氢化物发生辅助溶液阴极辉光放电光谱技术检测水体中痕量汞和锡

郑培超,刘冉宁,王金梅,冯楚辉,何雨桐,吴美妮,何雨欣

重庆邮电大学光电工程学院,光电信息感测与传输技术重庆重点实验室,重庆 400065

摘 要 溶液阴极辉光放电技术作为一种新型的光谱检测技术,被广泛应用于环境污染物的分析和检测等 方面。虽然该技术具有结构简单以及成本低等优势,但是在重金属检测方面,其灵敏度还有待提高。针对上 述问题,搭建了氢化物发生-溶液阴极辉光放电光谱测量系统,实现了对水体中痕量汞(Hg)和锡(Sn)的简单 高效检测。为了得到更优的检测效果,实验选取 270.64 和 253.65 nm 作为 Sn 和 Hg 的特征分析谱线,并将 激发源的参数配置为极间距 3.5 mm、放电电流 60 mA 和电解液流速 2.12 mL • min⁻¹。同时,实验对影响 氢化物反应的相关实验条件进行了研究,得到 Sn 和 Hg 的最佳硼氢化钠浓度为 2%和 1.5%,载气流速为 141.50 和 183.95 mL · min⁻¹, 样品溶液 pH 值为 1.0。随后为了进一步分析水体中共存离子对该系统检测 性能的影响,实验评估了 Pb²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺和 Cu²⁺ 对氢化物 发生-溶液阴极辉光放电技术检测 Sn 和 Hg 的干扰情况,结果表明仅 Cu²⁺ 对两种元素的检测干扰较大, Pb²⁺对 Hg 的检测存在一定干扰,其他共存金属离子未表现出明显的干扰情况。基于上述实验条件的优化, 在最佳实验参数下利用外标法建立 Sn 和 Hg 的定标模型,并计算得到 Sn 和 Hg 的检出限分别为 6.85 和 1.05 μg·L⁻¹,溶液信号强度的相对标准偏差均小于3%(n=10)。最后,实验中分别采集了三种不同水质的 实际水样,应用所提出的方法对 Sn 和 Hg 进行加标回收率研究,用标准加入法测得其加标回收率均在 97.77%~103.08%之间。上述结果表明氢化物发生-溶液阴极辉光放电技术在 Sn 和 Hg 的检测方面表现出 了良好的分析性能,且该方法具有体积小、成本低、抗干扰能力强等优势,有望为水体中重金属的元素检测 提供一种更加简便高效的方法。

关键词 溶液阴极辉光放电;氢化物发生;重金属元素;共存离子干扰 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1139-05

引 言

水体重金属污染是近年来最为严重的环境污染问题之一,重金属元素会在微生物体内不断积累,对生态系统和环境质量产生多层次的影响。过量的锡和汞进入人体,会对大脑、神经系统、肾脏、心脏和内分泌系统等造成损害。目前,原子光谱法在重金属元素的检测方面被广泛应用,主要包括电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[1],电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[2],原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[3]和原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)^[4]等。但上述方法存在检测仪器价格昂

贵、维护成本高以及功耗较大等问题,为现场检测带来了一 定的困难,因此人们迫切的需要一种高效、简便的水体重金 属检测技术。

溶液阴极辉光放电-原子发射光谱技术(solution cathode glow discharge-atomic emission spectroscopy, SCGD-AES)作为近年来新兴的水体检测技术之一,具有体积小、结构简单、功耗低、维护成本小和对环境污染小等优点。为了进一步提高溶液阴极辉光放电技术的检测性能,许多研究学者对传统的 SCGD-AES 进行了改进。Wang^[5]等设计了一种脉冲阻尼器用于增强等离子体的稳定性,Ag,Zn和Pb的检测误差均低于 1.85%。Mo^[6]等将光化学蒸汽法(photochemical vapor generation, PVG)与 SCGD-AES 相结合,对甲基汞的检出限达到 0.2 μ g·L⁻¹。但是在重金属元素的检测方面,该技术依旧存在难以完全激发、检出限不理想和基质干扰严

