关于降低 AFS-930型原子荧光光度计汞检出限的方法研究

尹雪斌¹, 陆晓奇¹, 姚春霞¹, 宋 静¹, 钱 薇¹, 骆永明^{*}, 梁有庆², 孙立广²

1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 江苏 南京 210008

2 中国科学技术大学极地环境研究室, 安徽 合肥 230026

摘 要 氢化物发生-原子荧光光谱法 (HC-AFS)是测试环境样品汞 (Hg)的高灵敏度方法,但是为了适应污染物形态分析的需要,其灵敏度需要作进一步的提升和改善。通过提高光电倍增管负高压至 280 V 和空心阴极灯的灯电流至 30 mA,原子化器高度设为 10 mm,并降低 KBH₄溶液到 0.5% (KOH 0.2%)等调整措施大大改善了仪器对 Hg的灵敏度,仪器检出限从原来的 8 ng·L⁻¹降至 2 ng·L⁻¹(n= 6)。在优化的条件下,可以获得线性良好的 0~10 ng·L⁻¹浓度 Hg标准曲线,能够实现对 Hg浓度约为 4 ng·L⁻¹的水溶液的准确测定,其测试相对标准偏差 < 5%;选用低吸附的聚四氟乙烯器皿和优级纯以上级别试剂可将仪器的检出限降低为 1 ng·L⁻¹(n= 10),使 Hg的灵敏度得到进一步提升。

关键词 氢化物发生-原子荧光光谱法; 汞; 检出限; AFS-930 中图分类号: 0657.3 文献标识码: A DOI 10.3964/j issn 1000-0593(2009)05-1431-03

引 言

郭小伟等利用溴化物无极放电灯作光源成功地解决了铋 的光谱干扰问题,从而将氢化物发生-原子荧光光谱法发展 成一种实用性很强的高效低耗的痕量分析技术^[1]。由于它对 Hg和 As等微量元素具有很高的灵敏度,因此被广泛用于环 保、冶金和地质科学等领域^[26]。为了降低仪器室有毒废气 污染,保护分析人员的安全和健康,尹雪斌等^[7]探讨了抽风 口与仪器烟道距离改变带来的气流变化对氢化物发生-原子 荧光光谱法测定 Hg和 As的影响,建议将抽风口与仪器烟道 距离缩短为 10 cm。

尽管氢化物发生-原子荧光光谱法已经具有对 Hg测试的 高灵敏度, 仪器说明书显示其检出限为 0.008 µg• L⁻¹。但 随着环境研究更多关注重金属形态组成特征^[&13], 对仪器的 检出限提出了更高的要求。正是由于仪器检测精度的限制, 目前环境样品中自由 Hg²⁺ 浓度的直接测定工作一直未见报 道^[11-13]。

本实验经多方面优化仪器条件,提高了原子荧光光度计 的检出限。在选定的优化条件下,测试了 3个低 Hg浓度的 水溶液样品,显示出了检验仪器的灵敏度和可靠性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

AFS-930型原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司), 光源为特制编码汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院),抽 风机(025130A,南京市环保防腐通风设备厂)。

仪器工作条件: 光电倍增管负高压 280 V, 原子化器温 度 200 °C, 原子化器高度 10 mm, 载气流量 400 mL• m in⁻¹, 屏蔽气流量 800 mL• m in⁻¹; 读数时间 7 s 延迟时间 1.5 s 注入量 1.0 mI, 测量方法为标准曲线法, 读数方式为峰面积 法, 标准曲线的配制方式为手工配制。所用试剂纯度一般为 分析纯, HNO₃为优级纯, 整个实验用水为 18.3 MΩ• cm⁻¹ 去离子水 (Easy Pure, 美国)。

还原剂配置:称取 1.0g KOH 加去离子水溶解,称取 2.5g KBH₄ 溶于 KOH 溶液中,稀释到 500 mL,现用现配。

载流配制:量取 50.0 mL浓 HNO₃,称取 0.5 gK₂Cr₂O₇, 用去离子水稀释至 1000 mL

器皿清洗:器皿用 (1+3)HNO₃ 浸泡超声清洗 15 min, 10% HNO₃ 浸泡超声清洗 15 min, 5 M Ω・ cm⁻¹纯净水清洗 5 遍, 18.3 M Ω・ cm⁻¹去离子水清洗 5遍,器皿倒扣控干,注

收稿日期: 2008-02-08, 修订日期: 2008-05-12

作者简介: 尹雪斌, 1978年生, 中国科技大学苏州研究院副教授 * 通讯联系人 e-mail ymlu@ mail issas ac en

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

e-mail xbyin@ ustc edu cn

基金项目:中荷战略科技联盟计划项目(2006DFA91940),国家自然科学基金面上与重点项目(40601088,40432005)和国家重点基础研究发展计划项目(2002CB410810)资助

