

ICP-AES 连续氢化(还原)同时测定水、水生生物和沉积物样品中 As、Sb、Bi 和 Hg

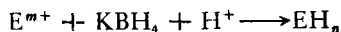
贾 利

(水利部淮河水利委员会水环境监测中心, 蚌埠 233001)

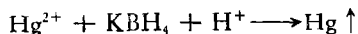
摘要 本文利用 KBH_4 的氢化(还原)作用, 将酸性样品溶液中砷、锑、铋氢化和将汞离子还原为汞蒸气一同引入 ICP (电感耦合等离子体) 光源进行发射光谱测定, 探讨了水、鱼、螺蚌类肉中 As、Sb、Bi 和 Hg, 沉积物样品中 As、Sb 和 Bi 的测定方法。As、Sb、Bi 检出限为 0.01ppm, Hg 为 0.001ppm。10 次测定的 RSD% As 6.5、Sb 6.8、Bi 10.9、Hg 3.6 (5 次)。进行多次加标回收试验和标准参考样的测定, 得到了好的结果。该方法利用一套标准溶液同时适用于不同类样品的测定, 具有简单、快速的特点, 灵敏度能满足水环境监测 (III 级地面水汞尚不足) 的需要。

关键词 ICP-AES, 水, 水生生物, 沉积物, As, Sb, Bi, Hg.

目前, 测定 As、Hg 等元素主要采用原子荧光、原子吸收等方法分别测定^[1], 本文将 As、Hg、Sb、Bi 等元素纳入同一系统, 利用硼氢化钾 (KBH_4) 的还原作用, 将酸性样品溶液中 As、Sb、Bi 氢化, 并将汞离子还原为汞蒸气, 一同引入 ICP 光源进行发射光谱分析, 原理如下:



($\text{E} = \text{As、Sb、Bi}, m \text{ 可等于 } n \text{ 或不等于 } n$)



根据上述原理, 探讨了水、鱼、螺蚌类肉中 As、Sb、Bi、Hg, 沉积物中 As、Sb、Bi 的摄谱法测定。该方法使用一套水标准溶液, 测定不同样品分解法制得的溶液, 简单、快速。应用于淮河底栖动物、沉积物的测定, 取得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) 光谱仪 WP₁ 1 米平面光栅摄谱仪 (北京第二光学仪器厂)。

(2) 光源 ICP-D 型等离子体发生器 (保定电子设备厂)。

(3) HG-3 型简易连续氢化物发生器 (北京有色金属研究院)。如图 1 所示。

(4) 标准贮备液 使用光谱纯砷、锑、铋金属粉末, 优级纯二氯化汞等试剂, 分别配成含砷、锑、铋、汞为 1000ppm 的贮备液。

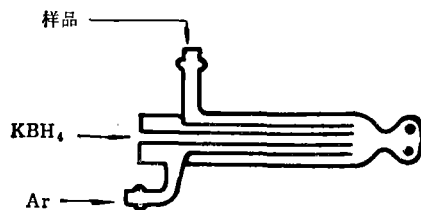


图 1 HG-3 型氢化物发生器

(5) KBH_4 溶液 (1.5% W/V) 称取 1.5g KBH_4 (美国产) 溶于 100ml 0.5% 的 NaOH 溶液中, 备用 (现用现配)。

(6) 硫脲 (10% W/V)、碘化钾 (20% W/V)、硫氰酸铵 (20% W/V)、过硫酸钾 (5% W/V)、高锰酸钾 (5% W/V)、盐酸羟胺 (20% W/V) 等溶液。

(7) 优级纯 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 。

(8) 标准溶液系列 用 1000ppm 的标准贮备液稀释成下列浓度的标准系列 (见表 1), 介质为 20% (V/V) 的盐酸。含有 1% 硫脲, 4% KI。

表 1 标准溶液系列

元 素	浓度 (ppm)	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
As, Sb, Bi		0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2
Hg		0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2

