

氢化物发生原子荧光光谱法测定饮用水中的铅

陈世宏¹ 仇黎萍¹ 干汉川¹ 范军² 向晓洁¹

(1. 中国石油川庆钻探工程公司安全环保质量监督检测研究院; 2. 中国石油西南油气田公司)

摘 要 通过改变仪器条件及试剂配比进行优选实验,利用原子荧光光谱法测定饮用水中的铅可知:铅的检出限是 $0.020 \mu\text{g/L}$,能够满足 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》的要求;同时原子荧光光谱仪分析样品灵敏度高、重现性好、干扰少、操作简便、分析快捷,测定样品的准确度和精密度均能达到质量控制要求。

关键词 原子荧光光谱法 饮用水 铅

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)01-0041-03

0 引 言

铅作为饮用水源中重要的毒性检测指标,采用合适的方法对其进行监测是一项重要工作。直接吸入火焰原子吸收法测定铅是 GB/T 5750.6—2006《生活饮用水标准检验方法》规定方法,该方法的最低检测质量浓度是 0.02 mg/L 。而 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中规定铅的限值是 0.01 mg/L ,使用原子吸收仪测定铅已不能满足评价要求,为此,改用原子荧光光谱法测定铅。

1 实验原理

在酸性条件下,硼氢化钾和酸产生的氢与铅进行反应,生成氢化物气体^[2],以惰性气体氩气为载气,将氢化物导入原子化器中,铅的热原子蒸气受特征波长的光源照射后被激活,通过能量跃迁返回基态时辐射出原子荧光,其荧光强度与铅的含量成正比,与标准系列比较能够定量测定铅的浓度^[3]。

◆ 仪器

AF-610A 型原子荧光光谱仪, Pb-特种空心阴极灯。

◆ 试剂

铅标准溶液(国家环境保护部标准样品研究所提供的标准样品),保证值 $\pm$ 不确定度: $(500 \pm 0.01) \text{ mg/L}$,使用时逐级稀释。

盐酸(盐酸的质量对检出限的测定影响很大,所以选用优级纯进行分析),氢氧化钾、铁氰化钾、硼氢化钾(硼氢化钾溶液很容易失效,所以要求现用现配)均为分析纯。

要求去离子水使用前检验电导率和 pH 值,电导率小于 $1.0 \mu\text{S/cm}$,pH 在 $6.5 \sim 7.5$ 之间^[4]。

2 实验设计

2.1 试剂配比实验

通过改变铁氰化钾、盐酸、氢氧化钾及硼氢化钾的浓度配比,找出适合检出最低 Pb 浓度值的条件,试剂配比选择情况见表 1。

分别选用 2[#]、7[#]、11[#] 继续查找各种配比进行下一组实验,实验的关键是铁氰化钾的控制以及酸度和碱度的控制,铁氰化钾是测定铅最合适的氧化剂,铁氰化钾的浓度以及实验中酸碱度的控制将直接影响铅的检测灵敏度。实验最终确定 13[#] 试剂配比为最佳配比,在 13[#] 试剂配比条件下测定检出量最低(可达到 $0.1 \mu\text{g}$ 以下),能够满足痕量分析的要求。

2.2 标准曲线配制

选择仪器参数(负高压、灯电流),按以下要求配制标准曲线系列,铅标准使用液 $1 \mu\text{g/mL}$;定量移取 $500 \mu\text{g/mL}$ 铅标准储备溶液,用 1.5% 盐酸溶液逐级稀释至 $1 \mu\text{g/mL}$,然后用此标准溶液配制铅标准曲线系列: 0.00 、 0.010 、 0.020 、 0.040 、 0.050 mg/L ,定容体积 100 mL 。测量响应峰面积,绘制标准曲线。根据标准曲线线性好坏(要求相关系数 $r \geq 0.9990$)确定最佳工作条件,见表 2^[5]。

3 实验结果与讨论

3.1 仪器实验条件选择

选定负高压范围 $260 \sim 280 \text{ V}$,灯电流 $60 \sim 80 \text{ mA}$ 。读数时间和延时时间则需要在标准曲线测定过程中根据出峰情况具体调节。确定载气流量为 600 mL/min 时,仪器分析最稳定^[6-7]。