意用保鲜膜覆盖。

低浓度水样制备: (1+3)HNO₃清洗液为水样 3 5 M Ω • m⁻¹纯净水清洗得水样 2 再用 18.3 M Ω • m⁻¹去离子水 清洗道南膜平衡装置 (DM T)管路 2遍所得溶液得水样 1。

本实验中定容、进样的器皿原先选用多数实验室常用的 聚乙烯材料的瓶管,后选用聚四氟乙烯器皿,进一步提高了 原子荧光光度计的检出限。

1.2 标准溶液配制和水样预处理

1.2.1 聚乙烯材料器皿

标准溶液配制:取用近期配制的 5 mg• L⁻¹ Hg标准储 备液 (介质为 5% HNO₃, 0.05% K₂C₅O₇),超声混匀,并恢 复到室温后,用稀释液 (5% HNO₃, 0.05% K₂C₅O₇),逐级稀 释到 8,4和 2 ng• L⁻¹,并同时配制标准空白,现用现配。上 机测试前 1 m in再次摇匀。

水样预处理:分别准确移取各水样 9mL 3份到不同的测量管中,准确加入 0.5mL HNO₃和 0.5mL 1% K₂Cr₂O₇溶液,摇匀待测。上机测试前 1min再次摇匀。为防止 Hg吸附损失,直接利用定容管作为进样管。

1.2.2 聚四氟乙烯材料器皿

标准溶液配制: 取用近期配制的 5 mg[•] L⁻¹ Hg标准储 备液 (介质为 5% HNO₃, 0.05% K₂C₅O₇), 超声混匀, 并恢 复到室温后, 用稀释液 (5% HNO₃, 0.05% K₂C₅O₇)逐级稀 释到 8, 4, 2, 1和 0.5 ng[•] L⁻¹并同时配制标准空白, 现用现 配。上机测试前 1 m n再次摇匀。

1.3 标准曲线绘制与样品测定

仪器上方安装有抽风机一台,风量 $648 \sim 1.620 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,风压 $48 \sim 110 \text{ Pa}$ 功率为 65 W,抽风机下端开口直径 为 30 m,安装时抽风机下端开口距离烟道顶端为 25 cm。为 了加大抽取有毒废气的效率,仪器上方抽风机抽风口与仪器 烟道顶端距离 (h)缩短为 $10 \text{ m}^{[7]}$ 。在仪器充分预热 2 h后, 先制作标准曲线,确认曲线线性相关系数 > 0.95后,再依次 测试标准空白和水溶液样品,全部测试在 20 m n内完成。空 盒气压计测量表明,工作期间室内气压稳定在 0.101 M Pa

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯材料器皿

2.1.1 标准曲线

如图 1所示, 0~ 10 ng• L⁻¹范围内 Hg标准曲线的浓度 与荧光强度 (I_f)具有良好的线性关系, R^2 达到 0. 987 3, 截距 仅为 0. 053 7。这表明仪器条件优化后可以获得较为满意的 标准曲线,可以进一步测试仪器检出限和水溶液样品 Hg浓 度。

2.1.2 检出限

对标准空白样品连续做 6次测试,得到标准偏差为 0.61 ng• L⁻¹,按照检出限为 3倍于标准空白的标准偏差,仪器检出限约为 2 ng• L⁻¹。这一结果表明,优化后的仪器检出限比原来提高了约 4倍。

2.1.3 样品测试

对水溶液的测试结果列于表 1。结果显示,对 Hg浓度约为 4 ng• L⁻¹的水溶液的测定精度较高,相对标准偏差 < 5%;对 约 2 ng• L⁻¹水溶液进行的测定误差较大在 10.9% ~ 27.2%。 这些误差一方面可能来自空心阴极灯的一定程度上的漂移; 也可能由于实验选用了多数实验室常用的聚乙烯器皿,对 Hg具有一定的吸附性,以及部分试剂纯度不够的原因。



a range of $0 \sim 10$ ng L^{-1}

Table 1 Mercury contents in the waters (ng L^{-1})

检验参数	水溶液 1		水溶液 2		水溶液 3	
	荧光值	Hg浓度	荧光值	H g浓度	荧光值	Hg浓度
测试次数 [*] (n)	3	3	3	3	3	3
平均值	9.77	1. 91	13.51	2.74	20 42	4.04
相对标准偏差 /%	2.89	0. 52	1. 70	0 30	0.40	0.07

