

氢化物原子荧光光谱法测定水中 Hg 和 As

程琛, 刘佳俊, 杨凝 (宿州学院资源与土木工程学院, 安徽宿州 234000)

摘要 [目的]采用氢化物原子荧光光谱法同时测定水中 Hg 和 As。[方法]以地表水体河流为研究对象,采用氢化物原子荧光光度法测定水样中 Hg 和 As, PF6-2 非色散原子荧光光度计 A 道测定 Hg, B 道测定 As。仪器测试条件为还原剂 1.0% NaBH₄、载液 5% HNO₃、载气氩气且流量 300 mL/min。[结果]不同浓度的 Hg-As 混合标准溶液经测定, Hg 和 As 标准曲线的相关系数分别为 0.999 9 和 0.999 5, 线性关系较好; Hg 和 As 检出限分别为 0.02 和 0.01 μg/L; Hg 和 As 精密度分别为 0.59% 和 2.98%; Hg 和 As 相对标准偏差为 1.02% 和 1.26%。[结论] Hg 符合 IV 类水质标准, As 未超标符合 I 类水质标准, Hg 超出农田灌溉用水标准, 不适合河流周边农田耕地灌溉。

关键词 氢化物原子荧光光谱法; 地表水; Hg; As

中图分类号 X832 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)28-0055-02

Determination of Hg and As in Waters by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

CHENG Chen, LIU Jia-jun, YANG Ning (School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000)

Abstract [Objective] To detect the Hg and As in water by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry. [Method] Taking surface water in river as the research object, Hg and As in water samples were measured by atomic fluorescence spectrometry. PF6-2 non-dispersive atomic fluorescence photometer for A way was used to measure the Hg, B way to measure the As. The test conditions of instrument were as follows; for reducing agent 1.0% NaBH₄, for carrying liquid 5% HNO₃, for carrier gas flow rate of argon 300 mL/min. [Result] The Hg-As mixed standard solutions with different concentration were determined; the correlation coefficients of Hg and As standard curve were 0.999 9 and 0.999 5, respectively, showing good linear relationships. The detection limits of Hg and As were 0.02 and 0.01 μg/L, respectively. The precisions of Hg and As were 0.59% and 2.98%; the relative standard deviations with six determination to Hg and As were 1.02% and 1.02%. [Conclusion] Hg reached IV class water quality standard, the As did not exceed the standard and meet class water quality standard. Since the Hg concentration was beyond the farmland irrigation water standard, the water was not suitable for irrigation to farmland around the river.

Key words Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry; Surface water; Hg; As

Hg 和 As 是环境中对人体、动植物影响较大、毒性较强且持久不易分解的一类有毒有害重金属, 水体中 Hg 和 As 超标直接影响到水环境安全和土壤安全, 经重金属超标水体灌溉的农田作物间接影响到人类健康。目前对 Hg 和 As 的测定多为单一测定, 测定方法有紫外-可见分光光度法^[1-2]、原子吸收光谱法^[3-4]、原子荧光光谱法^[5-6]、ICP-AES 法^[7-8]及联用方法^[9-11]。其中, 原子荧光法可实现双道同时测定 Hg 和 As, 操作简单, 检出限低, 灵敏度高, 广泛应用于环境样品中 Hg 和 As 的测定。笔者采集来自河流的地表水体, 采用氢化物原子荧光光谱法对其 Hg 和 As 进行同时测定, 根据水环境质量标准进行分析。

1 材料与方法

1.1 仪器 采用北京普析 PF6-2 非色散原子荧光光度计, 双道同时测定 Hg 和 As: 高纯氩气作为载气, 载气流量为 300 mL/min, 屏蔽气流量为 600 mL/min; 灯电流主灯和辅灯均为 50 mA, 负高压 280 V; 原子化器高度 8 mm, 温度 200 °C。

1.2 试剂及其配制 试验所用试剂为 1 g/L Hg 和 As 标准溶液原液、HNO₃、NaOH 和 NaBH₄, 所有试剂均为优级纯, 试验用水为电阻率 18.2 MΩ·cm 超纯水。

