Huang Y F, Liu Q H, Li K, *et al.* Magnetic iron(III)-based framework composites for the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(5):1129-1137. ■