

氢化物发生-原子荧光光谱法测定仿真饰品中可萃取砷锑汞硒*

黄宗平 赖添岳 黄丽 王鸿辉 蓝光琳 赖莺
(厦门出入境检验检疫局,厦门 361012)

摘要 模拟人体皮肤环境,采用酸性汗液处理样品,通过氢化物发生-原子荧光光谱法测定仿真饰品中可萃取砷、锑、汞和硒。优化了实验条件,研究了共存离子的干扰。砷、锑、汞和硒的检出限分别为0.044、0.011、0.003、0.041 μg/L。采用该法对仿真饰品进行测定,测定结果的相对标准偏差为2.9%~9.1%($n=3$),回收率为88.2%~108.5%。

关键词 氢化物发生-原子荧光光谱法 仿真饰品 砷 锑 汞 硒

相对于昂贵的金、银、铂、玉等首饰而言,款式多样、价格低廉的仿真饰品深受消费者的青睐。制作仿真饰品的原辅材料有各类合金、铜、压克力、玻璃、木材、石头、皮、塑料和涂料等^[1]。由于仿真饰品行业门槛低、工艺简单,甚至有个别首饰小厂将电子垃圾用作生产原料,由此引起的健康安全问题近年来备受关注。据有关统计,我国每年的皮肤病患者中因配戴首饰而引起皮炎者占患者总数的9.3%,而仿真饰品中的镍、砷、汞等重金属是接触性皮炎的重要过敏源。

原子荧光光谱法在汞、砷、锑等元素的痕量分析中已得到广泛的应用。鉴于仿真饰品配戴时与皮肤直接接触,笔者采用模拟人体皮肤环境的酸性汗液^[2]萃取出其中的砷、锑、汞、硒,采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定其含量,结果表明方法的灵敏度高、准确度好。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

双道原子荧光光度计:AFS-830a型,配备砷、锑、汞、硒空心阴极灯,北京吉天仪器公司;

恒温振荡水浴器:DKZ-3型,上海一恒科技公司;

砷(GSB G 62028-90)、汞(GSB G 62069-90)、硒(GSB G 62029-90)标准储备液:1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心;

锑(GSB G 62043-90)标准储备液:500 mg/L,国家钢铁材料测试中心;

锑标准储备液:500 mg/L,有证标准物质;

硼氢化钾-氢氧化钾溶液:称取氢氧化钾2.5 g溶解于水中、加入硼氢化钾10.0 g,溶解稀释至500 mL,现用现配;

硫脲+抗坏血酸混合溶液:称取抗坏血酸25.0 g、硫脲25.0 g溶于500 mL水中,摇匀,现用现配;

铁氰化钾溶液:称取铁氰化钾1.0 g,溶于100 mL水中,摇匀;

高锰酸钾溶液:称取高锰酸钾0.5 g,溶于100 mL水中,摇匀;

载流:盐酸溶液(5+95);

酸性汗液:称取L-组氨酸盐酸盐一水合物0.5 g、氯化钠5.0 g、磷酸二氢钠二水合物2.2 g,用0.1 mol/L氢氧化钠溶液调节至pH(5.5±0.2);

实验所用试剂均为优级纯;

实验用水为二次蒸馏水。

1.2 标准溶液系列的配制

分别移取适量的标准储备液,逐级稀释,先配制标准使用液:砷、硒500 μg/L,锑100 μg/L、汞50 μg/L,按如下操作配制标准工作溶液系列。

(1) 砷标准工作溶液系列:分别移取砷标准使用液0、0.5、1.0、2.0、5.0 mL,加入硫脲+抗坏血酸溶液10 mL,室温放置30 min以上,再加入浓盐酸2.5 mL,以水定容至50 mL,砷标准工作溶液系列浓度为0.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L。

(2) 锑标准工作溶液系列:分别移取锑标准使用液0、0.5、1.0、2.0、5.0 mL,加入硫脲+抗坏血酸溶液10 mL,室温放置30 min以上,再加入浓盐酸2.5 mL,以水定容至50 mL,锑标准工作溶液系列浓度为0.0、1.0、2.0、4.0、10.0 μg/L。

(3) 汞标准工作溶液系列:分别移取汞标准使用液0、0.5、1.0、2.0、5.0 mL,加入浓硝酸0.5 mL

* 国家质检总局科技计划项目(2009IK075)

收稿日期:2011-06-30

和高锰酸钾溶液 1 mL, 水浴加热 10 min 以上, 加入浓盐酸 2 mL, 以水定容至 50 mL, 梅标准工作溶液系列浓度为 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

(4) 硒标准工作溶液系列: 分别移取硒标准使用液 0、1.0、2.0、5.0、10.0 mL, 加入 6 mol/L 浓盐酸 10 mL, 水浴加热 10 min 以上, 再加入铁氰化钾溶液 1 mL, 以水定容至 50 mL, 硒标准工作溶液系列浓度为 0.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3 样品处理