载液 5% HNO₃: 取 50 mL 浓 HNO₃ 于 1 000 mL 容量瓶中, 以超纯水定容。还原液溶剂 0.5% NaOH: 称量经烘干恒重 NaOH 5.0 g 于 1 000 mL 容量瓶中, 以超纯水定容。还原

液 1.0% NaBH₄: 称量 10.0 g NaBH₄ 于 1 000 mL 容量瓶中, 以 0.5% NaOH 定容。

Hg-As 混合标准溶液配制: ①1.0 mg/L 混合标准溶液。分别取 100 μL 1 g/L 的 Hg 标准溶液和 1 g/L 的 As 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 以 5% HNO₃ 定容, 即得到 Hg、As 含量均为 1.0 mg/L 的混合标准溶液。②10 μg/L 混合标准储备液。取 1.0 mL 上一步骤配制的 1.0 mg/L 混合标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 以 5% HNO₃ 定容, 即得到 Hg、As 含量均为 10 μg/L 混合标准储备液。③将 10 μg/L 混合标准储备液自动稀释成浓度为 0、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 μg/L 的标准溶液。

1.3 测定方法 水样经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测试, PF6-2 非色散原子荧光光度计开机预热 30 min, 开氩气调节压力至 0.2 MPa 左右, 打开 PFWin 联机软件实现自检和参数设置后, 点火使石英炉体内原子化温度升至 200 °C。

2 结果与分析

2.1 还原剂及浓度选择 相同试验条件下, 还原剂选择 NaBH₄ 或 KBH₄, 溶剂选择 NaOH 或 KOH 对测试结果影响不大, 故试验选择 NaBH₄ 作为还原剂, NaOH 作为还原剂溶剂, 配制不同浓度的还原液。还原液浓度大小对测试荧光值有较大影响, Hg 和 As 荧光强度随 NaBH₄ 浓度的变化见图 1。由图 1 可知, 在一定范围内, Hg 和 As 荧光强度随 NaBH₄ 浓度增加而增强, 增加到一定程度荧光值保持不变, 继续增加荧光值减小。对于 Hg, 当 NaBH₄ 浓度在 6~16 g/L, 荧光值保持稳定; 对于 As, 当 NaBH₄ 浓度在 9~15 g/L, 荧光值保持稳定; 单独测定 Hg 和 As 时还原液浓度可以选择 6 和 9 g/L, 由于双道同时测定还原液浓度选择 10 g/L, 即取 10.0 g

基金项目 安徽省煤矿勘探工程技术研究中心平台项目(2014YK F05); 安徽省质量工程项目(201510379078); 宿州区域发展协同创新项目(2015SZXTXSKF07)。

作者简介 程琛(1986-), 女, 安徽六安人, 助教, 硕士, 从事水环境监测与评价研究。

收稿日期 2016-07-13

NaBH_4 以 0.5% NaOH 定容至 1 000 mL。

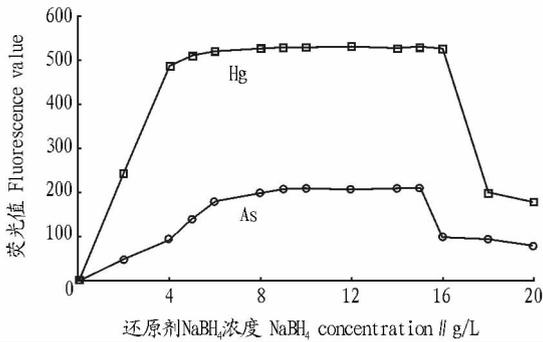


图1 还原液 NaBH_4 浓度对荧光强度的影响

Fig. 1 Effects of reducing fluid NaBH_4 concentration on fluorescence intensity

2.2 载液及浓度选择 进行单道测定时,5% HNO_3 载液条件下 Hg 荧光强度最大,2% HCl 载液条件下 As 荧光强度最大。双道同时测定时,对 2% HCl 和 5% HNO_3 载液进行验证,结果表明,选择 5% HNO_3 灵敏度较高、稳定性较好。因为双道测定对于 Hg 不可避免地使用热汞法,较高浓度的