1.2 测定条件

经试验选择的仪器工作条件为阳极电流 0.75A, 栅极电流 110mA, 等离子气 13L/min, 辅助气点火后关闭, 载气压力 1.25kg/cm², 观测高度 14mm, 狭缝 15 μ m, 天津 III 型相板, 20 $^{\circ}$ C 显影 3 分钟。氢化物发生条件为硼氢化钾浓度 1.5%(W/V), 样品溶液酸介质 20%, 样品提升量 8ml/min, 硼氢化钾提升量 3.5ml/min。元素分析线、检出限及测定范围见表 2。

表 2 分析线、检出限和测定范围

元素	分析线 (nm)	目视检出限(ppm)	测定范围(ppm)
As	234.9	0.01	0.01—5
Sb	252.8	0.01	0.01—2
Bi	306.8	0.01	0.01—2
Hg	253.6	0.001	0.001—0.5

1.3 样品的前处理及测定

水样 取 25ml 水样于 100ml 锥形瓶中, 加入 5ml 硝酸, 2.5ml 硫酸, 4ml 高锰酸钾和过硫酸钾溶液, 置电炉上加热煮沸 10 分钟, 取下冷却, 滴加盐酸羟胺溶液使高锰酸钾退色, 加入 5ml 硫脲, 5ml KI 溶液, 转移并定容 50ml 待测。

鱼、螺蚌类肉 将鲜肉洗净, 用滤纸将表面水分吸干, 称取 5.0—10.0g 于 100ml 三角瓶中, 加入 10ml 混合酸(HNO₃:H₂SO₄ = 2:1), 上接回流冷凝管, 沸水浴加热回流分解 3 小时, 取下冷却并转移至 50ml 试管内, 加入 5ml 硫脲、10ml KI 溶液, 稀释至刻度, 待测。

沉积物 称取 2.5—5.0g 样品于 50ml 试管中, 用少许水润湿, 加入 10ml 王水, 沸水浴消化 1 小时, 取下冷却, 加入 5ml 硫脲 10ml KI 5ml NH₄CNS 溶液, 并用去离子水稀释至刻

度, 沉淀分离后待测。

2 结果与讨论

2.1 酸类及酸度的影响

根据分解样品所使用的混合酸, 实验了不同浓度的盐酸、王水和混合酸(硝酸:硫酸 = 2:1)对测定元素谱线强度的影响, 结果见图 2。酸度在 5%—15% 区间变化对谱线强度影响较明显, 除强度略有降低外, Hg、As 谱线强度在不同酸介质中差别较大。酸度大于 15% 以后各种元素在不同的酸介质中强度变化趋于稳定和接近, 因此本文样品和标准溶液中酸介质均控制在 20% 左右。

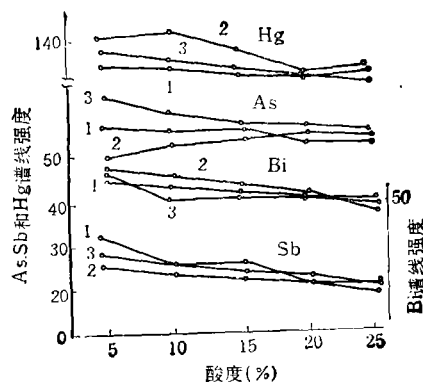


图 2 酸类及酸度的影响
1. HCl:HNO₃ = 3:1 2. HNO₃:H₂SO₄ = 2:1 3. HCl

2.2 硼氢化钾浓度对谱线强度的影响

实验了 3 种 KBH₄ 浓度的影响(图 3)。As 随 KBH₄ 浓度增大谱线增强, 2% 浓度的 KBH₄ 溶液使 Hg、Sb、Bi 元素强度减弱, 而且影响 ICP 炬焰的稳定性, 因此选择 KBH₄ 溶液的浓度为 1.5%。

