

原子荧光光谱法同时测定生活饮用水中的砷、汞、硒

王璐, 郭博阳, 李素芬, 王欢, 刘春霞*

(陕西省疾病预防控制中心 地方病检验所, 西安 710000)

摘要: **目的** 建立一种安全、简便、准确的同时测定生活饮用水中砷、硒、汞含量的方法。**方法** 本文采用三通道原子荧光光度计测定砷、硒、汞含量, 并与冷原子荧光法进行对比分析, 通过探索点火测量汞元素及添加硫脲抗坏血酸对汞和硒的影响, 验证同时测量砷、硒、汞元素的准确度、检出限、线性关系和精密度。**结果** 同一样品同时测定砷、硒、汞线性校准曲线相关系数均大于 0.999、检出限低于国标检出限、精密度均小于 5%、加标回收率在 98.2%~103.4% 之间, 有证标准物质均在合格范围内。**结论** 本文方法操作可行, 方法准确、灵敏度高, 有效地提高了生活饮用水检测效率。

关键词: 生活饮用水; 原子荧光光谱法; 砷; 汞; 硒; 同时测定

0 引言

砷、汞都是生活饮用水中的毒理性指标, 经砷污染的水、食物和空气进入人体后, 根据进入量的多少可能引起急性或慢性砷中毒^[1]。急性砷中毒常见于消化道, 主要表现为立即出现的呕吐, 食道、腹部疼痛出血及血性便等, 抢救不及时甚至可能造成死亡。而汞在环境中以微量或者痕量存在, 具有较强的挥发性和吸附性, 是重金属污染中毒性最大的元素。汞通过食物链在人体富集浓缩, 会严重伤害肾脏、神经系统, 还会引发肠胃溃疡、腹泻、呕吐、神智错乱、呼吸衰竭甚至死亡^[2]。硒是一种非常重要的微量元素, 对人体的多项生命活动、生理活动都具有重要的作用。它能增强人体免疫功能、抗氧化延缓衰老、防癌抗癌、参与糖尿病的治疗、治疗皮肤病等。但摄入过多硒, 可能导致头晕、头痛或嗜睡等神经系统症状, 以及恶心、呕吐、腹泻等消化系统症状, 甚至会导致部分人群产生毛发脱落、手指变形等多种的危害^[3], 目前砷、汞、硒的测定方法有很多, 其中氢化物原子荧光技术具有高灵敏度、高选择性、快速分析和宽线性范围的优点, 是一种可靠、高效的手段^[4-5]。但大多数实际检验检测中, 不同元素反应体系不同, 需分开独立测定, 既需要消耗大量试剂, 也增加了工作量^[6]。本文通过三通道原子荧光光度计测量砷、汞、硒的含量, 探讨了点火测量汞元素的可行性, 以及添加硫脲-抗坏血酸对汞和硒元素的影响, 验证了相同仪器条件、试剂浓度和反应时间下, 同时测定砷、硒、汞三种元素的检出限、精密度和准确度, 为实验室中同时测定砷、汞、硒元素提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原理

在盐酸介质中, 三价砷与硼氢化钾反应生成砷化氢, 硼氢化钾也将汞还原成原子态汞, 将硒还原为硒化氢, 由载气(氩气)带入石英原子化器, 在特制砷、汞、硒空心阴极灯的照射下, 基态原子被激发至高能态, 在去活化回到基态时, 发射出特征波长的荧光, 在一定的浓度范围内, 其荧光强度与元素含量成正比, 与标准系列比较定量^[7]。

1.2 仪器与试剂

Kylin S13 三通道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); 砷、汞、硒空心阴极灯(北京吉天仪器有限公司); 氩气(99.99%); 硫脲(国药集团化学试剂有限公司)、抗坏血酸(阿拉丁生化科技股份有限公司)、氢氧化钾(天津市光复精细化工研究所)、硼氢化钾(天津市大茂化学试剂厂); 盐酸(成都市科隆化学品有限公司); 砷(1000 μg/mL)、汞(1000 μg/mL)、硒(1000 μg/mL)标准溶液; 砷(10.4±0.8) μg/L、汞(6.78±0.53) μg/L、硒(4.23±0.36) μg/L有证标准溶液, 均来自坛墨质检科技股份有限公司。实验所用水均为纯水, 所用器皿均在 20% 的硝酸溶液浸泡 24 h 后用高纯水冲洗干净。