表 1 试剂配比选择

序号	盐 酸 (v/v)/%	氢氧化钾 (m/v)/%	铁氰化钾 (m/v)/%	硼氰化钾 (m/v)/%	最低检出量比较/ μg
1 [#]	1.0	0.1	5	0.5	16.1
2 [#]	1.5	0.1	5	0.5	6.6
3 [#]	2.0	0.1	5	0.5	11.5
4 [#]	2.5	0.1	5	0.5	12.9
5 [#]	5.0	0.1	5	0.5	14.5
6 [#]	1.5	0.1	5	0.5	6.6
7 [#]	1.5	0.2	5	0.5	4.2
8 [#]	1.5	0.3	5	0.5	10.5
9 [#]	1.5	0.2	5	0.5	4.2
10 [#]	1.5	0.2	10	0.5	3.4
11 [#]	1.5	0.2	15	0.5	1.1
12 [#]	1.5	0.2	15	0.5	1.1
13 [#]	1.5	0.2	15	1.0	<0.1
14 [#]	1.5	0.2	15	2.0	4.7

表 2 仪器工作条件选择

序号	负高压/ V	灯电流/ (mA)	读数时间/ s	延时时间/ s	标准曲线	相关系数
1 [#]	230	60	12	2	Y=47391X+63.4	0.9980
2 [#]	230	70	12	2	Y=48131X+80.1	0.9977
3 [#]	230	80	12	2	Y=44691X+43.2	0.9869
4 [#]	250	60	15	2	Y=31289X+33.9	0.9988
5 [#]	250	70	15	2	Y=33405X+52.0	0.9947
6 [#]	250	80	15	2	Y=55378X+22.1	0.9961
7 [#]	260	60	18	3	Y=29142X+72.1	0.9995
8 [#]	260	70	18	3	Y=27391X+36.7	0.9994
9 [#]	260	80	18	3	Y=26312X+12.7	0.9990
10 [#]	280	60	20	4	Y=67795X+34.5	0.9996
11 [#]	280	70	20	4	Y=67391X+36.7	0.9992
12 [#]	280	80	20	4	Y=66312X+12.7	0.9993

3.2 准确度的测定

3.2.1 标准样品分析

Pb 标准样品,测定结果均值是 0.770 mg/L,保证值±不确定度:(0.796±0.040) mg/L,其重复性和准确度均满意^[8]。

3.2.2 加标回收率测定

实验中用两个不同地方的饮用水(1[#]、2[#])进行加标回收率测量,(在 100 mL 样品中加入 1.5 mL 盐酸,定容至 100 mL,保证样品在选定的酸度下进行分析),测量结果见表 3,回收率在 93.0%~109%,一般标准曲线的相关系数要求达到 0.9990。

根据四川石油管理局《水和废水监测质量保证技术规范》,仪器法测量微量铅加标回收率参考范围:

80%~120%,加标回收率测量结果合格。

3.3 重复性验证

实验以标准曲线系列中的 0.010 mg/L 标准溶液为例进行测定,实验条件如下:电压 270V,灯电流 60 mA,载气流量 60 mL/min,以最后 7 次连续测定结果读数(峰面积)211.5、211.8、199.1、212.1、208.4、202.5、211.9,求得其相对标准偏差 RSD 为 2.4%。

国家质量监督检验检疫总局颁布的 JJG 939—2009《原子荧光光度计》(该规程是国家计量规程,适用于空心阴极灯做光源的原子荧光光度计的首次检定、后续检定和使用中检验)规定测量重复性相对标准偏差≤3%,说明测定结果满足测定要求。

表 3 加标回收率测定

样品名	样品中 Pb 浓度/(mg/L)	加入 Pb 标准量/ μg	测得 Pb 含量/ μg	加标回收率/%
1 [#]	0.004	0.2	0.58	93.0
1 [#]	0.004	0.4	0.83	109
1 [#]	0.004	0.5	0.93	107
2 [#]	0.007	0.2	0.90	105
2 [#]	0.007	0.4	1.12	108
2 [#]	0.007	0.5	1.23	108

