

文章编号: 1006-544X(2005)02-0217-04

微波消解-连续流动进样氢化物 原子吸收光谱法测定土壤、蔬菜中痕量汞

侯明^{1,2a}, 张力^{2b}, 梁延鹏^{2b}

(1. 成都理工大学 应用核技术与自动化工程学院, 成都 610059; 2. 桂林工学院 a. 材料与化学工程系, b. 资源与环境工程系, 广西 桂林 541004)

摘要: 试验研究了 HNO₃-HCl、HNO₃-H₂O₂ 和 HNO₃-H₂SO₄ 等几种不同混合酸的微波消解体系对土壤和蔬菜汞测定结果的影响, 确定了微波消解样品的最佳条件. 方法的检出限为 0.019 μg/L, 对土壤标样和植物进行了 9 次重复测定, 相对标准偏差分别为 5.8% 和 4.1%. 方法简便快速, 具有高灵敏度和良好的准确度, 应用于桂林市郊菜地土壤和蔬菜中痕量汞的测定, 结果明显优于常见的湿法消解, 采用标准试样对照, 实验值与推荐值基本相符.

关键词: 汞; 土壤; 蔬菜; 微波消解; 氢化物原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31; O614.243

文献标识码: A^①

环境试样分析中样品的消解是非常重要的, 其直接影响到待测样品分析测试的检出限、准确度和精密度. 为提高分析效率, 样品的消解方法必须能有效的消解样品并与所选择的分析方法相匹配, 因此, 消解的有效性就成了精确分析的第一要求. 常见的试样消解方法^[1] 因其为间接、敞开式加热, 不仅消解周期长、能量损失大、消耗试剂量大, 而且很难避免汞的损失和污染, 给分析人员带来极大的不便. 微波消解技术作为一种新型的样品处理技术在很大程度上可以解决这些问题. 采用微波消解, 由于微波辐射引起的内加热和吸收极化作用所达到的较高温度和压力, 使消解速度大大加快, 消解效率大大提高, 减少了氧化剂的用量, 又由于是在密闭的溶样罐中消解, 避免了汞的挥发损失^[2-4]. 该方法用酸量少、空白值低、消解液不易受沾污, 可保证痕量元素测定结果的准确度. 本文对土壤、蔬菜中痕量汞的微波消解条件进行了研究, 确定了测定汞的最佳消解条件, 采用微波消解-连续流动进样氢化物

原子吸收光谱法测定桂林市郊菜地土壤、蔬菜中汞的含量^[5], 并和国家标准试样分析结果进行了比较, 获得较为满意的结果. 分析过程简便、快速, 样品分解完全, 灵敏度高.

1 实验部分

1.1 主要仪器

MDS-2003F 型压力自控密闭微波消解系统 (上海新仪微波化学科技有限公司). AA-700 型原子吸收分光光度计 (美国 PE 公司); AS-90 自动进样器和 FIAS-100 型流动注射分析系统; 汞空心阴极灯; 高纯氩气瓶; UPW-40NE 型超纯水器 (北京历元电子仪器技贸公司).

1.2 主要试剂

汞标准贮备液 (0.1 g/L Hg²⁺): 称取优级纯氯化汞 (HgCl₂) 0.1354 g, 用汞溶解液溶解后, 转移至 1 000 mL 容量瓶中, 再用汞溶解液定容, 摇匀. 汞标准工作液 (0.1 mg/L Hg²⁺): 用汞溶解液将汞标准贮备液逐级稀释, 配制成所需的汞标准工作

① 收稿日期: 2004-07-22

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (桂科自 0135045); 广西区教育厅科研项目 (桂教科研 [2003] 22)

作者简介: 侯明 (1957-), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向: 环境分析化学.

液.汞溶解液(0.5 g / L $K_2Cr_2O_7$ 溶液):称取 0.5 g $K_2Cr_2O_7$ 溶于 5% HNO_3 溶液(体积分数,下同).汞稀释液(0.2 g / L $K_2Cr_2O_7$ 溶液):称取 0.2 g $K_2Cr_2O_7$ 溶于 2.8% H_2SO_4 溶液中.盐酸溶液,0.36 mol / L.硼氢化钠溶液(0.5 g / L $NaBH_4$):称取 0.5 g $NaBH_4$ 溶于 1L $NaOH$ 溶液($\rho = 0.5$ g / L)中,现用现配.过氧化氢, $w(H_2O_2) = 30\%$.所用试剂均为优级纯,水为超纯水.所用器皿均用 10% 硝酸溶液浸泡,再用超纯水洗净.