1.3 试剂配制及仪器条件

1.3.1 标准曲线的绘制

砷、硒、汞标准溶液逐级稀释为砷(0.10 μg/mL)、硒(0.10 μg/mL)、和汞(0.010 μg/mL)标准应用溶液。吸取三种标准

第一作者: 王璐, 硕士, 研究方向为理化检验。

* 通信作者: 刘春霞, 硕士, 助理研究员, 研究方向为卫生检验。E-mail: 731223265@qq.com

应用溶液各 10 mL 于 50 mL 容量瓶中, 再加入浓盐酸 2.5 mL、硫脲-抗坏血酸溶液 10 mL, 纯水定容至 50 mL, 放置 30 min 后上机测定, 此时混合标准溶液中砷浓度为 0.02 μg/mL、硒浓度为 0.02 μg/mL、汞浓度为 0.002 μg/mL。上机后由仪器自动配制砷、硒浓度为 0.0、2.0、4.0、8.0、16.0、20.0 μg/L; 汞浓度为 0.0、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 μg/L 的混合标准系列。

1.3.2 载流与还原剂的配制

载流均为 5%(V/V)盐酸(优级纯)溶液, 还原剂均为硼氢化钾(优级纯) 1.5%(w/V)溶于 0.5% 氢氧化钾(优级纯)中。

1.3.3 试样处理步骤

取水样 7.5 mL, 分别加入浓盐酸 0.5 mL, 硫脲-抗坏血酸 2 mL, 放置 30 min 后与标准曲线同时测定。

1.3.4 仪器工作条件

空心阴极灯电流: A 道砷灯 30 mA, B 道汞灯 30 mA, C 道硒灯 30 mA。光电倍增管负高压: 280 V。原子化器加热温度: 200°C。高度: 10 mm。载气流量: 400 mL/min。屏蔽气流量: 800 mL/min。进样量: 1.0 mL。保留时间: 1.5 s。

2 结果与分析

2.1 冷原子荧光和原子荧光测汞元素的结果对比

火焰原子荧光法与冷原子荧光法测定汞含量除点火的区别外, 均采用相同的载流和还原剂及反应时间, 不同方法的标准曲线及荧光法值的对比见图 1。

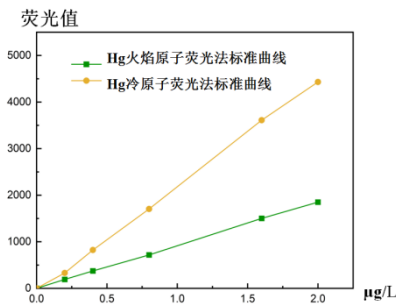


图 1 原子荧光法及冷原子荧光法标准曲线对比

得到原子荧光法校准曲线为 $y=929.0433x-1.5314$, 相关系数为 0.9998, 冷原子荧光法校准曲线为 $y=2262.2462x-68.8903$, 相关系数为 0.9996。因为汞蒸汽在常温下很容易生成汞原子蒸汽, 所以冷原子荧光法相较于火焰法具有更高的灵敏度, 是目前常用的测定方法^[8]。但要同时测定砷、汞、硒三种元素, 需点火测定, 比较发现原子荧光法虽然荧光值略低, 但也可以得到较好的校准曲线, 且相关系数大于 0.999, 所以可以使用火焰原子荧光法测量汞含量。

2.2 加入硫脲-抗坏血酸的影响

对砷、汞、硒三种有证标准溶液分别加入硫脲-抗坏血酸, 和不加入直接测量, 对比结果见表 1 和表 2。

表 1 加入硫脲-抗坏血酸有证标准溶液测试数据

| 元素 | 有证标准溶液质量浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 相对误差 RE |
|----|------------------|-----------|---------|
| 砷 | 10.40±0.80 | 10.30 | 0.96% |
| 硒 | 6.78±0.53 | 6.77 | 0.15% |
| 汞 | 4.23±0.36 | 4.21 | 0.47% |