2.3 ICP-AES 测定参数的选择

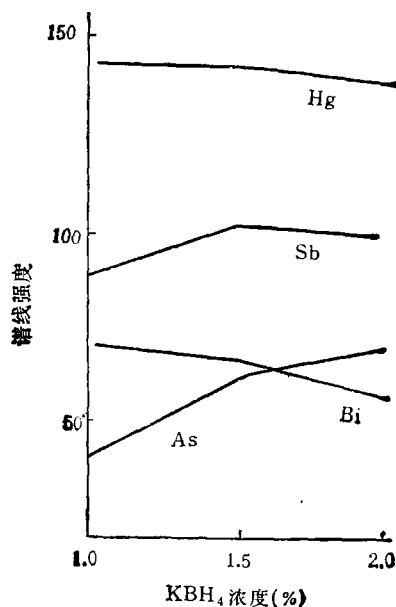
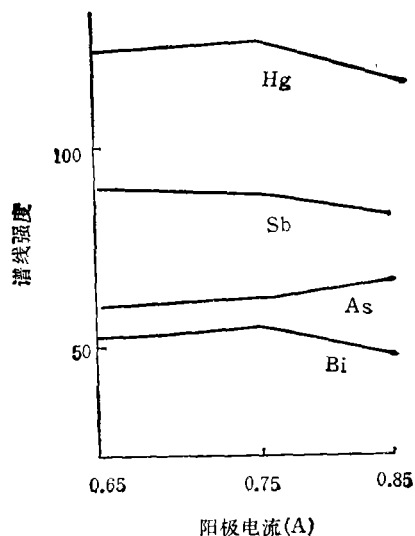
图 3 KBH₄ 浓度实验

图 4 阳极电流的选择

在氢化物发生 ICP-AES 分析中,虽然可将分析元素充分预浓缩,并与可能引起干扰的基体分离等优点外,但也会将化学反应的副产物 (H_2 、 H_2O 、 CO_2) 随同氢化物一起导入等离子炬焰,而严重影响炬焰的稳定性,因此选择合适的载气压力(调节样品及 KBH_4 的引入量),阳极电流及观测高度,是保证 ICP 炬焰稳定工

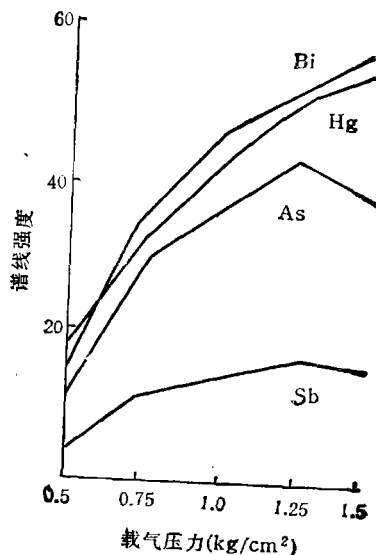


图 5 载气压力实验

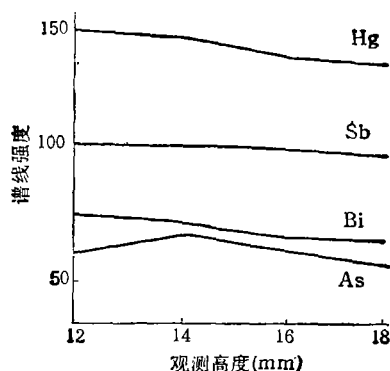


图 6 观测高度的选择

作和具有较强检测能力的关键。实验结果见图 4—6,本文折中选择阳极电流 0.75A,观测高度 14mm,载气压力 1.25kg/cm²。

2.4 记忆效应及光源的稳定性

HG-3 型连续氢化物发生系统工作期间,在废液排出管内仍产生大量的气体断续进入气液分离器内,影响光源的稳定性。本文将传统的废液排水瓶换为三通管,减小了废液排放压力,使排放管内的废液和气体“轻松”的排出,保持了光源稳定工作。同时消除了记忆效应。摄完 2.0ppm As、Sb、Bi 和 0.5ppm 的 Hg 样品溶液后,清洗 50 秒钟,便可进行下一样品的分析。

2.5 干扰及其消除

文献对氢化物原子光谱分析的干扰问题进行了评述,认为在氢化物发生 ICP-AES 分析中,存在着较复杂的化学干扰。

(1) 价态的影响及其消除

砷、锑、铋等元素易生成三价氢化物,然而,在制得的酸性样品溶液中常以五价态存在,如直接测定,即使在强还原体系(KBH_4)中,也将严重影响其氢化物的生成速度,进而影响测定的灵敏度和准确度。实验结果(表3)表明,在制得的样品溶液中若不进行预还原处理则将严重影响 As、Sb 的准确度,而对 Hg 元素无影响。Bi 的回收结果则表明 KI 溶液对 Bi 元素氢化物的生成产生抑制作用。本文在制得的溶液中加入有 1% 硫脲,4% KI 溶液进行预还原处理,得到了好的结果。