作者简介:郑培超,1980年生,重庆邮电大学光电工程学院教授

e-mail: zhengpc@cqupt.edu.cn

收稿日期: 2021-04-07,修订日期: 2021-05-27

基金项目:国家自然科学基金项目(61805030),重庆市自然科学基金项目(cstc2020jcyj-msxmX0147),重庆市教委科学技术研究计划项目 (KJQN202000640)资助

重等问题。

氢化物发生(hydride generation, HG)是一种元素富集 及样品预处理技术。该技术可以提高待测元素的富集效率, 实现部分元素的价态分离,具有简单易操作、易于实现自动 化等优点。现如今,国内外众多研究人员已成功将氢化物发 生技术与多种激发源^[7-8]联用,有效地提高了重金属元素的 检测性能。Cheng^[9]等将溶液阴极辉光放电技术与氢化物发 生技术相结合后用于海水中重金属元素的检测,研究发现 As, Ge, Se 等元素的检出限达到 0.92, 0.50 和 0.54 μ g • L⁻¹。Gorska^[10]等将氢化物发生与流动液体阳极大气压辉光 放电相结合测定了 As, Bi, Hg, Sb 和 Se, 进一步验证了氢 化物发生技术与小型激发源相结合使用的可行性。

本研究将氢化物发生与空心阳极-溶液阴极辉光放电技术相结合,建立了一种水体痕量锡和汞的检测技术。实验对相关参数进行优化,并分析了该方法的抗干扰能力。此外,通过建立 Sn 和 Hg 的定标模型来计算得到其检出限。最后为验证本研究定标模型的可行性,将该方法应用于三种重庆市内水库和河水水样中 Sn 和 Hg 的加标回收率的测量。

1 实验部分

1.1 装置

氢化物发生-溶液阴极辉光放电(hydride generation-solution cathode glow discharge, HG-SCGD)具体实验装置如图 1 所示,主要分为氢化物发生系统、溶液阴极辉光放电激发 源、收光和光谱采集系统。在氢化物发生系统中,反应物被 蠕动泵泵入反应池,反应池与气液分离器入口相连,反应后 的废液流至气液分离器底部并被排出,随后生成的挥发性气 体随氩气气流一起进入集气瓶。集气瓶中装有无水氯化钙用 于对生成物进行二次干燥。集气瓶出口管道与激发源阳极的 空心钛管相连,被干燥后的挥发性物质通过空心钛管进入激 发源。





激发源阳极为一根空心钛管,阴极则由一根被石墨棒包 围的毛细玻璃管构成,且毛细玻璃管顶部高于石墨棒顶部 3 mm。阴极结构下端连接在废液池上,废液池中废液的排出 和毛细玻璃管中电解液的导入均在蠕动泵的作用下完成。激 发源的阴阳两极分别与直流高压电源的正负极相连,串联回 路中接入镇流电阻以保证电流的稳定。光谱采集系统主要由 透镜组和三维精密调节平台构成。当激发源产生等离子体时,光信号被耦合至与光谱仪相连的光纤内,随后计算机对数据进行采集和存储,以便于后续对特征光谱的定性定量分析。

1.2 试剂

配制溶液所用的超纯水(电阻率 18.2 MΩ • cm)由超纯 水机(UIPR-II-10T,四川优普仪器设备有限公司)提供; NaBH₄,SnCl₂ • 2H₂O,HgSO₄,NaOH,ZnSO₄ • 7H₂O, NaCl,Pb(CH₃COO)₂ • 3H₂O,KCl,Fe₂(SO₄)₃, Cr(NO₃)₃ • 9H₂O,MnSO₄ • H₂O,CaCl,MgCl₂ • 6H₂O, CdCl₂ • 2.5H₂O,CuSO₄ • 5H₂O,HNO₃(66%)(AR级,重 庆万盛川东化工有限公司);采集了重庆地区的三种水样, 分别为重庆市白云水库水样、重庆市红岩水库水样和重庆市 九曲河水样。

