硝酸水浴消解-冷原子荧光光谱法 测定植物中的总汞

郑伟^{1,2}, 冯新斌¹, 李广辉^{1,2}, 李仲根^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2006)03-0285-03

汞是有毒的重金属元素, 汞污染问题已经引起全世界的关注^[1,2]。植物是陆地生态系统中汞的重要输入与输出途径^[3,4], 通过根系吸收土壤中的汞, 通过叶片与大气进行汞交换。植物位于食物链的最底层, 它对汞的富集作用威胁着人类与动物的健康与安全。植物总汞的测定是陆地生态系统中汞分析的一项重要内容。目前国内常用的测定植物总汞的方法为直接加热酸消解法, 包括 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 法^[5~9]、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法^[10] 和 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 法^[11]。然而, 这些方法消解过程中试剂加入比例调配操作繁琐。本文在前人试验的基础上, 改 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸水浴一次消解为 HNO_3 水浴一次消解, 降低了取样量, 简化了操作步骤。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

仪器: Tekran 2500 冷原子荧光测汞仪(检出限 $< 0.1 \text{ pg Hg}$), Tekran 2505 标准汞蒸气源(Tekran Inc. Toronto); NANOpure lamondTM UV 超纯水系统 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) (Barnstead Thermolyne, Dubuque); TL9000 系列色谱数据工作站 (TELEH ELECTRONICS CO., LTD 北京); 可控温的水浴锅; 金捕汞管、soda-lime 干燥管(自制)。

试剂: 超纯 HNO_3 ; Standard Solution Inorganic Mercury (Hg^{2+}) ($10.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ as Hg , 10% HCl) (CEBAM Analytical, Inc.); 纯氮气; 高纯氩气;

BrCl 溶液 (10.8 g/L): 在通风橱中将 1.08 g KBr (纯度 $> 99\%$, A. C. S. reagent) 溶在 125 mL 浓 HCl (GR) 中, 磁力搅拌 1 h , 并在搅拌状态下缓慢加入 1.52 g KBrO_3 (纯度 $> 99.8\%$, A. C. S. reagent), 溶液由淡黄色转变为橙红色, 再搅拌 1 h 后装瓶, 存放于冰箱内; SnCl_2 溶液 (200 g/L): 称取 20 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR) 溶解在 10 mL 浓 HCl (GR) 中, 待完全溶解(微热助溶)后定容至 100 mL , 再用纯氮以 $350\sim 400 \text{ mL/min}$ 的流速吹脱溶液 10 h 以上, 除去溶液中的汞; $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液 (250 g/L): 将 25 g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, AR) 溶解在超纯水中并定容至约 100 mL , 滴加 1.0 mL SnCl_2 溶液 (200 g/L), 再用纯氮以 $350\sim 400 \text{ mL/min}$ 的流速吹脱溶液 10 h 以上, 除去溶液中的汞。

1.2 准备工作

植物样品依次经洗涤剂水、自来水、超纯水冲洗, 室温下自然风干, 用微型植物碎样机粉碎至 $120 \text{ }\mu\text{m}$, 封装入聚乙烯袋待测。

金捕汞管的净化参见文献[12]; 玻璃制品的超净处理: 先后经洗涤剂水 $\rightarrow$ 自来水 $\rightarrow$ 超纯水冲洗, 在马沸炉中于 $400\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 h , 冷却后包裹于双层聚乙烯袋内待用。硅胶连接管和特制的聚四氟乙烯塞子的超净处理: 浸泡在洗涤剂水中一段时间, 刷净后用超纯水冲洗, 置于超净工作台上吹干。

1.3 样品消解

步骤如下: 1) 称取 $0.1\sim 0.2 \text{ g}$ (精确至 0.0001 g)

收稿日期: 2006-04-16 收到, 06-22 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40273041)

第一作者简介: 郑伟(1978—), 女, 博士研究生, 专业方向: 汞环境地球化学。E-mail: zheng-wei-119@163.com.

样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 超纯 HNO₃;2) 用保鲜膜盖住比色管,在通风橱内水浴(95 ℃)3 h;3) 比色管中加入少许超纯水和 0.5 mL BrCl,摇匀;4) 用超纯水定容至体积接近刻度,加盖,放置 24 h 以上,使 BrCl 充分将各形态 Hg 氧化为 Hg²⁺;5) 加入 200 ~ 400 μL NH₂OH·HCl 去除游离态卤素,超纯水定容至 25 mL,摇匀;6) 澄清后取上清液 0.2 ~ 1.0 mL,加入气泡瓶中进行预富集。

1.4 样品分析

在气泡瓶中加入 80 mL 超纯水、0.4 mL HCl(GR) 和 3 mL SnCl₂ 溶液,按氮气瓶→防护性金捕汞管(除去载气中含带的痕量汞)→气泡瓶→soda-lime 干燥管→金捕汞管顺序连接预富集系统^[13],纯氮以 350 ~ 400 mL/min 的流速吹脱溶液 30 min,循环测定气泡瓶空白值至低于 5 pg。用微量进样枪取一定体积的消解上清液于气泡瓶中,以 350 ~ 400 mL/min 流速通纯氮 30 min,还原的汞蒸气被吹出,经 soda-lime 干燥管除去水蒸气后预富集到金捕汞管中,并在分析系统中利用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法测定汞^[9]。