表 3 价态影响试验 (ppm)

元素	As	Sb	Bi	Hg
样品含量	0.02	<0.01	0.24	<0.001
加入量	1.0	1.0	1.0	0.1
未预还原测得值 回收率%	0.30 28	0.022 2	1.70 146	0.1 99
预还原测得值 回收率%	1.06 104	1.00 99	1.24 100	0.105 104

表 4 加掩蔽剂后测得结果

共存元素及其浓度 (ppm)	回收率(%)			
	As	Sb	Bi	Hg
Cu 500	102	98	98	100
Fe 500	102	95	94	102
Ni 500	100	98	92	92
Al 500	105	95	94	102
Co 200	108	100	94	98

(2) 共存元素的干扰

一般认为氢化物元素之间的干扰较小,碱金属、碱土金属不产生干扰,过渡金属元素 Cu、Co、Ni、Fe 等对氢化物的发生产生较严重的干扰。按上述选择的工作条件,配制 50ml 含 As、Sb、Bi 为 2.0ppm, Hg 为 1.00ppm 和

不同浓度的各干扰元素的试液(只考虑了单元素元素的干扰)进行实验,结果表明,若不采取掩蔽、抗干扰等措施,Al 轻度(下同)干扰 As、Bi、Co 干扰 Sb、Bi, Ni 干扰 Bi,回收率在 80—85% 之间。Fe 严重(下同)干扰 As, Cu 干扰 As、Sb、Bi、Hg,回收率小于 75%。在 50ml 试液中加入有 5ml 硫脲、10ml KI、5ml NH_4CNS ,即浓度分别为 1%、4%、2%,可消除上述元素的干扰(表 4)。

2.6 方法的精密度和准确度

按本文所述的分析步骤测定了河流沉积物标准参考样(81101),10 次测定的精密度见表 5。同时进行了淮河底泥样品中 As 测定结果与其它方法对照,鱼蚌肉加标回收实验,水标准参考样(BW1006 和 SB0901)和 GSD(1,2,5)标样的测定,结果见表 6—8。

表 5 方法的精密度 (ppm)

元素	As	Sb	Bi	Hg
81101 测得 均值(10 次)	55	4.6	3.4	0.017*
RSD%	6.5	6.8	10.9	3.6
推荐值	56±10	4.71**	4.07**	

* 螺肉 5 次测定结果

** 文献[3]报道值

表 6 底泥中 As 测定结果对照(ppm)

样品	本法	ICP-AES	AFS
淮河 1#	8.2	8.0	8.1
2#	6.2	8.0	6.4
3#	8.2	8.5	7.9
4#	5.4	5.7	4.3
5#	6.2	6.4	5.7
6#	25.5	26.0	29.5
7#	10.5	12.2	11.9
8#	5.9	5.7	4.8

3 结 语

本方法同时适合不同类型样品(水、水生

表 7 加标回收率 (ppm)

元 素	鱼肉-1 [#]				蚌肉-2 [#]			
	样品含量	加入量	测得量	回收率 (%)	样品含量	加入量	测得量	回收率 (%)
As	<0.01	0.67	0.62	91	0.02	0.67	0.67	97
Sb	<0.01	0.67	0.60	88	0.05	0.67	0.62	85
Bi	0.025	0.67	0.70	101	0.062	0.67	0.76	101
Hg	0.011	0.40	0.40	97	0.012	0.40	0.40	97

表 8 标样测定结果 (ppm)

标准样品	As		Sb		Bi		Hg	
	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值
GSD-1	1.90	1.96±0.40	0.20	0.22±0.1	0.62	0.66±0.11		
GSD-2	6.4	6.2±0.9	0.34	0.46±0.17	1.64	1.64±0.17		
GSD-5	76	75±11	3.4	3.9±0.7	1.92	2.4±0.4		
BW1006 (水样)	0.41	0.499						
SB0901 (水样)							1.05	1.00

