

分析测试研究

原子荧光光谱法考察低浓度汞标准溶液有效保存期

陈虹*, 韩勇, 孙玉芳, 蒋倩, 钟明, 龚华, 王如海

(中国科学院南京土壤研究所 土壤与环境分析测试中心, 江苏 南京 210008)

摘要:用原子荧光光谱法考察了低浓度汞标准溶液的有效期,结果发现在体积分数5%的盐酸溶液中未添加其他稳定剂的条件下,低浓度汞标准溶液在3周内均可使用。这不但降低了汞及某些稳定剂的环境污染,节约了标准溶液使用量,还方便了操作者,不必每次测定前都需配制汞标准曲线溶液。

关键词:原子荧光光谱法;低浓度;汞标准溶液;有效期

中图分类号: O652.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2008)02-0105-04

汞污染是环境污染状况的一项重要指标,汞会通过土壤、水和空气沉降由食物链直接或间接地对人类健康造成威胁,严重的甚至危及生命,尤其是长期大量食用水产类汞污染食物危险更大^[1-4]。汞污染的途径很多,其中测汞时使用的汞产生的污染也不可小觑。在汞标准分析方法^[5]中,要求每次测定汞样品时均需重新配制汞标准曲线溶液。这样的操作,除造成汞污染外,操作者也会觉得很烦琐。且在现代仪器分析^[6-10]的帮助下,往往需样量也比较小,这就可能进一步加大汞的污染。

谢少涛等^[7]认为在其试验条件(使用硫酸-氯化钠固定液)下,砷、硒、汞的混合标准溶液至少可稳定12周。黄红等^[8]认为在其实验条件(用重铬酸钾-硝酸固定液)下,汞标准溶液可稳定1个月。使用重铬酸钾-硝酸固定液为稀释液的人较多^[8-10],这就要求对样品(如土壤、植物等)进行前处理时,也应使样品溶液中稳定剂的浓度与相应的汞标准溶液中的一致,如此不仅使操作烦琐,也更增加了污染。本试验旨在较低酸度下、不加入其他稳定剂(常为有毒有害试剂)的条件下来考察汞标准曲线溶液的有效保存期,并与同酸度、加入稳定剂(0.5 g/L 重铬酸钾-5% 盐酸固定液)的汞标准曲线溶液作比较。结果发现两者有效保存期相当,那当然首选未加稳定剂的汞标准曲线溶液,以期尽可能减少污染,方便操作,提高工作效率。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AFS-230E型原子荧光光谱仪(北京科创海光

仪器有限公司);电子天平(精确至0.001 g,上海良平仪器仪表有限公司);纯水机(天津美瑞泰克有限公司)。

盐酸、硝酸、重铬酸钾为优级纯;硼氢化钾为化学纯;氢氧化钾为分析纯;氩气(纯度 $\geq 99.99\%$)。国家标准溶液:汞浓度为1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,介质为5% HNO_3 (国家钢铁材料测试中心,钢铁材料研究总院)。汞环境标准样品:GSBZ 50016—90(国家环境保护总局标准样品研究所)。

1.2 实验方法

实验用水均为由纯机制得的超纯水;所用玻璃器皿等均用1:1的硝酸溶液浸泡过夜,再经蒸馏水-超纯水冲洗干净晾干后使用。

1.2.1 仪器工作条件

AFS-230E型原子荧光光谱仪的工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

Tab.1 Working parameters of atomic fluorescence spectrometry(AFS)

工作参数	参数值	工作参数	参数值
负高压	250 V	延迟时间	1 s
灯电流	20 mA	读数时间	13 s
载气流量	400 mL	注入量	1.2 mL
屏蔽气流量	1 000 mL	测量方式	校准曲线法
原子化器高度	10 cm	读数方式	峰面积
原子化器温度	200 $^{\circ}\text{C}$	读数次数	2次

