

原子荧光法测定水中汞的原子化条件研究

刘景龙, 吴巧丽, 罗守娟

(铜陵市环境监测中心站, 安徽 铜陵 244000)

摘要:分别采用热原子化原子荧光法(热汞法)和冷原子化原子荧光法(冷汞法)测定水中汞,比较了两种方法的检出限、线性相关系数、准确度和精密度的差异。冷汞法和热汞法的检出限分别为0.003和0.01 $\mu\text{g/L}$,标准曲线相关系数分别为0.9999和0.9997,加标回收率范围分别为102%~106%和106%~113%。结果表明,冷汞法比热汞法具有更低的检出限,灵敏度和准确度也略优于热汞法。对于冷汞法,提高负高压有利于提高方法的灵敏度、准确度,并具有更低的方法检出限。

关键词:汞;原子荧光法;水

中图分类号:X832;O657.31

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)04-0039-03

Research of the Atomization Condition for Determination of Mercury in Water by Atomic Fluorescence Spectrometry

LIU Jing-long, WU Qiao-li, LUO Shou-juan

(Tongling Environmental Monitoring Central Station, Tongling, Anhui 244000, China)

Abstract: The hot mercury method and the cold mercury method were established through setting the working conditions of atomic fluorescence spectrometer. The detection limit, the linear correlation coefficients, the accuracy and the precision of two methods were compared. The detection limit of cold mercury method was 0.003 $\mu\text{g/L}$, and hot mercury method was 0.01 $\mu\text{g/L}$. The linear correlation coefficients of the two methods were 0.9999 and 0.9997, respectively. And the sample recovery rates of cold mercury method were 102%~106%, and hot mercury method were 106%~113%. The study results revealed the cold mercury method had a lower detection limit, a better and the sensitivity and the accuracy were better than the hot mercury method. As for the cold mercury method, it can increase the sensitivity and the accuracy by increasing the negative pressure, and it has the lower detection limit.

Key words: Mercury; Atomic fluorescence spectrometry; Water

氢化物发生-原子荧光光谱法因其具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、光谱和化学干扰少等特点,已广泛应用于测定样品中痕量的汞等元素^[1-3]。利用原子荧光法测定水中汞元素时,既可以采用原子化器点火产生氩氢火焰的热原子荧光法(热汞法)^[4-7],也可以采用原子化器不点火的冷原子荧光法(冷汞法)^[8-14]。用同一台原子荧光光谱仪同时实现冷汞法和热汞法对汞的测试,既可以节省经费,又可以节约试剂、减少污染。为了验证两种原子荧光法在同一台仪器上的测试效果,比较了不同原子化条件时两种原子荧光法的检出限、精密度、准确度以及加标回收情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PF7 原子荧光分光光度计(北京普析通用仪器

有限责任公司)。

水质标准样品(GSB 07-3173-2014)202042,标准值为(2.96±0.47) $\mu\text{g/L}$;盐酸、硼氢化钾及氢氧化钠均为优级纯(国药试剂有限公司);载气为氩气(纯度99.99%,南京三桥工业气体有限公司);试验所用水均为纯水。

汞标准使用液(0.001 mg/L):用前将贮备液逐级稀释;载流液(冷汞法和热汞法)为5%(V/V)盐酸溶液;还原剂(热汞法)为1.5%的硼氢化钾在0.5%的氢氧化钠(优级纯)中;还原剂(冷汞法):0.05%的硼氢化钾在0.5%的氢氧化钠中;所用器皿均在50%的硝酸溶液中浸泡1周后用纯水冲洗干净。

收稿日期:2018-04-29;修订日期:2018-06-09

作者简介:刘景龙(1989—),男,工程师,硕士,从事环境监测分析工作。

1.2 仪器工作条件

冷汞法: 负高压 300 和 270 V; 灯电流 40 mA; 原子化器高度 8 mm; 原子化器不点火; 载气流量 300 mL/min; 屏蔽气流量 600 mL/min; 读数方式为峰面积; 读数时间 15 s。

热汞法: 负高压 300 V; 原子化器预热温度 200 °C, 其余同冷汞法。

1.3 标准曲线绘制

将 1.0 μg/L 的汞标准溶液分别在设定好的冷汞条件和热汞条件下, 利用仪器自动稀释功能稀释, 并测定 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 μg/L 6 个质量浓度的荧光值 (IF), 并绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同原子化条件下的标准曲线及相关系数