样品尽可能选取与皮肤接触的部分, 并处理成直径和长度不超过 5 mm 的碎屑或细条。

称取处理后的试样约 4 g(准确至 1 mg)于具塞三角烧瓶中, 加入酸性汗液 80 mL, 摆匀后置于恒温振荡水浴器中[控温(37 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 振荡频率为 60 次/分], 振荡 60 min 后取出, 冷却至室温, 过滤。

各取 10 mL 滤液, 同配制标准溶液系列一样, 按 1.2 加入预处理剂和其它试剂, 以水定容至 50 mL。同时做空白试验。

1.4 仪器工作条件

选定的仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

参数	As	Sb	Hg	Se
负高压/V	280	280	280	280
灯电流/mA	60	80	30	80
辅阴极电流/mA	30	40	0	40
原子化器高度/mm	8	8	10	8
载气(Ar)流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	300	300	300	300
屏蔽气(Ar)流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	800	800	800	800
读数时间/s	10.0	11.0	10.0	10.0
延迟时间/s	1.0	1.0	1.0	1.0
原子化器温度/ $^{\circ}\text{C}$	200			
测量方法	STD			
读数方式	peak area			

1.5 测定

以盐酸溶液为载流、硼氢化钾-氢氧化钾溶液为还原剂, 按表 1 仪器工作条件测定各标准溶液系列、空白和样品溶液。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方式

仿真饰品种类繁杂、材料多样、形状各异, 鉴于其配戴属性与纺织品或皮革相同, 其在与人体皮肤接触时, 重金属通过酸性汗液萃取, 从而影响人体的健康。按照 ISO 105-E04:2008^[2]配制酸性汗液, 参照 GB/T 17593.1-2006^[3], 萃取样品的尺寸为 5 mm 以下, 溶比选择 1:20, 萃取温度为(37 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 振

荡频率为 60 次/分, 萃取时间为 60 min。

2.2 标准溶液的介质

萃取样品采用酸性汗液, 本实验按 1.2 配制的是以水为定容介质的标准溶液。研究中, 另外配制以酸性汗液为定容介质的标准溶液, 通过测定以水和酸性汗液分别为定容介质的各标准溶液, 经 *t* 检验法检验, 结果表明, 两种定容介质配制的标准溶液之间无显著性差异。由于酸性汗液作为介质不稳定, 易产生浑浊或沉淀, 因此选择水为定容介质。

2.3 仪器工作条件的优化

研究了光电倍增管负高压、载气和屏蔽气对砷、锑、汞、硒荧光强度的影响。负高压在 260 ~ 300 V 范围内, 随着负高压的增大, 荧光强度越大, 灵敏度越高, 但空白值也越高, 还会导致基线漂移, 考虑到 As 和 Sb 可双道同时测定, 实验选择负高压 280 V; 载气流量在 300 ~ 500 mL/min 之间, 随着载流的增加, As 和 Se 的荧光强度缓慢下降, Hg 和 Sb 的的荧光强度相对稳定, 因此选择 300 mL/min 作为最佳载气流量; 屏蔽气流量在 800 ~ 1 100 mL/min 之间变化时, As、Sb、Hg、Se 的荧光强度变化不明显, 因此实验采用屏蔽气流量为 800 mL/min。

2.4 待测元素的预还原(氧化)

选择硫脲-抗坏血酸溶液, 能将 As(V)、Sb(V) 还原成易与 KBH_4 反应生成氢化物的 As(III)、Sb(III), 但 As(V)、Sb(V) 的还原速度和灵敏度受酸度影响较大。

通过试验发现, 当硫脲浓度为 1%、反应介质中 HCl 的体积分数为 5% ~ 10% 时, 室温下放置 20 min 后, 灵敏度高且荧光强度稳定。因此 As、Sb 预还原时, 介质选用体积分数为 5% 的 HCl, 放置 30 min, 还原好的溶液应在 4 h 内完成测定。当室温低于 15°C 时, 需延长放置时间或置于 60°C 水浴中放置 15 min。

Se(VI) 的还原多采用热的 6 mol/L HCl。在 90 ~ 100°C 的水浴中, 分别加热 5 ~ 30 min 后进行测定。结果表明, 水浴 5 min 后 Se 的荧光强度基本稳定, 说明还原反应完全, 故实验选用水浴时间 10 min; 此外, 滴加少量的铁氰化钾溶液可增强 Se 的荧光强度。

KMnO_4 可有效分解有机物并将汞转化为 Hg(II)。以 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Hg 标准溶液进行试验, 在 0.02% KMnO_4 溶液中, 经水浴 10 min 以上时, Hg 荧光值趋于稳定。

2.5 共存离子的干扰试验

酸性汗液中 Na 含量约为 2.25 g/L, 在本实验条件下, Na 对待测元素的干扰可忽略。有研究表明, 当 Sb 浓度低于 400 mg/L 时, 对 Hg、Se 基本不产生干扰^[4]。