仪器在测定曲线前都需预热大约0.5 h,直至

收稿日期:2007-09-27

作者简介:陈虹(1977-),女,江苏沐阳人,硕士,助理工程师,从事仪器分析及研究工作。

条件大致相同,即仪器在曲线测定前的载流空白值比较接近,且取当日现配制的浓度为 $1\ \mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液进行测试,保证使每次测定时荧光值基本接近,即荧光值变化率在 $\pm 10\%$ 范围内。

1.2.2 所需溶液

体积分数 10% 盐酸溶液,体积分数 5% 盐酸溶液, $0.1\ \text{g/L}$ 硼氢化钾+ $2\ \text{g/L}$ 氢氧化钾混合溶液,汞固定液($50\ \text{g/L}$ 重铬酸钾+体积分数 5% 盐酸溶液)。

1.2.3 汞标准溶液的配制

汞标准溶液储备液: 100 、 10 和 $1\ \text{mg/L}$ 的汞标准储备液由 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的汞标准溶液用 10% 盐酸溶液逐级稀释而得。

$100\ \mu\text{g/L}$ 的汞标准使用液:由 $1\ \text{mg/L}$ 的汞标准溶液用 5% 盐酸溶液稀释 10 倍而得。

汞标准曲线溶液的配制及标准曲线的绘制:

取 6 个 $100\ \text{mL}$ 的容量瓶,分别加入 $100\ \mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液 0 、 0.5 、 1 、 2 、 3 、 $5\ \text{mL}$,用 5% 盐酸溶液定容摇匀,并在设定好的仪器工作条件下测定。

另取 6 个 $100\ \text{mL}$ 的容量瓶,分别加入 $100\ \mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液 0 、 0.5 、 1 、 2 、 3 、 $5\ \text{mL}$,再分别加入 $1\ \text{mL}$ 的汞固定液,用 5% 盐酸溶液定容摇匀,并在设定好的仪器工作条件下测定。

1.2.4 标准样品的配制与测定

将汞环境标准样品按所要求的稀释方法配制成两份,其中一份配制成不含汞固定液的汞标准样品,另一份配制成含固定液的汞标准样品,其配制方法与含汞固定液的标准溶液的配制方法相同。

为了保持测定过程中本底值的一致,测定的标准曲线与验证其有效性的标准样品应一致,即测定未加汞固定液的标准曲线时,则用未加汞固定液标准样品来验证,反之亦然。每次测量时均需重新配制汞标准曲线溶液与汞标准样品溶液,来验证第一次所配制的标准曲线溶液的有效性。

1.2.5 汞标准溶液的保存

所有配制的标准溶液的瓶口均用封口膜密封后储存于 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中。在取出测定时需平衡至室温($\sim 25\ ^\circ\text{C}$)后方可使用。

2 结果与讨论

2.1 汞标准曲线的相关性

将 2007 年 6 月 1 日所配制的汞标准曲线溶液分别在 $2007-06-01\sim 2007-06-29$ 期间共进行了 5

次测量,每周监测 1 次,测得的汞标准曲线方程及相关系数见表 2 。

表 2 汞标准曲线

Tab.2 Working curve of mercury

时间	未加固定液	
	曲线方程	相关系数 r
2007-06-01	$y = 1\ 237.0x + 195.1$	0.999 8
2007-06-08	$y = 1\ 300.9x + 254.6$	0.999 8
2007-06-15	$y = 1\ 111.0x + 204.0$	0.999 1
2007-06-22	$y = 1\ 226.7x + 264.1$	0.999 0
2007-06-29	$y = 1\ 299.0x + 312.0$	0.997 1
时间	加固定液	
	曲线方程	相关系数 r
2007-06-01	$y = 1\ 116.1x + 264.5$	0.999 2
2007-06-08	$y = 1\ 264.5x + 370.3$	0.999 3
2007-06-15	$y = 1\ 133.1x + 229.4$	0.999 8
2007-06-22	$y = 1\ 223.6x + 257.3$	0.999 0
2007-06-29	$y = 1\ 212.5x + 348.2$	0.993 6