分别在热汞条件和冷汞条件下, 利用仪器自动稀释功能, 测定汞标准系列溶液的荧光值, 并绘制标准曲线 (图 1), 根据结果计算得到汞标准曲线方程及相关系数 (表 1)。由标准曲线可以看出, 检测器负高压为 300 V 时的热汞法测试结果与负高压为 270 V 时的冷汞法测试结果相近, 而负高压为 300 V 时的冷汞法测得的荧光值明显高于相同条件下热汞法测得的荧光值。因此, 在相同条件下, 冷汞法绘制的标准曲线具有更高的斜率, 即冷汞法比热汞法有更高的灵敏度。

由于冷汞法在测试过程中, 原子化器并不点火, 样品中的汞经还原剂直接还原成汞原子, 汞原子在高强度空心阴极灯发射光的激发下产生原子荧光, 并被检测器接收, 因此检测器负高压的提升有利于增加测得的荧光值, 所以负高压 300 V 时测得的荧光值要高于 270 V 时测得的荧光值。与冷汞法不同, 热汞法是原子化器在点火条件下, 还原剂产生过量的氢气与载气一同进入火焰装置燃烧,

产生氩氢火焰, 对汞原子有稀释作用和气相干扰, 检测器所检测到的荧光值会比冷汞法低很多, 因此热汞法绘制的标准曲线具有较低的斜率。

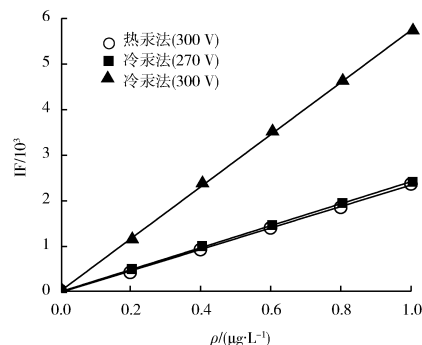


图 1 不同原子化条件下的汞标准曲线

表 1 不同原子化条件下的标准曲线及相关系数

方法	标准曲线	相关系数 r
热汞法 (300 V)	$IF^{①} = 2\ 357.28 \times \rho^{②} - 30.05$	$r = 0.999\ 7$
冷汞法 (270 V)	$IF^{①} = 2\ 414.65 \times \rho^{②} + 20.56$	$r = 0.999\ 8$
冷汞法 (300 V)	$IF^{①} = 5\ 722.89 \times \rho^{②} + 17.27$	$r = 0.999\ 9$

① 荧光值; ② 标准系列溶液质量浓度, 单位: μg/L。

2.2 不同原子化条件下的方法检出限

分别连续测试了 11 次空白样品, 结果见表 2。两种负高压条件下的冷汞法测试得到的 11 组荧光值均比热汞法具有更低的标准偏差。从空白试样的测试结果来看, 冷汞法具有更好的稳定性。

根据《原子荧光光谱仪》(GB/T 21191—2007) 中计算检出限的方法^[15], 即 3 倍的标准偏差与标准曲线斜率的比值。计算得到热汞法的检出限为 0.010 μg/L, 符合技术要求; 但冷汞法具有更低的检出限, 负高压为 270 和 300 V 时检出限分别为 0.005 和 0.003 μg/L, 故冷汞法比热汞法具有更低的方法检出限。

表 2 方法检出限试验结果

方法	荧光值 (IF)	标准偏差/ (μg · L ⁻¹)	检出限/ (μg · L ⁻¹)
热汞法 (300 V)	40.15, 43.24, 43.58, 56.54, 49.09, 58.73, 45.40, 55.79, 60.84, 42.75, 59.48	7.85	0.010
冷汞法 (270 V)	23.73, 28.07, 27.89, 24.29, 24.79, 29.13, 30.53, 34.59, 32.53, 34.28, 36.48	4.41	0.005
冷汞法 (300 V)	44.69, 33.87, 41.79, 39.65, 43.43, 41.76, 36.50, 35.37, 46.50, 47.53, 47.89	4.90	0.003

2.3 实际样品加标回收测试结果

为验证仪器在点火和不点火条件下测试的准

确度, 分别选用负高压 300 V 的冷汞法和热汞法对 3 份实际样品进行加标测定, 结果见表 3。热汞法

的加标回收率分别为 107% , 113% 和 106% , 冷汞法的加标回收率为 103% , 102% 和 106% , 两种方法的加标回收率均满足要求, 但冷汞法比热汞法的加标回收率范围更窄, 具有更高的准确度。