1.3 实验方法

1.3.1 土壤样微波消解 准确称取土壤样 0.3 g 于聚四氟乙烯溶样杯,水润湿,加入 2 mL HNO_3 ,摇匀,5 min 后再缓慢加入 2 mL H_2SO_4 ,摇匀,盖上密封碗,装入消解罐,置于密封高压微波炉中,按预先设置好的消解程序进行消解.消解结束后取出消解罐,置于冷风机上冷却.将消解液转移到 25 mL 的比色管,用汞稀释液定容至刻度,摇匀待测.同时进行试剂空白试验.

1.3.2 蔬菜样微波消解 准确称取蔬菜样 0.5 g 于聚四氟乙烯溶样杯中,水润湿,加入 5 mL HNO_3 ,摇匀,30 min 后加入 1 mL H_2O_2 ,摇匀,盖上密封碗,装入消解罐,置于密封高压微波炉中,其后步骤按 1.3.1 的消解程序进行,同时进行试剂空白试验.

1.3.3 标准曲线的绘制 分别移取 0,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 和 20.0 mL 汞标准工作液($\rho = 0.1$ mg / L)于一组 100 mL 容量瓶中,用汞稀释液定容至刻度,摇匀.此标准系列汞浓度为 0.0,0.5,1.0,2.0,5.0,10 和 20 $\mu\text{g} / \text{L}$.各取约 30 mL 的汞标准系列溶液于 PTFE 塑料罐中,按浓度顺序依次装在 AS-90 自动进样器上,进行氢化物发生原子吸收光谱法测定,以吸收值(A)对汞的浓度(c)绘制标准曲线.

1.3.4 样品中汞的测定 启动原子吸收分光光度计,预热 30 min,调试仪器至最佳工作条件.首先连续测定标准空白溶液,待读数稳定后,取待测样品上层清液 10 mL 于 15 mL PTFE 塑料罐中,并依次装在 AS-90 自动进样器上,同时,将 0.36 mol / L HCl 溶液和 5.0 g / L $NaBH_4$ 溶液装入 1 000 mL PTFE 塑料罐中,放在相应的架子上,调试好 FIAS-100 型流动注射分析系统,通过计算机输入命令,分析系统将自动进行分析测定.

根据下列公式计算样品中汞的含量

$$w = \frac{c_x \times 25}{m}$$

式中: w —样品中汞含量($\mu\text{g} / \text{g}$); c_x —在标准曲线上查得的汞浓度($\mu\text{g} / \text{mL}$); m —样品的质量(g);25—试液体积(mL).

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

2.1.1 土壤样消解液的选择 选用 $HNO_3 - HCl$ 、 $HNO_3 - H_2O_2$ 和 $HNO_3 - H_2SO_4$ 3 种不同混合酸的消解体系,每种消解体系以不同比例组成消解液,按实验方法分别消解标准试样 GBW 07405 (GSS-5).由表 1 可见,采用 $HNO_3 - H_2SO_4$ 消解体系消解土壤试样,汞的结果与推荐值接近,相对误差较小,故消解土壤试样测定痕量汞,最好加入定量的硝酸和硫酸作为消解液,而两种酸的体积比为 1:1 最好,因此,选择 $V(HNO_3) : V(H_2SO_4) = 1 : 1$ 作为消解土壤样的消解液.

2.1.2 蔬菜样消解液的选择 比较了 HNO_3 及 $HNO_3 - H_2O_2$ 两种消解体系,结果表明,如果只用 HNO_3 作为消解液,其所需试剂量多,且样品不易消解完全;而用 HNO_3 和 H_2O_2 以一定比例混合的酸溶液,消解时间短、消解效果好,且可减少试剂用量和引入的干扰,故选用 $HNO_3 - H_2O_2$ 作为植物样品的消解体系.以不同体积比的 HNO_3 和 H_2O_2 组成消解液,按实验方法分别消解标准试样 GBW 07604 (GSV-3 杨树叶试样)(表 2).采用 HNO_3 和 H_2O_2 的体积比为 5:2 时,汞的测定结果接近推荐值,相对误差最小.因此,选择 $V(HNO_3) : V(H_2SO_4) = 5 : 2$ 作为蔬菜样品的最佳消解液.