2 结果与讨论

2.1 Hg和 Sn 特征分析谱线的选取

特征分析谱线的选取对实验结果有较大的影响,图2分 别显示了所采集到的 Sn 和 Hg 的特征谱线。图2(a)表明 Hg 在253.65 nm 处具有明显的发射谱线,并且在该波段附近背 景强度较低。同时,图2(b)表明 Sn 具有多根发射谱线 (235.45,242.95,254.67,266.04 和270.64 nm),但 270.64 nm 处谱线强度较高且背景干扰小。综上所述,本次 研究选择253.65 和270.64 nm 作为 Sn 和 Hg 的特征分析 谱线。

2.2 HG 参数的优化

为了提高 HG-SCGD 的检测性能,实验针对 NaBH₄ 浓度、溶液 pH 值和氩气流速进行了参数的优化。根据实验室 前期对 SCGD-AES 技术的研究^[11],实验首先对 SCGD 系统 环境进行了配置,设定极间距为 3.5 mm,电流为 60 mA,阴 极通入流速为 2.12 mL • min⁻¹的 pH 1.0 的硝酸溶液。

NaBH₄ 浓度会对反应效率产生比较大的影响,其优化 实验结果如图 3(a)所示。当 NaBH₄ 浓度过低时,待测元素 不能与还原剂充分反应,生成的挥发性物质的浓度过低;当 NaBH₄ 浓度过高时,反应时会生成大量氢气,降低生成物的 浓度的同时影响等离子体的稳定性。综上所述,本次研究中 选择 1.5% 和 2% 的 NaBH₄ 作为 Hg 和 Sn 的最优还原剂 浓度。

在 Hg 和 Sn 的还原剂浓度达到最佳条件下,本研究对 实验的最优 pH 值进行了检测,实验结果如图 3(b)所示。当 pH 值过高时,氢离子浓度过低,反应不完全,生成的氢化物 或原子态气体浓度过低,会导致待测元素光谱强度减弱;当 pH 值过低时,NaBH4 的分解反应产生的 H2 同样会降低氢 化物的浓度,导致信号强度降低。根据图 3(b)得到的实验结 果分别选择 pH 1.0 的酸度作为 Hg 和 Sn 的最佳 pH 值。

氩气作为生成物的载气,流速的大小会影响反应气体的 进样速率和等离子体的稳定性,其优化实验结果如图 3(c)所 示。当氩气流速较低时,进样速率缓慢,反应物能够在反应 池中充分反应,但是挥发性生成物进入激发源阳极的速率也 会变慢,从而导致光谱强度变弱。当氩气流速较高时,虽然 激发源阴极液体溅射情况变弱,但是反应物在反应池中的反 应效率降低,导致生成的氢化物浓度下降,从而使待测元素 被激发时产生的光谱强度降低。因此,在本次研究中我们选择 141.50 和 183.95 mL • min⁻¹为 Sn 和 Hg 的最佳氩气 流速。



图 2 (a) Hg 和(b) Sn 的特征谱线





2.3 共存离子的干扰评估

为进一步研究 HG-SCGD 的检测性能,评估了污染水体 中常见金属元素对 Sn 和 Hg 检测性能的影响。在 Sn (2 mg·L⁻¹)和 Hg (0.5 mg·L⁻¹)溶液中分别添加浓度为 10 mg·L⁻¹的 Pb²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺和 Cu²⁺作为干扰元素,以验证这些元素 对 HG-SCGD 在 Sn 和 Hg 检测过程中的干扰影响,其实验结



