

原子吸收

作者

Aaron Hineman

PerkinElmer公司
加拿大 安大略省

氢化物发生- 冷蒸气原子吸收 光谱法测定水中的 砷、硒和汞

简介

工业和生活用水中砷、硒和汞的污染来源于天然矿床，工业排放，水源流经采矿区，垃圾填埋和农业活动。食用被污染的水会引起皮肤损害（砷），肾脏和神经系统损伤（汞）以及手指和脚趾的麻木（硒）^[1]。美国环境保护署(EPA)和加拿大环境部长理事会(CCME) 为保护海洋和淡水水生生物，保护农业已经对砷、硒和汞的浓度制定了限值^{[1][2]}。由于砷、硒和汞的限值水平很低，所以在低噪音水平下对这些元素进行精密而准确的测定是

非常重要的。氢化物(HG)是一种非常有效的分析技术，它可以通过改变酸度把待测元素从一定范围的基质中氢化分离出来，进行测定。加热石英管原子化器在测定砷和硒时特别有用，因为这些元素的吸收波长在200nm以下，这一区域主要受到来自火焰自由基的强烈干扰，这些干扰极大的影响检出限。汞很容易从溶液中挥发出来，产生元素汞，也就是被称为冷蒸气 (CV) 汞。这种技术能有效的将汞从一定范围的基质中分离出来。这一分析技术可将检出限提高约3000倍，即是火焰原子吸收检出限的3000倍，并且与通常的石墨炉原子吸收技术相比有较少的干扰。把分析物从基质中分离出来的目的是可以提高原

子吸收技术的灵敏度，避免来自物理的，基体的和光谱的干扰。从基体中将分析物氢化分离从而导入到原子吸收分光光度计(AAS)中可以进行高效分析。这项技术的浓度影响和灵敏度的增加，最终可使实验室获得较低的检出限，从而可达到环保法规的要求。

实验条件

仪器

测量使用PerkinElmer® PinAAcle™ 900T原子吸收光谱仪(谢尔顿, CT, 美国) 配以用于原子吸收的直观的WinLab™32软件。该软件具有用于样品分析, 报告和数完成以及确保符合规范的所有工具。PinAAcle光谱仪添加了一个FIAS400流动注射分析系统, 这一系统具有2个蠕动泵, 一个5端口流量喷射阀和一个可调节气体供应站。所有的分析元素: 砷, 硒和汞, 均使用软件中的默认参数。使用的FIAS-AAS系统, 其循环流动进样注射阀门充满了酸化的样品, 空白, 或标准。该阀门可以自动切换注射位置, 使样品与泵入的还原剂混合, 使用硼氢化钠作为还原剂来氢化, 或使用氯化亚锡还原汞, 产生气体蒸气。在使用还原剂发生还原反应的时候, 砷或硒的氢化物或者元素汞的蒸气随即产生, 它们和硼氢化钠产生的氢气一起, 产生了一个两相混合物: 其中有分析物蒸气和使用的还原剂。氩气流也被添加到该混合物蒸气中, 它们同时进入到气/液分离器中。在这里, 包含分析物蒸气的气相进入到石英管中用于原子吸收光谱法分析, 而其余的液体泵到一个废液容器中。FIAS的参数参见表1, 图1是FIAS系统的示意图。

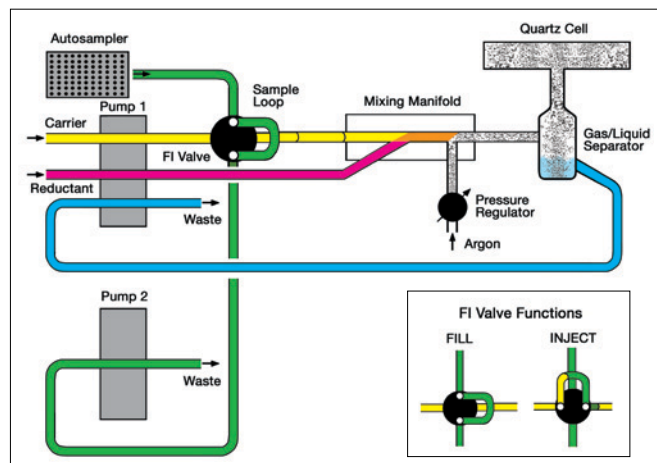


图1. FIAS 400系统自动氢化物发生示意图。

生成的氢化物在一个加热的石英管(货号 B0507486)中分解和原子化, 石英管被放置在一个加热罩中(图2), 适配器(货号 N3160162 用于PinAAcle 900T, 900H, 900F 模式; N3160161 用于PinAAcle 900Z 模式)放置在燃烧器组件中。氢化物在石英管中被加热到900°C, 汞蒸气被加热到100°C, 从而避免分析物在管中冷凝。石英管用于氢化物分析前要先用30%氢氟酸清洗。