表 2 未加入硫脲抗坏血酸有证标准溶液测试数据

| 元素 | 有证标准溶液质量浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 相对误差 RE |
|----|------------------|-----------|---------|
| 砷 | 10.40±0.80 | 7.74 | 25.58% |
| 硒 | 6.78±0.53 | 6.02 | 11.2% |
| 汞 | 4.23±0.36 | 4.33 | 2.36% |

在测定砷时, Sn、Pb、Sb、Bi、Te 等离子会对砷的测定造成干扰, 当加入硫脲-抗坏血酸混合溶液时, 这些离子的干扰被屏蔽, 而饮用水中常规存在的离子对汞和硒的测定都不产生干扰。硫脲不仅可将 As^{5+} 还原为 As^{3+} , 使砷的测定更完全, 同时可以作为还原剂还原 Se^{6+} , 使原本因 5% 盐酸酸度不足而出现的 Se^{6+} 还原不彻底的情况得到改善^[9]。结果显示加入硫脲-抗坏血酸既可以作为还原剂又作为掩蔽剂掩蔽了一些离子的干扰, 有利于砷和硒的测定, 如果不加入硫脲-抗坏血酸, 则会导致 As 的测试结果偏低, 超过不确定度范围, 不符合要求。而加入硫脲-抗坏血酸并未对汞的测定产生影响, 所以对于同时测定三种元素加入硫脲-抗坏血酸既可以保证砷和硒浓度的测定准确性, 且不影响汞的测定, 为本方法提供了基础条件。

2.3 同时测定三种元素的方法检出限

因国标^[10]中原子荧光法测量砷、汞、硒方法的检出限是 0.5、0.05、0.5 μg/L, 用空白纯水加入盐酸、硫脲抗坏血酸后作为标准空白。同时测量标准空白重复 11 次测试, 测定标准偏差(SD)计算出方法检出限。

三种元素同时测定空白值均小于方法检出限, 根据国标检出限计算方法得到砷检出限为 0.3073 μg/L, 硒为 0.1607 μg/L, 汞为 0.0499 μg/L, 三种元素同时测定检出限均满足国标的方法要求。

2.4 方法线性关系验证

按本方法对砷、硒、汞三种混合元素标准溶液进行测定, 以荧光强度对其质量浓度绘制标准曲线, 结果见表 3 和图 2。

表 3 同时测定砷、汞、硒元素的标准曲线及相关系数

| 元素 | 标准曲线 | 相关系数 |
|-------|-----------------------|--------|
| 砷(As) | $y=354.4739x-1.3890$ | 0.9999 |
| 硒(Se) | $y=88.0050x+27.2864$ | 0.9997 |
| 汞(Hg) | $y=1154.4980x-6.5566$ | 0.9995 |

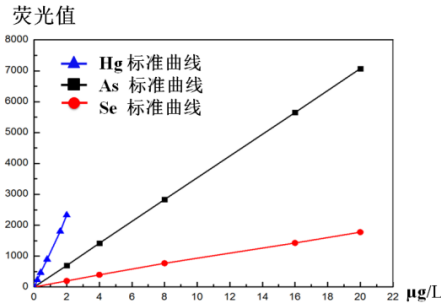


图2 同时测定砷汞硒元素标准曲线及荧光值对比

本方法均以 1.5% 硼氢化钾溶于 0.5% 氢氧化钾为还原剂,

以 5% 盐酸做载流, 标准曲线加入标准总体积 5% 的盐酸后, 再加入 10% 的硫脲-抗坏血酸放置 30 min 后进行测量, 荧光信号均较高且稳定, 尤其以砷的荧光值最高, 三条标准曲线相关系数均大于 0.9990, 三种元素测量结果均同时满足国标方法要求。

2.5 方法的精密度及加标回收率

精密度使用相同浓度的砷、硒、汞溶液在同样条件下重复测定 7 次获得^[10], 结果见表 4; 加标回收率为四份相同样品, 其中三份分别加入高、中、低定量待测标准物质, 在同样条件下按相同步骤进行分析, 加标的一份结果减去未加标的, 计算加标回收率, 结果见表 5。