果如图4所示。由图4可知,在HG-SCGD对Sn和Hg的检



Fig. 4 Influence of coexisting ions on the determination of (a) Sn and (b) Hg

2.4 系统的性能分析

检出限(limit of detection, LoD)是测定最低检出浓度的 一个重要参数。根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的定 义,LoD可以用式(1)计算

$$LoD = \frac{3\sigma}{S} \tag{1}$$

式(1)中, σ 为空白样品在待测元素特征谱线处的相对标准偏 差; S 为拟合曲线的斜率。实验制备了不同浓度梯度的 Sn (0.5~4 mg·L⁻¹)和 Hg (0.1~1 mg·L⁻¹)样品溶液及空 白溶液用于检出限的测量,表 1 为相关参数及计算结果, Sn 和 Hg 的 LoDs 分别为 6.85 和 1.05 μ g·L⁻¹,结果表明该方 法具有良好的灵敏度。此外, 1 mg·L⁻¹的 Sn 和 Hg 溶液信 号强度的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均 小于 3%(n=10),证明该方法具有良好的稳定性。

表 1 Sn 和 Hg 检出限的计算 Table 1 Calculation of detection limit of Sn and Hg

元素	R^2	RSD(%, n=10)	$LoD/(\mu g \cdot L^{-1})$
Sn	0.9963	2.92	6.85
Hg	0.9964	1.59	1.05

随后,将HG-SCGD的检出限与不同激发源的结果进行 了比较。如表2所示,本方法的检测结果明显优于PVG-SCGD-AES和SCGD-AES,并且对于Sn的检测性能优于 DBD-AAS,对Hg的检测性能优于CVG-ICP-OES,这可能 是由于进样方式的改变提高了进样效率并降低了基体效应的 结果。

最后,为验证本研究中建立定标模型的可行性,分别采 集了重庆市白云水库水样、重庆市红岩水库水样、重庆市九 曲河水样三种实际水样并对 Sn 和 Hg 进行加标回收率的研 究。所得实验结果如表 3 所示, Sn 的加标回收率范围为 99.16%~103.08%, Hg 的加标回收率范围为 97.77% ~101.34%。

表 2 不同激发源对 Sn 和 Hg 的检出限的比较

 Table 2
 Comparison of the detection limits of Sn and

Hg with different excitation sources

之 社	LoD/(µį			
刀広	Sn	Hg	— 又臥	
PVG-SCGD-AES	_	1.6	[6]	
SCGD-AES	1 300	7.0	[12]	
CVG-ICP-OES	_	13	[13]	
DBD-AAS	10.6	0.35	[14]	
CVG-AFS	0.1	0.1	[15]	
HG-SCGD	6.85	1.05	本方法	

表 3 实际水样回收率的计算

```
Table 3 Calculation of recovery rate of actual water sample
```

元素	水样种类	添加浓度/ (mg・L ⁻¹)	测量浓度/ (mg・L ⁻¹)	回收 率/%	测量相对 误差/%
Sn	白云水库	20	19.83	99.16	5.20
	红岩水库	25	25.70	102.78	2.97
	九曲河	30	30.92	103.08	6.76
Hg	白云水库	1	1.01	100.88	1.34
	红岩水库	1.5	1.52	101.34	2.36
	九曲河	0.5	0.49	97.77	1.06

3 结 论

搭建氢化物发生-溶液阴极辉光放电光谱检测系统,实现了水体 Sn 和 Hg 的高灵敏度检测。实验分析了共存金属 离子对 Sn 和 Hg 干扰影响规律,结果表明 Cu²⁺ 对两种元素 的检测干扰较大, Pb²⁺ 仅对 Hg 的检测存在一定干扰。在最 佳实验条件下,计算得到其检出限分别为 6.85 和 1.05 μ g • L⁻¹。同时,采集了三种实际水样进行分析得到 Sn 和 Hg 加 标回收率范围分别为 99.16% ~ 103.08% 和 97.77% ~ 101.34%。综上所述,本研究中提出的氢化物发生-溶液阴极 辉光放电光谱检测系统具有操作简单,功耗低,便于集成化等 优点,为便携式重金属检测仪器的研制提供了新的研究方向。