图2. PerkinElmer 用于PinAAcle 900T分光光度计的加热套

表1. FIAS泵和阀门

步骤 #	时间	泵1(rpm)	泵2(rpm)	阀位置		读触发器
				填充	注射	
充液	15	100	120	X		
1	10	100	120	X		
2	15	0	120		X	X
3	1	100	120	X		

所有元素均使用高能无极放电灯(EDLs)(货号: As: N3050605; 硒: N3050672; 汞: N3050634)。高能无极放电灯通常比空心阴极灯能够提供更高的能量, 并能提高灵敏度和检出限, 特别是砷和硒。所有组分样品环的大小都是500 μL, 还可根据检出限的需要分别增减通量。载气流量对灵敏度的影响很大。一个足够快的载气流能获得一个尖锐的峰值, 从而可具有更高的灵敏度。如果载气流量过高, 原子或氢化气体分散得太快,

会和废液一起排出流失。如果流量太低,氢化物流出过慢,会导致宽峰的出现,因此产生的信号和灵敏度较低。最终,用于砷、硒和汞测定的载气流量分别为50, 80和100 mL/min。为获得最高灵敏度,对每个元素的载气流量在校准前都略有优化。

标准物质, 化学试剂和标准参考物质

PerkinElmer公司用于原子光谱分析的单元标准物质, 作为标准储备液用来制备工作曲线(序列货号分别为As: N9300180; Se: N9300182; Hg: N9300174)。工作曲线是在独立的锥形的聚丙烯瓶(序列号: B01932334)中经系列容积比(v/v)稀释制备而成。所有的标准溶液均在测定当天由储备液稀释新鲜制备而来。ASTM®1型水(ELGA®过滤系统- ELGA LLC, 金斯敦, 伊利诺斯, 美国)使用1%的硝酸酸化用来配制标准空白和标准溶液。微量移液器(Eppendorf®, 德国)和一次性吸头用于溶液转移。用于砷和硒测定的转移溶液是10% (v/v)的盐酸(HCl)溶液。用于汞测定的转移溶液是3% (v/v)的盐酸(HCl)溶液。硒的氢化物发生反应使用的还原剂溶液配制如下: 重量/体积(w/v)为0.2%的 NaBH_4 溶于0.05% (w/v) NaOH溶液中, 这种还原剂必须每天临时现配。砷的还原剂溶液, 为提高检测灵敏度, NaBH_4 浓度提高到了0.5%。汞的测定使用 SnCl_2 作为还原剂, 该溶液配制如下: 1.1% (w/v)的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于3.0% (v/v) 盐酸溶液中。标准参考物质(SRM) NIST®1640: 天然水中的痕量金属和标准参考物质NIST®1643e: 水中痕量金属用来验证建立的方法。NIST®参考物质没有汞的标准值, 因此方法的验证中还使用了二类标准物质: SPEX CertiPrep® (美国, 新泽西州)。

样品和标准物质的制备

砷: 样品与标准在分析之前都要进行预还原反应(将 As^{5+} 还原到 As^{3+})。使用的是含5% (w/v)KI 和 5% (w/v)抗坏血酸的还原溶液取适量的标准或样品(约10毫升)放置在一个50毫升聚丙烯自动管中, 然后加入1mL的还原溶液和5mL的浓盐酸。在进行分析前, 样品或标准要放置在室温下30—60分钟, 来完成预还原反应。最后将此反应管用去离子水定容至50mL, 即可进行测定。最后标准参考物质的稀释倍数为10。

硒: 样品与标准在分析之前都要进行预还原反应(将 Se^{6+} 还原到 Se^{4+})。使用浓度为1:1的盐酸在90°C加热30分钟来完成预还原反应。使用PerkinElmer SPB 50-24块状消解系统(货号 N9308019)和SBP触摸控制器(货号 N9308007)完成该反应。氢化物分析之前硒的预还原反应在消解系统中完成, 消解系统中的石墨块涂有Teflon®涂层来抵腐蚀。预还原后的硒不会再被重新氧化(Se^{4+} 氧化为 Se^{6+})。然后可将溶液稀释到一定体积用于测定。标准参考物质的稀释倍数为10。