2.1.3 消解压力、消解时间对消解效果的影响 消解压力的选择直接影响反应的速度和消解效果:消解压力过低,反应速度慢,消解时间长;消解

表 1 土壤样消解液的类型及消解效果

Table 1 Types and digestion results of soil sample digestion systems ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

| 消解体系 (体积比) | Hg 含量 ($n=5$) | 推荐值 | 相对误差/ % | 消解效果 |
|-----------------------|--------------------|------|------------|-------------|
| $HNO_3/HCl = 1/3$ | 0.384 | | 20.0 | 淡绿色、有白色沉淀 |
| $HNO_3/HCl = 3/4$ | 0.381 | | 19.1 | 淡黄色、有白色沉淀 |
| $HNO_3/H_2O_2 = 3/1$ | 0.380 | 0.32 | 18.8 | 淡黄色、有红色沉淀 |
| $HNO_3/H_2O_2 = 5/1$ | 0.371 | | 15.9 | 淡黄色、有红色沉淀 |
| $HNO_3/H_2SO_4 = 1/1$ | 0.341 | | 6.5 | 无色透明清液 |
| $HNO_3/H_2SO_4 = 3/1$ | 0.363 | | 13.4 | 淡黄色、有少量白色沉淀 |

表 2 蔬菜样消解液的类型及消解效果

Table 2 Types and results of vegetable sample digestion

| 消解体系 (体积比) | Hg 含量 (n=5) | 推荐值 | ρ (Hg) / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | |
|---|----------------|-------|---|------------|
| | | | 相对误差/ % | 消解效果 |
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 3/1$ | 0.014 | | -46.2 | 浅绿色液体,絮状物多 |
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 3/2$ | 0.022 | | -30.8 | 浅绿色液体,絮状物多 |
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 4/1$ | 0.021 | 0.026 | -19.2 | 浅绿色液体,絮状物多 |
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 2/1$ | 0.022 | | -15.4 | 浅绿色液体,絮状物多 |
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 5/1$ | 0.028 | | +7.6 | 浅绿色液体,絮状物少 |
| $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 5/2$ | 0.027 | | +3.8 | 浅绿色透明液体 |

压力过高,反应过于剧烈,可能导致溶样罐压力过大,引起样品的泄漏,影响消解效果.本实验采用的是压力自控密闭微波消解系统,通过控制压力来控制反应温度,即采用梯度加压方式来消解试样,使样品能完全消解,所得结果满意.

2.2 硼氢化钠浓度的影响

实验表明,NaBH₄浓度对汞的测定有影响:若NaBH₄浓度太高,由于发生大量氢气对汞原子产生稀释作用,使吸收值下降;NaBH₄浓度过低,由于氢化反应不完全,又会使测定灵敏度降低.取20 μg/L汞标准溶液,试验了不同浓度的(2.0~10.0 g/L)NaBH₄的影响,结果表明,当NaBH₄浓度在4.0~7.0 g/L范围内,灵敏度最大且吸收值基本恒定,故本方法选用NaBH₄浓度为5.0 g/L.

2.3 盐酸浓度的影响

由于氢化反应必须在酸性介质中进行,一般以盐酸介质最好,故取20.0 μg/L的汞标准溶液,试验了HCl浓度在0.2~1.0 mol/L范围内对汞测定结果的影响,结果表明,HCl浓度为0.36 mol/L时,反应灵敏度最大,故本方法选用0.36 mol/L的HCl为氢化物反应介质.

2.4 标准曲线、检出限和精密度的影响

按照实验方法,绘制汞的标准曲线,标准曲线的回归方程为 $A = 0.01171c - 0.0005$, c 为Hg(II)的浓度(μg/L),相关系数 $r = 0.9998$,汞浓度在0.0~20 μg/L范围内,吸收值和浓度呈良好的线性关系.平行测定20份空白溶液,计算标准偏差 δ ,以IUPAC定义,由 3δ 求得Hg(II)的检出限 $DL = 0.019 \mu\text{g}/\text{mL}$.选择标准试样GSS-5和GSV-3杨树叶标样,按本法重复测定9次,结果的相对标准偏差分别为:GSS-5, RSD=5.8%;GSV-3, RSD=4.1%.

2.5 干扰试验

由于氢化物产生过程本身就是一个分离的过

程,所以样品中的离子一般不干扰测定.但微波消解后消解液中仍然残留有氮氧化物和未完全分解的过氧化氢,它们可抑制汞的还原,导致结果偏低或影响测定结果的重复性,所以在用原子分光光度计测定前须除去.笔者在消解结束后取出消解罐,置于冷风机上冷却,取出溶样杯,敞口放置一段时间后,适当加热赶尽消解液中的氮氧化物并分解剩余的过氧化氢,直至消解液无色透明为止.

3 分析应用

3.1 不同消解方法的分析结果比较

根据所用方法选择的最佳消解条件,分别对桂林市郊菜地15个土壤样品和相应的蔬菜样品中汞含量进行了微波消解-连续流动进样氢化物原子吸收光谱法测定,并和常见的试样消解方法及国家标准试样的测定结果进行了对照.由表3可见,采用微波消解方法消解的试样,其分析结果明显高于其他消解方法,表明汞的挥发损失大大降低.此外,标准试样(GSS-5,GSV-3)的分析误差减小,提高了分析的准确度.