3.4 检出限测定

根据选择的最佳试剂配比和最佳仪器分析条件，连续多次测定空白溶液（空白溶液为 1.5% HCl 溶液），以峰面积最接近的最后 11 次连续测定值（209.4、164.6、175.0、165.7、175.8、169.9、179.2、172.0、170.3、178.7、172.0）计算空白溶液平均值为 175.5，其标准偏差 SD 为 12.2。

同时进行标准曲线测定，测得标准曲线 $Y = 17391.8X + 63.4$ ，相关系数 $r = 0.9991$ ，工作曲线见图 1。

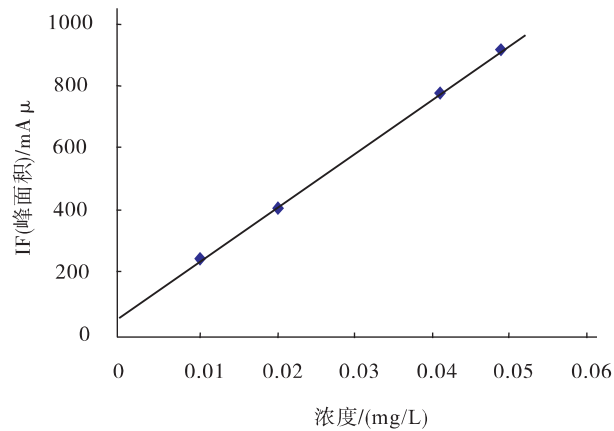


图 1 工作曲线及检出限

经测定检出量为 0.002 μg ，以样品体积 100 mL 计，检出限 0.02 $\mu\text{g/L}$ （实验数据以计算机记录为准，未进行修正），远低于 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定限值 0.01 mg/L，能够满足饮用水评价要求。

4 结 论

◆ 铁氰化钾的用量对铅的灵敏度影响很大，铅的氢化物是 PbH_4 ，溶液中的铅一般以二价元素存在，故需加入氧化剂（铁氰化钾）。如果将氧化剂铁氰化钾直接加在样品和标准溶液中，往往稳定时间较短，实验

中，将铁氰化钾加在硼氢化钾溶液里，不仅操作方便，且标准溶液与样品不受稳定时间的影响。

◆ 硼氢化钾、盐酸的配比对最低检测浓度的影响很关键，硼氢化钾作为还原剂，与酸反应产生氢气，硼氢化钾的浓度不同将直接影响反应时氢气的发生量；而盐酸浓度过小，氢气发生量不足，酸度过高，荧光信号又会迅速减弱，所以必须找到合适的配置。

◆ 工作条件（电压、电流、载气流量）直接影响出峰效果。

按照最佳工作条件和试剂配比，所测得铅的灵敏度高，检出限低，准确度和重复性均能满足质量控制要求。实验证明：氢化物原子荧光光谱仪分析测定饮用水中的痕量铅，简便快捷、准确可靠、检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。

参 考 文 献

[1] 李静娜, 肖永华, 梁高道, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 2: 179-180.

[2] 翟毓秀, 郝林华. 氢化物发生原子荧光光谱法测定食品和饲料中的铅[J]. 分析化学, 2000, 2: 176-179.

[3] 刘子文, 蔡文华. 氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中铅[J]. 华南预防医学, 2005, 6: 47-48.

[4] 张丽云, 刘淑晨. 氢化物发生原子荧光光谱法测微量铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 2: 357-358.

[5] 叶海湄, 周劲松. 氢化物原子荧光光谱法测定食盐中的铅[J]. 中国热带医学, 2005, 7: 1540.

[6] 汪禄祥, 黎其万, 刘家富, 等. 微波消解氢化物-原子荧光光谱法同时测定食品中的砷和汞[A]. 云南省作物学会 2004-2006 年优秀论文选集[C], 2006: 211-213.

[7] 许昆明, 黎源倩, 胡素华, 等. 微波消解原子荧光光谱法同时测定食品中铅和砷[J]. 职业卫生与病伤, 2007, 2: 143-144.

[8] 杨化勇, 毕钦祥, 郭照河, 等. 氢化物-原子荧光光谱法测定水中砷、汞的方法比对实验[J]. 治淮, 2009, 12: 60-61.

（收稿日期 2010-03-02）

（编辑 李 娟）