对于金属材质仿真饰品, 经萃取后可能含有一定的 Cu²⁺、Fe³⁺, 其它可能存在的干扰离子包括 Pb²⁺、Cr⁶⁺、Ba²⁺、Cd²⁺ 等。分别考察了 2 000 mg/L 的 Cu²⁺、1 000 mg/L 的 Fe³⁺、500 mg/L 的 Pb²⁺、Cr⁶⁺、Ba²⁺、Cd²⁺ 对待测元素荧光强度的影响。试验表明, 上述含量以下的共存离子对 Se、Hg 荧光强度的影响在 8% 以内, 而由于掩蔽剂(硫脲 + 抗坏血酸)的存在, 对 As、Sb 荧光强度的影响低于 5%。

2.6 线性范围和检出限

连续测定空白溶液 11 次, 计算出荧光强度(I_f)的标准偏差 s , 各元素检出限(D)由公式 $D = 3s/k$ 求出(其中 k 为直线斜率), 结果见表 2。

表 2 标准曲线回归方程、相关系数、线性范围及检出限

元素	线性回归方程	相关系数	线性范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
As	$I_f = 123.946c + 10.626$	0.9998	0~50	0.044
Sb	$I_f = 582.665c - 10.608$	0.9994	0~10	0.011
Hg	$I_f = 1339.443c + 13.661$	0.9996	0~5	0.003
Se	$I_f = 67.511c + 12.922$	0.9993	0~100	0.041

2.7 精密度和回收试验

选择有代表性含量的仿真饰品样品进行精密度试验($n=3$)和加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 相对标准偏差和回收率

元素	测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	加标量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	测得量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%
As	2.43	2.46	8.4	2	4.28	92.5
	2.68			4	6.56	97.0
	2.27			10	11.8	95.3
Sb	1.62	1.57	2.9	2	3.43	90.5
	1.57			4	5.38	95.2
	1.53			8	10.21	108.5
Hg	0.45	0.48	9.1	0.2	0.63	90.0
	0.53			0.4	0.94	102.5
	0.46			0.6	1.03	95.0
Se	9.18*	9.13	3.5	5	13.69	90.2
	8.78*			10	17.60	88.2
	9.42*			20	28.08	93.3

注:未检出含 Se 样品, * 表示加标 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的试验结果。

3 结语

选择合适的预还原/氧化剂, 将仿真饰品中萃取出的砷、锑、汞和硒转化成易生成氢化物/蒸气的价态, 导入间歇泵进样氢化物原子荧光光谱系统分析, 该法干扰少, 检出限低, 回收率好, 可用于仿真饰品实际样品的准确分析。

参考文献

- [1] 钱栋, 黄艺. 义乌仿真饰品行业发展探析[J]. 现代商贸工业, 2010, 20: 102~103.
- [2] ISO 105-E04:2008 耐汗渍色牢度[S].
- [3] GB/T 17593.1-2006 纺织品 重金属的测定 第 1 部分 原子吸收分光光度法[S].
- [4] 袁爱萍, 黄玉龙, 唐艳霞, 等. 氢化物生成原子荧光法快速测定锑精矿中的砷、汞、硒、铋和锡[J]. 应用化学, 2009, 26(2): 229~233.

DETERMINATION OF EXTRACTABLE As, Sb, Hg AND Se IN IMITATION JEWELRY BY HG-AFS

Huang Zongping, Lai Tianyue, Huang Li, Wang Honghui, Lan Guanglin, Lai Ying

(Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

ABSTRACT Sample of imitation jewelry was treated with artificial acid sweat solution which was simulated human's skin condition, and a method for determination the extractable As, Sb, Hg and Se by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) was established. Test conditions was optimized and the interference of coexistence ions were studied. The detection limits were 0.044, 0.011, 0.003, 0.041 $\mu\text{g}/\text{L}$ for As, Sb, Hg and Se respectively. The imitation jewelry was determined, the RSD was 2.9%~9.1% ($n=3$), and the recoveries of the four elements ranged from 88.2% to 108.5%.

KEYWORDS hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, imitation jewelry, arsenic, antimony, mercury, selenium

中国工程物理研究院计划建国内一流科学仪器研发基地

为了推动军民融合走向“深水区”, 中国工程物理研究院(简称中物院)在四川绵阳召开的军民融合与重大科学仪器研发研讨会上表示, 将通过开放融合国内外优势资源, 加快重大科学仪器的军民合作研发、应用和产业化。

围绕高新装备研发、应用和产业化, 中物院形成了集理论、设计、材料、加工、检测、试验于一体的完整研发体系, 拥有大型激光装置、神龙一号加速器等“买不进、引不来”的重

大科研实验设施的建设。但是这些设备、成果往往“藏在深闺人未知”, 难以发挥国家科技投入综合效益。

在不久前的军民融合与重大科学仪器研发研讨会上, 中物院公布了该院“十二五”发展规划, 明确表示将打造 1 个研发基地, 推动不少于 3 个项目的产业化。在未来 5 至 10 年, 建成国内一流重大科学仪器装备研发基地。

(中国化工仪器网)