HNO_3 更稳定。

2.3 标准曲线 将 Hg 和 As 浓度均为 0、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液在上述仪器条件、载液和还原液条件下进行上机测试,得到 Hg - As 标准曲线(图 2)。标准曲线线性范围、线性方程及相关系数见表 1。由图 2 和表 1 可知,标准曲线的线性关系较好,相关系数均在 0.990 0 以上,在该条件下测试数据可靠。

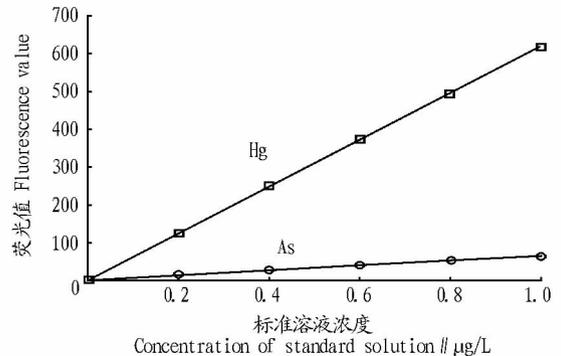


图2 Hg - As 标准曲线

Fig. 2 The Hg - As standard curves

表1 标准曲线线性范围、线性方程及相关系数

Table 1 The linear ranges, linear equations and correlation coefficients of standard curves

测试元素 Test elements	线性范围 Linear ranges $\mu\text{g/L}$	线性方程 Linear equations	相关系数 r Correlation coefficients
Hg	0 ~ 1.0	$IF = 618.6c - 1.2819$	0.9999
As	0 ~ 1.0	$IF = 67.48c - 0.9782$	0.9995

注: IF 为荧光值, c 为标准溶液浓度。

Note: IF was fluorescence value; and c was the concentration of standard solution.

2.4 检出限和精密度 在双道测试条件下,以 1.0% NaBH_4 作为还原液,5% HNO_3 作为载液,对 0.2 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液稀释 100 倍并重复测定 9 次,计算平均值和标准偏差 SD ,得到 Hg 和 As 检出限即 3 倍 SD 值 0.02 和 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。精密度由 9 次测量的相对标准偏差 RSD 表征,结果分别为 0.59% 和 2.98%,表明测试方法可靠。

2.5 准确度 A 道测定 Hg, B 道测定 As, 载液为 5% HNO_3 , 还原液为 1.0% NaBH_4 , 对 Hg 和 As 浓度均为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复测试 6 次, Hg 测试值分别为 0.200 6、0.201 1、

0.199 8、0.200 5、0.199 7、0.199 8 $\mu\text{g/L}$, As 测试值分别为 0.199 8、0.200 0、0.200 1、0.200 5、0.200 3、0.199 7 $\mu\text{g/L}$ 。测试准确度以相对误差 RE 表示,则 $RE_{\text{Hg}} = 0.125\%$, $RE_{\text{As}} = 0.030\%$; 准确度以相对标准偏差 RSD 表征,则 $RSD_{\text{Hg}} = 0.284\%$, $RSD_{\text{As}} = 0.151\%$ 。测试结果表明仪器及方法均符合测试要求。

2.6 样品含量 对采集的 10 份来自河流的地表水水样进行 Hg 和 As 含量测定,每个水样测定 6 次,测定结果及相对标准偏差 RSD 见表 2。

表2 水样测试结果

Table 2 Test results of water samples

测试元素 Test elements	最小值 Minimum value $\mu\text{g/L}$	最大值 Maximum value $\mu\text{g/L}$	平均值 Average value $\mu\text{g/L}$	变异系数 Coefficient of variation // %	RSD %
Hg	0.259 7	1.360 1	0.604 8	48.36	1.02
As	0.585 7	1.975 4	1.139 3	46.73	1.26