表 3 实际样品加标回收测定结果

序号	热汞法(300 V)				冷汞法(300 V)			
	样品测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/%	样品测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/%
1	0.261	0.15	0.421	107	0.256	0.15	0.410	103
2	0.297	0.30	0.636	113	0.297	0.30	0.602	102
3	0.373	0.45	0.852	106	0.370	0.45	0.845	106

2.4 标准样品的测试结果

采用冷汞法和热汞法分别连续测试水质标准样品(GSB 07 - 3173 - 2014) 7 次, 所得结果见表 4。热汞法和 2 种冷汞法测定结果均在标准值范围内, 但冷汞法(300 V) 的测定结果更接近于标准值, 相对误差为 1.35% , 远小于热汞法(300 V) 的

相对误差, 说明冷汞法具有更高的准确度。

冷汞法(270 V) 的相对标准偏差略高于其他 2 种方法, 说明适当提高检测器的负高压, 有利于提高测试结果的稳定性和精密度。即负高压为 300 V 时, 冷汞法和热汞法都具有较好的精密度, 所以仪器是否点火对方法的精密度影响并不明显。

表 4 标准样品测定结果

方法	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$							$\rho(\text{均值})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{标准值})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RE/%	RSD%
	1	2	3	4	5	6	7				
热汞法(300 V)	3.09	3.07	3.11	3.09	3.15	3.08	3.12	3.10		4.73	0.93
冷汞法(270 V)	3.08	3.10	3.04	3.08	3.05	3.03	3.00	3.05	2.96 ± 0.47	3.04	1.15
冷汞法(300 V)	3.05	3.00	2.98	3.00	2.99	3.04	2.97	3.00		1.35	0.94

3 结论

利用原子荧光法测定水中汞时, 利用同一台原子荧光光谱仪, 既可实现现在原子化器点火加热的条件下进行热汞法测试, 也可以在不点火条件下进行冷汞法测试, 方法的线性相关性、检出限、准确度和精密度均符合要求。冷汞法和热汞法对样品测试结果的精密度影响较小, 适当提高检测器的负高压有利于提高冷汞法的精密度和稳定性; 冷汞法标样测试的相对误差和加标回收结果略优于热汞法, 具有更高的准确度, 且冷汞法比热汞法具有更低的检出限, 因此冷汞法更适用于测定水中的痕量汞。

[参考文献]

[1] 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): 359 - 376.
 [2] 张锦茂, 梁敬, 董芳. 中国 30 多年来原子荧光光谱仪器的发展与应用[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 1 - 10.
 [3] 于莉, 陈纯, 李贝, 等. 总汞环境样品的前处理技术及分析方法研究进展[J]. 中国环境监测, 2014, 30(1): 129 - 137.
 [4] 杜文虎. 原子荧光测汞法[J]. 分析化学, 1978(4): 313 - 319.
 [5] 何煌辉. 原子荧光光谱法测定废水样品中的汞[J]. 中国环境

监测, 1998(4): 27 - 28.
 [6] 刘沛, 刘盛余, 叶芝祥, 等. 原子荧光光谱法测定环境水样中痕量汞[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(11): 1326 - 1328.
 [7] 环境保护部. 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法: HJ 694 - 2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
 [8] 汤健, 武荣生, 杜文虎. 冷原子荧光光度法测定痕量汞[J]. 分析化学, 1976(2): 94 - 99.
 [9] 宋新伟. YYG - 2A 型冷原子荧光测汞仪测定痕量汞分析方法改进[J]. 中国环境监测, 2002(5): 63.
 [10] 龙庆华, 胡伟. 原子荧光冷汞法测定地表水中的汞[J]. 环境工程, 2012, 30(2): 98 - 100.
 [11] 苟体忠, 张文华, 王艳, 等. 微波消解 - 氢化物发生 - 冷原子荧光光谱法快速测定水系沉积物中的总汞[J]. 分析实验室, 2015, 34(12): 1457 - 1459.
 [12] 环境保护总局. 水质 汞的测定 冷原子荧光法(试行): HJ/T 341 - 2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
 [13] 吴玲. 冷原子荧光法与原子荧光法测定化妆品含汞量比较[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2016, 34(2): 199 - 202.
 [14] 谢勇坚. 冷原子荧光法和热原子荧光法测定水中痕量汞的比较[J]. 华南预防医学, 2002(3): 43 - 45.
 [15] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准管理委员会. 原子荧光光谱仪: GB/T 21191 - 2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

栏目编辑 周立平