3.2 讨论

试验结果表明,由于汞是很容易挥发的元素,不同的样品前处理方法对测定结果产生很大的影响,采用密闭微波消解技术进行消解,只要选择合适的酸介质、压力和时间,就能获得较好结果,因此,用微波消解法测得的结果要比传统湿法消解的结果较为可靠.微波消解法用于样品的消解处理,具有消解完全、速度快、试剂用量少、污染小等优点,还可以避免在消解过程中汞的损失,提高测定的准确度,与原子吸收分析法相结合,特别适合于环境试样中痕量汞的测定.

致谢:韦克桥等同志参与了部分实验工作,在此表示诚挚的感谢!

参考文献

- [1] 林新花,罗有雄.样品处理方法对测定汞的影响[J].广东微量元素科学,2003,10(3):57-60.
- [2] 金钦汉.微波化学[M].北京:科学出版社,1999.
- [3] 吴抒怀,蔡怡鹃.微波消解-连续流动进样冷原子吸收法测定中成药中痕量汞[J].光谱实验室,1998,15(4):46-50.
- [4] 刘耘,周磊,杜登学.环境样品的微波消解[J].山东轻工业学院学报,2001,15(3):51-56.
- [5] 谢文兵,王畅,郭鹏然,等.流动注射石英管原子吸收法测定微量总汞[J].分析化学,2002,12(30):1466-1468.

表 3 微波消解法和常见消解法汞的测定结果

Table 3 Determination results of Hg in soil and vegetable sample with microwave digestion methods and current digestion methods

 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

| 土 壤 ($n=3$) | | | 四九黄菜心 ^③ ($n=3$) | | |
|------------------------------|-------|-------------|------------------------------|--------|--|
| 样号 | 本法 | 王水(1+1)水浴加热 | 样号 | 本法 | $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 消解 |
| CD-1 | 0.428 | 0.393 | CZB-36 | 0.133 | 0.116 |
| CD-2 | 0.323 | 0.215 | CZB-37 | 0.114 | 0.113 |
| CD-5 | 0.555 | 0.526 | CZB-38 | 0.169 | 0.162 |
| CD-69 | 0.138 | 0.126 | CZB-18 | 0.105 | 0.095 |
| CD-77 | 0.222 | 0.218 | CZB-21 | 0.091 | 0.072 |
| CD-82 | 0.284 | 0.278 | CZB-22 | 0.117 | 0.093 |
| CD-102 | 0.397 | 0.359 | CZB-26 | 0.124 | 0.123 |
| CD-103 | 0.356 | 0.334 | CZB-29 | 0.101 | 0.079 |
| CD-106 | 0.517 | 0.465 | CZB-30 | 0.113 | 0.098 |
| CD-109 | 0.261 | 0.255 | CZB-45 | 0.138 | 0.106 |
| CD-121 | 0.364 | 0.338 | CZB-58 | 0.115 | 0.128 |
| CD-122 | 0.214 | 0.204 | CZB-63 | 0.099 | 0.077 |
| CD-128 | 0.161 | 0.159 | CZB-65 | 0.142 | 0.109 |
| CD-129 | 0.091 | 0.066 | CZB-66 | 0.141 | 0.117 |
| CD-132 | 0.159 | 0.157 | CZB-67 | 0.121 | 0.115 |
| GSS-5 ($n=5$) ^① | 0.306 | 0.285 | GSV-3 ($n=5$) ^② | 0.0254 | 0.0230 |

① GBW 07405 (GSS-5) 推荐值: 0.32 $\mu\text{g}/\text{g}$; ② GBW 07604 (GSV-3) 推荐值: 0.026 $\mu\text{g}/\text{g}$; ③ 俗称老菜

Determination of Mercury in Soil and Vegetable by Microwave Digestion – Continual Flow Injection Hydride Atomic Absorption Spectrometry

HOU Ming^{1,2a}, ZHANG Li^{2b}, LIANG Yan-peng^{2b}

(1. College of Applied Nuclear Technique and Automation Engineering, Chengdu University of Technology Chengdu 610059, China; 2a. Department of Materials and Chemistry Engineering, b. Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The application of microwave digestion in the determination of sample preparation of soil and vegetable for Hg by continual flow injection hydride atomic absorption spectrometry is described. The best conditions of digestion soil and vegetable sample are studied. The method is simple and rapid, with high sensitivity and good precision and accuracy. The detection limit for Hg (II) is 0.019 $\mu\text{g} / \text{L}$. The relative standard deviation (RSD) of soil and vegetable calculated from 9 times of determinations is 5.8% and 4.1% respectively. The results show that the microwave digestion is more reliable than that in current wet digestion. The proposed method has been applied to the determination of Hg (II) in Guilin soil and vegetable sample with satisfactory results.

Key words: mercury; soil; vegetable; microwave digestion; hydride atomic absorption spectrometry