References

- [1] Zhang Y X, Ge S S, Yang Z H, et al. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(30): 37887.
- [2] Saraiva M, Chekri R, Leufroy A, et al. Talanta, 2021, 222: 121538.
- [3] Liu M T, Ding L, Liu J X, et al. Analytical Letters, 2021, 54(6): 990.
- [4] Zverina O, Coufalik P, Simunek J, et al. Environmental Monitoring and Assessment, 2020, 192(12): 771.
- [5] Wang J M, Tang P F, Zheng P C, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(10): 1925.
- [6] Mo J M, Li Q, Guo X H, et al. Analytical Chemistry, 2017, 89(19): 10353.
- [7] Liu M T, Ding L, Liu J X, et al. Analytical Sciences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2020, 37: 321.
- [8] Fujihara J, Nishimoto N. Microchemical Journal, 2020, 157: 104992.
- [9] Cheng J Q, Li Q, Zhao M Y, et al. Analytica Chimica Acta, 2019, 1077: 107.
- [10] Gorska M, Greda K, Pohl P. Talanta, 2021, 222: 121510.
- [11] Zheng P C, Li W Q, Wang J M, et al. Analytical Letters, 2020, 53(5): 693.
- [12] Zhang Z, Wang Z, Li Q, et al. Talanta, 2014, 119: 613.
- [13] Garcia M, Aguirre M A, Canals A. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(23): 5481.

[14] Zhu Z L, Liu Z F, Zheng H T, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(5): 697.

[15] Lei Z R, Chen L Q, Hu K, et al. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020, 100(9): 1066.

Solution Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectroscopy Coupled With Hydride Generation for Detecting Trace Mercury and Tin in Water

ZHENG Pei-chao, LIU Ran-ning, WANG Jin-mei, FENG Chu-hui, HE Yu-tong, WU Mei-ni, HE Yu-xin Chongqing Municipal Level Key Laboratory of Photoelectronic Information Sensing and Transmitting Technology, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China

Abstract As a new type of spectroscopic detection technology, Solution Cathode Glow Discharge technology is widely used to analyse and detect environmental pollutants. Although this technology has the advantages of simple structure and low cost, its sensitivity needs to be improved in detecting heavy metals. In response to the above problems, this paper built a Hydride Generation-Solution Cathode Glow Discharge spectroscopy measurement system to achieve simple and efficient detection for trace mercury (Hg) and tin (Sn) in water. In order to obtain a better detection effect, 270.64 and 253.65 nm were selected as the characteristic analysis lines of Sn and Hg in the experiment. The parameters of the excitation source are configured as the distance between electrodes of 3.5 mm, the discharge current of 60 mA, and the electrolyte flow rate of 2.12 mL • min⁻¹. At the same time, in the experiment, the relevant experimental conditions affecting the hydride reaction were studied, and the optimal sodium borohydride concentrations of Sn and Hg were 2% and 1.5%, the carrier gas flow rate was 141.50 and 183.95 mL • min⁻¹, and the pH value of the sample solution is 1.0. Subsequently, in order to further analyze the influence of coexisting ions in the water on the detection performance of the system, the experiment evaluated Pb^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Na^+ , K⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on the Hydride Generation-Solution Cathodic Glow Discharge technology detects the interference of Sn and Hg. The results show that only Cu^{2+} interferes significantly with detecting two elements. At the same time, Pb^{2+} interferes with detecting Hg to a certain extent, and other coexisting metal ions show no obvious interference. Based on the optimization of the above experimental conditions, the Sn and Hg calibration models were established using the standard external method under the best experimental parameters, and the detection limits of Sn and Hg were calculated to be 6.85 and 1.05 μ g • L⁻¹. The relative standard deviations were all less than 3% (n=10). The above results indicate that the Hydride Generation-Solution Cathode Glow Discharge technology shows good analytical performance in detecting Sn and Hg. Moreover, this method has the advantages of small size, low cost, and strong anti-interference ability, and it is expected to provide a simpler and more efficient method for detecting heavy metals in water bodies.

Keywords Solution cathode glow discharge; Hydride generation; Heavy metal elements; Interference of coexisting ions

(Received Apr. 7, 2021; accepted May 27, 2021)