表4 精密度的测定

| 元素 | 测定序号 | | | | | | | 平均值 | RSD |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | |
| 砷(µg/L) | 10.2964 | 10.3163 | 10.2215 | 10.2829 | 10.3518 | 10.2101 | 10.2209 | 10.2714 | 0.53% |
| 硒(µg/L) | 9.6482 | 9.6574 | 9.5258 | 9.6179 | 9.5794 | 9.5305 | 9.5458 | 9.5864 | 0.58% |
| 汞(µg/L) | 1.181 | 1.0706 | 1.0609 | 1.0945 | 1.1643 | 1.1155 | 1.1321 | 1.1170 | 4.10% |

表5 加标回收率的测定

| 项目 | 编号 | 本底值 (µg/L) | 加标量 (µg) | 加标测定 (µg/L) | 加标回收率 (%) |
|----|----|------------|----------|-------------|-----------|
| As | 1 | | 16.0 | 17.7244 | 98.2 |
| | 2 | 2.0080 | 8.0 | 10.0306 | 100.3 |
| | 3 | | 3.0 | 4.7978 | 93.0 |
| Se | 1 | | 16.0 | 18.2356 | 101.5 |
| | 2 | 2.0010 | 8.0 | 10.0250 | 100.3 |
| | 3 | | 3.0 | 5.1030 | 103.4 |
| Hg | 1 | | 0.2 | 0.4225 | 99.2 |
| | 2 | 0.2242 | 0.8 | 1.0658 | 105.2 |
| | 3 | | 1.4 | 1.6397 | 101.1 |

从表 4 和表 5 得到本次实验方法得到精密度 RSD 为 0.53%~4.10%, 均满足实验 RSD < 5% 的要求。加标回收率为 98.2%~105.2%, 同样均满足实验要求, 证明本方法具有良好的稳定性。

3 讨论与结论

金属砷、汞、硒作为生活饮用水检测中的毒理学常规指标, 在实际监测工作中检测次数较多。本方法首先利用原子荧光法和冷原子荧光法分别测试水中汞含量, 证明火焰原子荧光法可以用于水质中汞含量的测定。又通过对添加硫脲-抗坏血酸的对比实验得出, 加入硫脲-抗坏血酸不影响对砷、汞元素的测定, 砷、硒、汞三种元素的有证标准样品值均在范围内。此方法使用相同浓度的还原剂和载流同时检测三种元素同无论线性结果、检出限和精密度均准确可靠, 相较于以前单独测定既可以节省试剂和水样, 也提高了检测效率, 对实际工作有较

大的帮助, 是一种实用的检测方法。但此方法对于加入硫脲-抗坏血酸后反应时间和测定时间有较精密要求, 需后续进一步探讨更加稳定便捷的反应条件。

参考文献

- [1] 范中学, 白爱梅, 李平安, 等. 砷对人体健康的危害[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(01): 61-62.
- [2] 郑金龙. 原子荧光法测汞影响因素的探讨[J]. 山西化工, 2024, (08): 84-87.
- [3] 张辉. 氢化物原子荧光光谱法测人体中血硒含量[J]. 石化技术, 2010, 17(02): 52-55.
- [4] 冯先进, 章连香. 原子荧光法光谱技术在我国发展及标准化应用现状[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(02): 16-25.
- [5] 高军秀, 帕提古力. 原子荧光仪法同时测定生活饮用水中的砷、硒含量[J]. 实验与检验医学, 2011, 29(03): 333-334.
- [6] 鲁海平. 原子荧光光谱仪对汞砷硒等测试影响因素的探讨[J]. 辽宁化工, 2021, 50(06): 912-913, 916.
- [7] 林锦忠, 张鑫, 丁友明, 等. 石墨消解-原子荧光法同时测定水中砷汞硒[J]. 职业与健康, 2024, 40(07): 908-912.
- [8] 王玉兰, 董贵斌. 冷原子荧光光度法测汞的不确定度分析[J]. 辽宁化工, 2016, 45(02): 239-241.
- [9] 白爱梅, 李跃, 谭文宏. 用于头发中砷、硒含量测定的氢化物发生-原子荧光法的建立[J]. 中华地方病学杂志, 2018, 37(06): 509-512.
- [10] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法第 6 部分金属与类金属指标: GB/T 5750.6—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.