从表 2 中曲线的相关性来看,直至 $2007-06-22$ 相关系数 r 值均符合测定要求,即标准曲线溶液 3 周内均可使用。当再隔 1 周后($2007-06-29$)测定时,未加固定液和加固定液的标准曲线的相关系数 r 均小于 0.999 ,已不能满足测定要求。这表明两组标准曲线溶液在第 4 周时已不再有效。

2.2 汞标准样品的测定

按汞环境标准样品的要求配制了汞标准校对样,其浓度为 $8.13 \pm 0.84\ \mu\text{g/L}$,由于该浓度超出标准曲线的线性范围,故将其再稀释 1 倍(由于购买不到低浓度的汞环境标准样,只能将其再稀释 1 倍),使其浓度落在标准曲线范围内($C1$:不含固定液; $C2$:含固定液),且每次测定时均再新配制该浓度的汞标准校对样($C1-N$:不含固定液; $C2-N$:含固定液),用来校对 $2007-06-01$ 配制的汞标准曲线,并将 $2007-06-01$ 配制的该浓度校准样保留至最后。另再按逐级稀释的方法配制浓度为 $1\ \mu\text{g/L}$ 的汞校准溶液($D1$:不含固定液; $D2$:含固定液),同样用来校准标准曲线的有效性,且每次测定时均再新配制该浓度汞校准样($D1-N$:不含固定液; $D2-N$:含固定液),并将第 1 次配制的汞校准样保留至最后。

除了将第 1 次配制的汞标准曲线溶液($A1$:不含固定液; $A2$:含固定液)保留外,另外,在后期每隔 1 周测定时还需当日再配制新的汞标准曲线溶液($B1-N$:不含固定液; $B2-N$:含固定液),用来测定校准样,并与第 1 次配制的汞标准曲线的校

准样测定值相比较,看是否有显著性差异。若差异大,则表明第 1 次配制的汞标准曲线已失效;若无显著性差异,则表明第 1 次配制的汞标准曲线仍有效。具体测定值见表 3 和表 4,由于 4 周后汞标准曲线溶液已不再有效,故不再给出 4 周后的校准样的测定值。

表 3 汞环境标准样的测定值

Tab.3 Measured value of mercury environment standard ($\mu\text{g/L}$)

时间	未加固定液			
	A1 测 C1	B1-N 测 C1	A1 测 C1-N	B1-N 测 C1-N
2007-06-01	4.26	—	—	—
2007-06-08	3.96	3.87	3.81	3.94
2007-06-15	3.98	3.98	3.98	3.96
2007-06-22	4.09	3.97	4.03	4.03
时间	加固定液			
	A2 测 C2	B2-N 测 C2	A2 测 C2-N	B2-N 测 C2-N
2007-06-01	4.05	—	—	—
2007-06-08	3.71	3.71	3.91	3.67
2007-06-15	4.02	3.65	4.11	3.73
2007-06-22	4.03	3.91	3.94	4.02

表 4 浓度为 $1 \mu\text{g/L}$ 的汞校准样的测定值Tab.4 Measured value of $1 \mu\text{g/L}$ mercury standard ($\mu\text{g/L}$)

时间	未加固定液			
	A1 测 D1	B1-N 测 D1	A1 测 D1-N	B1-N 测 D1-N
2007-06-01	1.04	—	—	—
2007-06-08	0.99	1.03	0.99	1.00
2007-06-15	0.97	0.97	1.04	0.97
2007-06-22	1.05	1.05	1.09	1.08
时间	加固定液			
	A2 测 D2	B2-N 测 D2	A2 测 D2-N	B2-N 测 D2-N
2007-06-01	0.96	—	—	—
2007-06-08	0.93	0.98	0.97	0.97
2007-06-15	1.06	0.98	1.09	0.99
2007-06-22	1.05	1.01	1.05	1.03

由测定值可看出,在 3 周内,A1 测得的校准样的值与 B1-N 测得的校准样的值无显著性差异,这证明 A1 这条曲线的标准溶液在 3 周内是有效的;A2 所测定的校准样的值与 B2-N 所测定的校准样的值也无显著性差异,只是两周后测定时 C2 和 C2-N 的测定值比未加固定液的要略大些,但它们之间的差值在允许的误差范围内,这同样表明 A2 这条曲线的标准溶液在 3 周内是有效的。