物、沉积物)的测定。具有简单、快速的特点,尤其将水样和生物样品中 Hg 与 As、Sb、Bi 纳入同一系统测定,可省去复杂费时的化学方法,灵敏度能满足水 (Hg 的检出限尚未达到 GB3838-88 三级水标准要求)、水生生物、和底泥沉积物测定的需要。沉积物样品中大量的 Fe 干扰 Hg 而不能测得,今后将探讨采用巯基棉富集^[4]技术,来满足水环境监测的需要。本方

法应用于淮河底栖动物(螺、蚌)、沉积物样品的测定,得到了好的结果。

参 考 文 献

- 1 郭小伟,李立. 分析化学. 1986,14(2): 151
- 2 张卓勇,黄本立. 分析化学. 1985,13(2): 153
- 3 张巨成,曾宪津等. 分析化学. 1990,18(9): 806
- 4 王起超. 环境科学. 1985,6(2): 77

(上接第 81 页)

增大时, Ag、Cd、Cu 的化学回收率随之增大;而 Sb 和 As 的回收率却减小; Hg 的回收率很低而且几乎与操作时溶液的 pH 值无关。

(3) 对环境样品中微量元素的中子活化分析时,使用 CH_3CSNH_2 和铜载体,进行硫化物共沉淀的方法,可以快速、定量地去除干扰元素。

致谢 本工作在日本原子力研究所野口晚先生指导下进行,一并感谢。

参 考 文 献

- 1 柴之芳. 分析试验室. 1989,8(2): 52
- 2 宋全燧等. 原子能科学技术. 1987,21(3): 259
- 3 Karl-Heinz Theimer and Viliam Krivan. *Anal. Chem.* 1990, 62, 2722

were identical to those for the 24 h observation. High concentrations of the chemicals caused deformation, shrinkage, abnormal movement and even death of the cell. The results of individual counting method was tantamount to these of transmissivity method for judging toxicity of mercury ion and cypermethrin.

Key words: *tetrahymena pyriformis*, mercury ion, cypermethrin, toxicity.

Development of Devices for Collecting Samples near the Lacustrine Sediments-Water Body Boundary. Yuan Ziqiang et al. (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 70—73

In order to investigate the lacustrine environment, and treat the environmental problem, it is necessary to get undisturbed samples. A whole set of devices for collecting undisturbed samples near the sediments-water interface was developed. This includes a sediment sampler, a sedimentary pore water sampler, and a electro-osmotic guillotine system for core-cutting, and so on. These devices can be used for sampling in lakes as deep as 75 meters, collecting columns of sediment sample of 30—90cm high, and columns of upling water of 10—30 cm high. The minimum separation thickness of the sediment sample is 0.1 cm. The set of the devices is rather light, easily disassembled, convenient to transport, and easy to operate.

Key words: lacustrine environment, sampling, sampler.

Determination of Anion-Surfactants in Dying Wastewater with Doubled Standard Addition Method. He Yamin et al. (Beijing Institute of Light Industry, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 74—78

A pretreatment process with sodium hypochlorite-sodium nitrite-ammonium amino sulfonate was adopted to eliminate the interference from dye in the measurement of anion-surfactants in dye-containing wastewater. Doubled standard addition method and sample repeated operation were used

to determine anion-surfactant content in the examined solution. The upper and lower limit of the determination is 6.0 mg/L and 0.75 mg/L, respectively. Through a collaborative test and verification among fire laboratories on an actual dying wastewater containing LAS of 0.78 mg/L and 6.7 mg/L, it was determined that the repeatability standard deviation was 5.0 and 4.5 percent, and the reproducibility standard deviation was 5.2 and 9.7 percent, respectively.

Key words: anion-surfactant, dying wastewater, doubled standard addition method.