汞: 汞元素分析前不需要特殊的前处理。

结果和讨论

系统参数

本系统进行的分析都是按照PerkinElmerFIAS 100/400流动注射用于汞或氢化发生分析时的推荐条件和一般信息技术指南以及WinLab32™中用于原子吸收的软件推荐条件进行的。每种元素分析的灵敏度和检出限分别列在表2和表3中(第四页)。方法的检出限(MDLs)计算基于测定的10次分析空白溶液, 该空白溶液是按照上述的前处理过程处理后的空白溶液(表3, 图3-第四页)。

表2. 系统灵敏度

分析元素	浓度($\mu\text{g/L}$)	峰高(Abs)
As	10	0.44
Se	10	0.18
Hg	10	0.10

获得的方法检出限, 均能够充分满足美国环保署制定的饮用水中最高污染限值的测定^[1]。砷和硒的检出限还能充分满足加拿大环境部长理事会规定的限值测定。汞的检出限还能充分满足加拿大规定的土壤限值的测定^[2]。然而, 无论是使用FIMS(流动注射汞系统) 或一个更大的样品环测定系统, 都建议加拿大环境部长理事会制定相应的汞限值来保护海洋生命。

表3. 系统检出限与美国环保署和加拿大CCME的限值

分析元素	MDL ($\mu\text{g/L}$)	美国环保署 MCL ($\mu\text{g/L}$)	加拿大CCME的最低限值 ($\mu\text{g/L}$)
As	0.020	10	5
Se	0.027	50	1
Hg	0.035	2	0.016

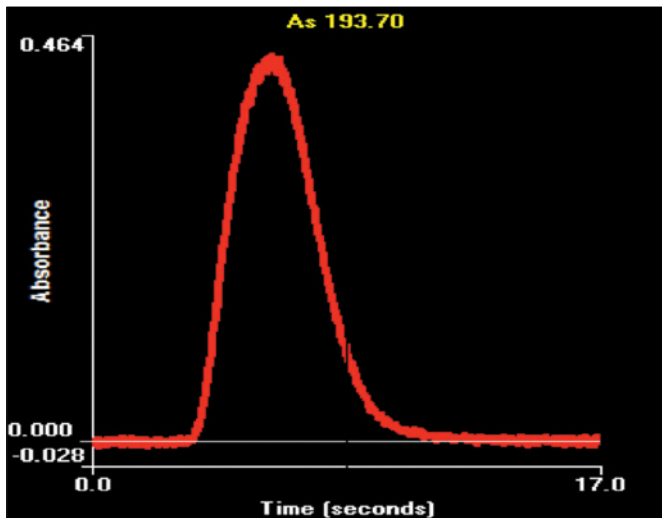


图3. 10 $\mu\text{g/L}$ As的三次重复测定图

水样

两种标准参考物质NIST® SRMs和两种来源的汞标准, 用于验证方法的准确度和精密度。验证样本的所有元素准确度和精密度的测定都良好(表4)。标准参考物质分析前进行了10倍稀释。

表4. NIST®标准参考物测定结果以及汞二类来源参考物溶液测定结果

标准参考物	分析元素	目标值($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)	回收率	N	标准偏差
NIST®1640	As	26.71	27.76	104%	9	0.75
NIST®1640	Se	21.99	23.61	107%	11	0.19
NIST®1643e	As	60.45	61.30	101%	9	0.67
NIST®1643e	Se	11.97	12.38	103%	11	0.22
二源标准参考物	Hg	1.00	1.024	102%	10	0.007

结论

本文概述了使用FIAS-AAS准确和可靠的对水中的砷, 硒和汞进行预处理并分析测定的程序。氢化物发生已被广泛用于测定低含量并且容易与硼氢化钠形成氢化物的元素。氢化物的优势是它在进入原子化器进行原子化之前进行了一个浓缩的步骤, 这使得它的分析比溶液雾化系统更加高效。由于使用了加热石英管雾化器, 样品传输效率增强, 与火焰原子吸收(以及石墨炉原子吸收)相比大大提高了灵敏度, 有能力进行含量极低的测定。本次实验的结果表明, PinAAcle 900T结合FIAS 400流动注射系统可以为水中砷、硒和汞的分析提供准确和精确的数据。设计独特的PinAAcle 900T系统其石英管加热罩的安装和优化是非常简单的。这允许用户可以在火焰、石墨炉以及汞/氢化物发生技术之间轻松切换。这一应用程序可以用在所有的PinAAcle光谱仪与适当的适配器套件模式中。

参考文献

- [1]. U.S. EPA: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#List>
- [2]. CCME: <http://st-ts.ccme.ca/?chems=9,132,197&chapters=1,2,3,4>

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司
 地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号
 邮编: 201203
 电话: 800 820 5046 或 021-38769510
 传真: 021-50791316
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。