在对每批样品分析的前与后,用微量注射器在分析系统手工注入 10、20、30、40、50 μL 取自 Tekran 2505 的饱和汞蒸气,用前后所有注射结果制作的回归曲线作为实验的标准工作曲线。

1.5 结果计算

植物总汞含量的计算公式为:

$$\text{总汞(THg)}(\text{mg/kg}) = \frac{(A_s - A_b) \times 25}{F \times W \times V \times 1000}$$

式中: A_s 为样品峰面积; A_b 为试样空白峰面积; F 为峰面积/pg 汞(由标准工作曲线求出); W 为样品质量(g); 25 为比色管容积(mL); V 为消解液取样量(μL); 1000 为浓度单位换算系数。

2 检测质量

2.1 标准工作曲线

在本实验条件下,标准汞蒸气绝对量在 0 ~ 2000 pg 范围内的标准工作曲线呈线性关系,经回归分析,相关系数 $r \geq 0.999$ 。

2.2 检出限

基于试样空白值 3 倍标准偏差,计算得出本方法的绝对检出限为 556.2 pg,按取 0.1 g 样品进行测定,则检出浓度为 0.006 mg/kg。而大多数植物的自然含汞量为 0.001~0.100 mg/kg^[5],说明该方法的测定过程几乎不影响植物样品的测量,具有较高的灵敏度。

2.3 准确度

不同种类植物样品的加标回收实验(表 1),平均回收率为 103.5%,表明该方法准确度高。

表 1 加标回收实验结果

样品号	植物种类	采样点	未加标/ pg	加标量/ pg	加标后/ pg	回收率/ %
1	苔 藓	中国科学院地球化学研究所大院	778.9	400.0	1196.1	104.3
2		贵阳黔灵公园	604.5	400.0	1058.4	108.9
3	响叶杨叶片	中国科学院地球化学研究所大院	272.9	200.0	473.5	100.3
4	梧桐叶片	贵阳黔灵公园	111.8	100.0	212.3	100.5

2.4 精密度

同一样品的两组平行消解分析(表 2),精密度的

3.91%,表明该方法有良好的重现性。

表 2 平行实验结果

样品号	植物种类	采样点	第 1 组	第 2 组	平均值	精密度
1	苔 藓	贵州省教育厅大院	0.272	0.272	0.272	0.10
2	苔 藓	贵阳黔灵公园	0.196	0.203	0.199	2.38
3	梧桐叶片	贵阳花溪郊区	0.124	0.122	0.123	1.13
4	梧桐叶片	贵阳黔灵公园	0.062	0.073	0.068	12.01
平均值						3.91

注:第 1 组、第 2 组及平均值为 mg/kg;精密度用变异系数表示为 %

3 结 论

硝酸水浴一次消解与 BrCl 氧化-SnCl₂ 还原-汞的预富集-冷原子荧光光谱测定法能准确测定植物中的总汞,操作简单,样品可进行批量消解,测定快速,能满足低汞含量植物样品分析的需要。

实验过程中需要注意以下几点:1)应在超净实验室内进行。测汞仪排出的废气用活性炭吸附,用空调调节室内空气,戴一次性手套操作。2)加入 NH₂OH·HCl 溶液后不能放置太久,应尽快进行预富集与分析。3)预富集过程中消解液取样量应视样品的含汞水平而定。4)样品可以直接进行预富集,每个气泡瓶分析 20 个样品后补充 SnCl₂ 溶液。

参考文献(References):

- [1] Olmez I, Ames M R. Atmospheric mercury: how much do we really know? [J]. Pure and Applied Chemistry, 1997, 69 (1): 35-40.
- [2] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Manson R P, *et al.* The case for atmospheric mercury contamination in remote areas[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32 (1): 1-7.
- [3] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, Kim K H. Air/surface exchange of mercury vapor over forests—The need for a reassessment of continental biogenic emissions[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 895-908.
- [4] Rea A W, Keeler G J, Scherbatskoy T. The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the lake champlain watershed; A short-term study[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(19): 3257-3263.
- [5] 李俊芳. 南宁市郊区土壤中汞污染状况调查[J]. 广西农业生物科学, 1999, 18(1): 80-83.
- [6] 刘汝海, 王启超, 吕宪国, 麻壮伟, 方风满. 小兴安岭泥炭藓沼泽生态系统中的汞[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 102-106.
- [7] 李志博, 王启超. 长春市主要木本植物汞的污染特征[J]. 中国科学院研究生院学报, 2003, 20(4): 477-481.
- [8] 牟树森, 青长乐. 酸沉降区作物对汞的积累及其影响因素的研究[J]. 重庆环境科学, 1997, 19(1): 5-10.
- [9] 刘德绍, 郭莉萍, 青长乐. 蔬菜对大气汞和土壤吸收的研究[J]. 重庆环境科学, 2002, 24(6): 23-25.
- [10] 何蓉, 张学星, 周筑, 施莹, 邵金平. 几种城市绿化树种叶片中铅、镉、汞元素的含量特征[J]. 西部林业科学, 2005, 34(3): 11-24.
- [11] 陈学泽, 龙春海, 张新民. 树叶中锌、镉、汞的含量与环境质量之间的关系[J]. 中南林学院学报, 2002, 22(2): 77-79.
- [12] 郑伟, 冯新斌, 朱詠焯, 王少锋. 两次金汞齐-冷原子荧光光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. 地球与环境, 2005, 33(1): 84-88.
- [13] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 闫海鱼, Liang Lian. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 140-143.