由表 2 可知, Hg 和 As 6 次平行测试相对标准偏差 RSD 分别为 1.02% 和 1.26%, 10 组水样测试结果差异较大, 变异系数分别为 48.36% 和 46.73%, 这与采样点周边环境有关。根据《国家地表水水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中 Hg 和 As 标准限值 ($0.1 \mu\text{g/L} \leq \text{Hg} \leq 1.0 \mu\text{g/L}$, $\text{As} \leq 10.0 \mu\text{g/L}$), 所

测水样中除 1 个水样属劣 V 类, 其他水样均属于 IV 类, As 满足 I 类水质标准。根据《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005), 作为灌溉用水水体中 Hg 不能超过 1.0 $\mu\text{g/L}$, 浇灌旱作植物时 As 含量不能超过 100.0 $\mu\text{g/L}$, 浇灌水作植物或蔬 (下转第 70 页)

成本可控的加工原料,在大规模生产中都可很好地应用,因此,该研究所得到的加工条件具有可行性^[16]。

当前国内外婴幼儿米粉加工企业,无论是采用辊筒干燥法或挤压膨化法,都存在一定的技术瓶颈,导致产品水溶速度慢、冲调性差,米粉冲调后质量低和口感差等一系列问题^[17]。该研究运用酶解法在一定程度上改善了婴幼儿米粉产品的品质,但当前婴幼儿米粉仍然存在卫生学指标超标、营养强化剂添加不足、食用方便性和稳定性差等问题。由于米粉作为婴幼儿必要的谷物类辅助食品,具有很大的市场需求和发展前景。因此,研究更符合婴幼儿的生理及饮食特点,配方科学、营养全面、食用方便的新型高端米粉产品具有重要意义。只有对米粉加工过程进行更加详细和全面性的研究才能从根本上解决存在的诸多问题,促进米粉产业的快速发展。

参考文献

- [1] TADA Y, NAKASE M, ADACHI T, et al. Reduction of 14 - 16 kDa allergenic proteins in transgenic rice plants by antisense gene[J]. FEBS letters, 1996, 391(3): 341 - 345.
- [2] ERNST J, GROSS S. Types and methods for feeding infants[M]//POLIN R, FOX W. Fetal and neonatal physiology. Elsevier, Philadelphia, PA; 2001: 257 - 276.
- [3] 刘昊,曹燕. 酶在婴儿米粉生产中的应用及研究[J]. 生命科学仪器,

- 2011, 9(6): 38 - 40.
- [4] 孟祥艳. 淀粉老化机理及影响因素的研究[J]. 食品工程, 2007(2): 60 - 63.
- [5] 姚远, 丁霄霖. 米饭回生研究(III) 米饭回生抑制的原理与工艺[J]. 中国粮油学报, 2000, 15(1): 4 - 9.
- [6] 吴跃, 陈正行, 李晓喧. 抑制淀粉回生方法的研究现状和进展[J]. 食品工业科技, 2011(4): 423 - 427.
- [7] 童国林, 张晓丽, 景宣. 淀粉酶酶解处理改善表面施胶性能的研究[J]. 中华纸业, 2007, 28(12): 57 - 59.
- [8] 蔡丽华, 马美湖. 4种常用蛋白酶对牛骨蛋白的酶解动力学研究[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 150 - 154.
- [9] 赵燕, 涂勇刚, 郭建军, 等. 玉米淀粉的 β -淀粉酶酶解动力学研究[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 190 - 194.
- [10] 郑宝东. 食品酶学[M]. 南京: 东南大学出版社, 2006: 88.
- [11] 郭卢云, 张渊. 中温 α -淀粉酶酶学性质的研究[J]. 饲料研究, 2011(5): 9 - 11.
- [12] 张剑, 林庭龙, 秦瑛, 等. β -淀粉酶研究进展[J]. 中国酿造, 2009(4): 5 - 8.
- [13] YAO Y, ZHANG J, DING X. Partial β -amylolysis retards starch retrogradation in rice products[J]. Journal of agricultural & food chemistry, 2003, 51(14): 4066 - 4071.
- [14] 罗志刚, 杨景峰, 罗发兴. α -淀粉酶的性质及应用[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(8): 163 - 167.
- [15] 徐婷, 孙天玮, 周海燕, 等. α -淀粉酶水解魔芋飞粉最佳条件优化的研究[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(6): 1090 - 1092.
- [16] 靳纪培. 麦芽中 β -淀粉酶的提取、纯化及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [17] 高静丹, 陈洁, 王春, 等. 主干燥温度对米粉品质的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2012, 33(6): 68 - 71.