由表 3 中 B1-N 测 C1 的值纵向比较,表明 3 周内 C1 的变化很小,能达到误差允许的变化范围(通常认为偏差 $< 10\%$ 可用),故在此 3 周内该浓

度的 C1 校准样是有效的。再由 B2-N 测 C2 的值纵向比较发现,C2 在 3 周内也是有效的。同样从表 4 中 B1-N 测 D1 和 B2-N 测 D2 的值可知,D1 和 D2 在 3 周内也是有效的。这说明单一的汞标准样品的有效期应该不低于 3 周,也可从侧面证明 A1 和 A2 曲线的标准溶液的有效期可达 3 周。

通过 A1 和 A2 的比较,未加固定液的标准曲线的溶液,可以达到与加固定液的标准曲线的溶液同样的效果,故选择 A1 更好,不仅可以减少操作,而且还可免除由固定液带来的环境污染。

2.3 仪器的检出限、精密度与准确度

每次测定时等仪器稳定后,连续测定 11 次空白,求得空白值的标准偏差(STD)。根据标准曲线的溶液的浓度测得斜率 k ,计算仪器检出限 $D = 3\delta/k$ 。再连续测定浓度为 $1 \mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液样品 7 次,以考察仪器的精密度(以相对标准偏差 RSD 作参考值)。检测结果见表 5。

表 5 仪器检出限及精密度测定

Tab.5 detection limit and precision of AFS

时间	2007-06-01	2007-06-08	2007-06-15	2007-06-22	2007-06-29
$D/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.004	0.007	0.005	0.005	0.004
均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{\#}$	1.02	0.97	1.06	1.04	1.07
RSD/%	1.64	1.19	2.50	2.46	2.23

注:标样 7 次测量的平均值。

由表 5 可见,在这 1 个月期间,仪器的汞检出限在 $0.004 \sim 0.007 \mu\text{g/L}$ 之间,相对很稳定,完全可以满足低浓度汞的分析要求。另外,在此 1 个月期间,仪器的相对标准偏差均 $< 3\%$ (通常认为 $\text{RSD} < 3\%$ 时,仪器的稳定性能视为良好),随机误差小,测定结果可信,完全能满足汞的测定要求。

2.4 酸介质的影响

实验中,采用的体积分数 5% 盐酸溶液作为载流是根据仪器操作说明书中推荐所选。

在实验过程中,用体积分数 5% 的硝酸代替盐酸作为载流,其他条件相同时,载流空白值要比体积分数 5% 的盐酸介质高约 100 荧光值。当采用 0.5 g/L 重铬酸钾 + 体积分数 5% 硝酸溶液代替 0.5 g/L 重铬酸钾 + 体积分数 5% 盐酸溶液作为固定液,并用体积分数 5% 硝酸溶液稀释至刻度配制的 $1 \mu\text{g/L}$ 汞标准样品时,其荧光值同样要比 0.5 g/L 重铬酸钾 + 体积分数 5% 盐酸溶液作为固定液配制的 $1 \mu\text{g/L}$ 汞标准样品的荧光值约高 100。表明盐酸介质的本底比硝酸介质更低,有利于低浓度汞样品分析。

3 结论

不含固定液的低浓度汞标准曲线的溶液和含固定液的低浓度汞标准曲线的溶液,在试验条件下保存的3周内,其线性相关性均较好,符合对样品的测定要求,但在相同的有效期下,从经济性、环保性和操作简便性来比较,选择以5%盐酸为介质,不含固定液的汞标准曲线的溶液更好。通过对标准样品的验证发现,标准样品的测定值均符合要求。

参考文献:

- [1] 邓志瑞. 重金属污染与人体健康[J]. 环境保护, 1991, (12): 26-27.
- [2] 白乌云, 赛音. 环境中汞的形态及分析方法研究进展[J]. 内蒙古师范大学学报: 自然科学汉文版, 2006, 35(3): 324-329.
- [3] EBOH L, MEPBA H D, EKPO M B. Heavy metal contaminants and processing effects on the composition, storage stability and fatty acid profiles of five common commercially available fish species in Oron local government, Nigeria[J]. *Food Chem.*, 2006, 97: 490-497.
- [4] HYLANDER L D, GRÖHN J, TROPP M, et al. Fish mercury increase in Lago Manso, a new hydroelectric reservoir in tropical Brazil[J]. *J. Environ. Manage.*, 2006, 81: 155-166.
- [5] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境保护标准汇编(水质分析方法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 15-26.
- [6] 石玉平, 王永宁. 微波消解 ICP-MS 法测定佛手参中砷铅镉汞[J]. 化学试剂, 2006, 28(10): 615-616.
- [7] 谢少涛, 唐灿坚, 陈兆明. 用于原子荧光分光光度法同时测定水中砷、硒、汞的混合标准溶液的配制[J]. 分析仪器, 2005, (1): 39-41.
- [8] 黄红, 蔡慧, 顾亚中. 冷原子吸收法测定汞标准溶液保存时间探讨[J]. 仪器仪表与分析监测, 2005, (1): 45-46.
- [9] 袁倬斌, 邬春华, 李珺, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定服药动物排泄物中的微量汞[J]. 分析科学学报, 2003, 19(2): 121-123.
- [10] 赵振平, 张怀成, 冷家峰, 等. 王水消解蒸气发生-原子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞[J]. 中国环境监测, 20(1): 44-46.

Study on the useful life of low concentration mercury standard solution by atomic fluorescence spectrometry CHEN Hong*, HAN Yong, SUN Yu-fang, JIANG Qian, ZHONG Ming, GONG Hua, WANG Ru-hai (Soil and Environment Analysis Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China), *Huaxue Shiji*, 2008, 30(2), 105 ~ 108

Abstract: The useful life of low concentration mercury standard solutions was investigated by atomic fluorescence spectrometry. The study results revealed that the 5% HCl solutions of low concentration mercury standard were valid in three weeks without adding other stabilizing reagent. Thus, the pollution resulted from mercury and some stabilizing reagents could be reduced to a certain extent, and the amount of mercury standard solution could be saved in the course of using. The operator could be provided with the convenience to investigate mercury samples without preparing the working curve on mercury solution before every measurement.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; low concentration; mercury standard solution; useful life

(上接第94页)

- [4] CARMICHAEL A J, HADDLETON D M, BON S A F, et al. Copper (I) mediated living radical polymerization in an ionic liquids[J]. *Chem. Commun.*, 2000, 22(14): 1 237-1 238.
- [5] DING Shi-jie, RADOSZ M, SHEN You-qing. Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methylmethacrylate [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 5 921-5 928.
- [6] SCOVAZZO P, CAMPER D, KIEFT J, et al. Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(21): 6 855-6 860.
- [7] VARMA R S, NAMBOODIRI V V. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves[J]. *Chem. Commun.*, 2001: 643-644.

Synthesis of halogenated 1, 3-dialkyl imidazolium ionic liquids by microwave irradiation LIU Hai-yan^{*1,2}, DING Wei²,

QU Guang-miao², YU Tao² (1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Teachers College, Daqing 163712, China; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China), *Huaxue Shiji*, 2008, 30(2), 92 ~ 94; 108

Abstract: A series of halogenated 1-alkyl-3-methyl imidazolium compounds were synthesized in an unmodified microwave oven under the organic-solvent-free condition. At the same time, the microwave power, the heating time, the heating mode and the ratio of reactants were studied. The structure of products was characterized by FT-IR spectroscopy. The molecular weights of the series of halogenated 1-alkyl-3-methyl imidazolium compounds were obtained by the precipitation and titration method. The method for the preparation of ionic liquids using microwave irradiation as the energy source is practical and efficient in open containers without using a large excess of organic solvents as the reaction medium to greatly shorten the reaction time.

Key words: microwave irradiation; imidazole; ionic liquids