Removal of Interfering Elements in Neutron Activation Analysis of Environmental Samples. Wang Jingshu (Chinese Academy for Radiation Protection, Taiyuan 030006): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 79—81

Gamma-ray measurement is usually interfered during the analysis of environmental samples with neutron activation analysis (NAA) method. The interfering elements could be removed through a Co-precipitation process which took place addition of Cu carrier, radioactive tracers and CH_3CSNH_2 to the decomposed pine leaves. The removal rates (R), which were tested by radiotracer technique, are affected by pH values. Recoveries of Ag, Cd and Cu increase when pH value rises and on the contrary, recovery of Sb decrease. However, recovery of Hg is not the function of pH values.

Key words: neutron activation analysis, interference, Co-precipitation, determination of Ag, Cd, Cu, Sb, Hg.

Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth and Mercury in the Environmental Water with Hydride Generation ICP-AES. Jia Li (Water environment Monitoring Centre of Huaihe-River): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 82—86

A method of potassium borohydride reduction combined with ICP-AES was tested and used for the detection of arsenic, antimony, bismuth and mercury in the environmental water. The detection limit are 0.01 mg/ml for As, Sb, Bi and 0.001mg/ml for Hg respectively. The method proved to be simple and rapid.

Abstracts

HUANJING KEXUE Vol. 14 No. 1, 1993

Chinese Journal of Environmental Science

Key words: potassium borohydride, arsenic, antimony, bismuth, mercury, ICP-AES.

The Effects of Fogs on the Transport and Diffusion of Air Pollutants. Zhou Binbin, Xu Jialiu (Dep. of Environ. Eng., Shanghai Institute of Urban Construction, Shanghai 200092): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp.87—89

From the changes of thermodynamic and dy-

namic characteristics in the process of formation and development of fogs, the transport, diffusion and scavenging processes of air pollutants in the foggy weather were investigated. The results show that, on some conditions, fogs can effectively scavenge gaseous pollutants, while on other conditions, fogs may cause severe pollution on the ground.

Key words: fog, atmospheric pollution, transport and diffusion, scavenge.

《环境科学》简介

《环境科学》是中国科学院环境科学委员会主办的一级学术刊物。创刊于 1976 年。中国科学院生态环境研究中心为主编单位，北京市环境保护科学研究所和清华大学环境工程研究所为副主编单位。

《环境科学》面向我国经济建设和环保实践，报道我国环境科学技术研究新成果、新技术和新方法；交流科学管理环境的新思想、新理论和新经验；介绍国内外环境科学进展和动态。辟有研究报告、研究简报、治理技术、监测与分析、专论与综述、问题讨论、调查与评价、经验交流等栏目。主要读者对象为环境科学科研和教学工作者、工程技术人员、环境管理人员和大专院校有关专业的学生等。

《环境科学》摘要先后被录入美国《化学文摘》(CA)、《生物文摘》(BA)、《美国工程索引》(EI)、日本《科学技术文献速报》、《中国科学文摘》(B 辑)、《中国医学文摘》(卫生学分册)、《环境科学文摘》和《化工文摘》等。

《环境科学》在国际上有较大影响。根据国家科委综合计划司委托中国科技情报于 1991 年完成的“1990 年度中国科技论文统计与分析研究报告”：① 1990 年《美国工程索引》(EI) 收录的我国科技期刊共 27 种，《环境科学》名列其中，是唯一的中国环境科学刊物；② 1990 年美国《化学文摘》列入千名表中的中国科技期刊共 46 种，《环境科学》名列其中，世界排名第 756 位，居我国 3 个人选环境科学期刊之首；③ 1990 年日本《科学技术文献速报》中收录的中国科技期刊共 52 种，《环境科学》名列其中，是我国被收录的唯一环境专业期刊。

《环境科学》荣获 1992 年全国优秀科技期刊评比一等奖，1992 年中国科学院优秀科技期刊评比一等奖和 1990 年优秀科技期刊评比三等奖，并荣获 1992 年北京优秀科技期刊四通奖评比全优期刊奖。

《环境科学》为双月刊，双月底出版，16 开 96 页，每期定价 3.80 元。

国内订购处：全国各地邮电局，邮发代号：2—821

国外总发行：北京市 399 信箱，中国国际书店。

编辑部通信处：北京 2871 信箱，邮政编码：100085，电话：2555129 或 2545511—2138