(上接第56页)

菜时As含量不能超过50.0 $\mu\text{g/L}$,表明水体中As满足要求,部分流域Hg仍超标,故超标水体不能直接浇灌农作物,需经处理后方可使用。

3 结论

该研究采用PF6-2非色散原子荧光光度计同时测定地表水水样中Hg和As, A道测定Hg, B道测定As。选择1.0% NaBH_4 为还原剂, 5% HNO_3 为载液, 99.99% Ar为载气且流量为300 mL/min的测试条件, Hg和As浓度分别为0、0.2、0.4、0.6、0.8和1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液经测定, Hg和As标准曲线的相关系数分别为0.999 9和0.999 5, 线性关系较好。检出限试验得到Hg和As检出限分别为0.02和0.01 $\mu\text{g/L}$, 精密密度为0.59%和2.98%; Hg和As标准溶液的准确度测试以相对误差表征, 分别为0.125%和0.030%, 以相对标准偏差表征, 分别为0.284%和0.151%。10组水样6次测定相对标准偏差, $RSD_{\text{Hg}} = 1.02\%$, $RSD_{\text{As}} = 1.26\%$; Hg除1个水样属劣V类, 其他水样均属于IV类水质标准, As未超标符合I类水质标准; 流域周边通常遍布农田耕地, 参照

《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005), 该水体部分流域不适用于农田作物灌溉。

参考文献

- [1] 王文忠. 紫外可见分光光度法测定水中微量汞[J]. 化工标准·计量·质量, 2002(8): 24 - 25.
- [2] 高峰, 贾永忠, 孙进贤, 等. Ag-DDC光度法测砷的研究[J]. 盐湖研究, 2010, 18(2): 22 - 25.
- [3] 王晓, 关淑霞. 萃取分离-偏振赛曼石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量汞[J]. 仪器仪表与分析监测, 2003(3): 10 - 11.
- [4] 马泓冰, 徐淑坤, 周焕英, 等. 砷和汞的顺序注射-蒸气发生原子吸收光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 529 - 532.
- [5] 邹勇平, 束琴霞, 周元元, 等. HG-AFS同时测定驱蚊水中的砷和汞[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 861 - 864.
- [6] 李虹丽, 陈铁文, 张学梅, 等. HG-AFS测定西藏日多温泉水中砷的形态[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(4): 584 - 587.
- [7] 戴骐, 林晓娜, 吴艳燕. ICP-AES法测定化妆品中铅、镉、砷、汞、锑、铬、镍、钡、锆等禁限用元素含量[J]. 分析实验室, 2012, 31(6): 54 - 57.
- [8] 陈凤玲, 陈金忠, 振瑞, 等. ICP-AES测定饮用水中5种重金属元素[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 896 - 899.
- [9] 蒋梦. 液相色谱-原子荧光检测水中汞形态方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- [10] 叶发明, 张祥. 等离子体质谱法与原子荧光光谱法测食品中砷、汞、硒、锑的方法比对[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(1): 77 - 80.
- [11] 陈贺, 周慧兰. 液液萃取-HPLC-ICPMS联用技术测定水体中甲基汞[J]. 中国环境监测, 2015, 31(2): 109 - 112.