* 测试次数为在同一份水样中分别取样、加酸处理的份数,因此,上述测试误 差包括前处理与上机测试两项误差

2.2 聚四氟乙烯材料器皿

2.2.1 标准曲线

改用聚四氟乙稀器皿和优级纯以上试剂,并增加两个低 浓度的标准溶液,测试结果见图 2 在 0~10 ng• L⁻¹范围内 Hg标准曲线的浓度与荧光强度 (I_{f})具有良好的线性关系, R^{2} 达到 0.975 g 截距为 0.196 2



2.2.2 检出限

对标准空白样品连续做 10次测试,得到标准偏差为 0.33 ng L^{-1} ,按照检出限为 3倍于标准空白的标准偏差, 仪器检出限为 1 ng L^{-1} 。这一结果表明,改用全氟材料后,

© 存获得线性良好的。PAL9 definit 」浓席alf 医标准曲线后 ublishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由于材料的低吸附特性,H g²⁺ 溶液相对稳定,仪器检出限比 使用普通聚乙烯材料又提高了将近 1倍。

致谢: 在此对中国科学院南京土壤所土壤与环境生物修

复中心的包梅芬老师、刘长英老师等在测试过程中给予的支 持一并表示感谢。

参考文献

- [1] GUO X iao-wei, GUO Xu-ming(郭小伟,郭旭明). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1993, 12(4): 92
- [2] MEI Jun, WANG X ir jj JN Ze xiang et al(梅 俊, 王秀季, 金泽祥, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2004, 23 (3): 31.
- [3] Beijing Q itan Co (北京吉天仪器有限公司). M anual of AFS (原子荧光分析方法手册). 2005
- [4] SUO You-ni, HUANG Yarl(索有瑞, 黄雅丽). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 1991, 8(4): 10.
- [5] YAO Chun-xia, YN Xuebin, ZHANG Chang bo, et al(姚春霞, 尹雪斌, 张长波, 等). Soi((土壤), 2006, 38(5): 534.
- [6] Sun LG, Yin X B, Liu X D, et al Sci Total Environ, 2006, 368: 236.
- [7] YN Xuebin, YAO Churrxia, LUO Yongming et al(尹雪斌,姚春霞,骆永明,等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2006, 25(10): 119
- [8] Temm inghoff E JM, Plette A C C, Van Eck R, et al. Anal Chin. Acta, 2000, 417: 149.
- [9] Weng L P, Lexmond T M, Wolthoom A, et al Environ Toxicol Chem., 2003 22: 2180
- [10] Kalis E J J W eng L P, Dousna F, et al Environ Sci Technol, 2006, 40 955.
- [11] Sigg L, Black F, Buffle J et al Environ Sci Technol, 2006, 40 1934
- [12] Docekabva H, Divis P. Talanta, 2005, 65 1174.
- [13] Clarisse O, Hintelmann H. J. Environmelal Monitoring 2006, 8 1242

A Study on Decreasing the Instrum ent Detection L in it of A tom ic Fluorescence Spectrum etry(AFS-930) for Hg

Y N Xuerbin¹, LU Xiaorqi¹, YAO Chunrxia¹, SONG Jing¹, QIAN Wei¹, LUO Yongming^{1*}, LIANG Yourqing², SUN Lirguang²

- 1. Soil and Environment Biorem ediation Research Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China
- 2 Institute of Polar Environment, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract In the present study, the detection limit of atom ic fluorescence spectrum etry (AFS-930) was decreased to 2 ng[•] L^{-1} (n = 6) based on several optimizing modifications, including that the sub-high voltage of photomultiplier tube and the current of holbw-cathode lamp were elevated to 280 V and to 30 mA, respectively, and the height of atom ization cellwas set as 10 mm, In addition, the concert tration of KBH₄ was decreased to 0.5% (KOH 0.2%). With the optimized parameters, a good standard curve of H g concentration versus intensity of fluorescence (If) could been obtained readily, after that, a 4 ng[•] L^{-1} -H g water samples was measured accurately with a little relative standard deviation (RSD) of < 5%, while for approximately 2-ng[•] L^{-1} -H g waters the RSD varied within a wile range of 10.9% - 27.2%, likely due to the absorption of H g by polyethylene vessels used in this study and/or due to the contamination by analysis grade reagents used in this study. By using low-absorption polytetrafluoroethylene (PTFE) materials and the guaranteed reagents the irr strum ent detection limit was further decreased to 1 ng[•] L^{-1} (n = 10).

Keywords Hydride generation-atom ic fluorescence spectrometry, Mercury, Detection limit, AFS-930

(Received Feb. 8, 2008) accepted May 12, 2008)

^k Corresponding author