

原子荧光光谱法测定水中痕量砷的优化研究

王爱霞¹, 于文蛟¹, 孙宝洋¹, 谭慧林², 付铭^{1*}

- (1. 新疆维吾尔自治区分析测试研究院, 乌鲁木齐 830011;
2. 阿克苏地区食品安全检测中心, 阿克苏 843000)

摘要: **目的** 建立一种原子荧光光度法测定水中痕量砷的方法。**方法** 应用 AFS-2202E 双通道原子荧光光度计测定痕量砷, 对仪器的工作参数(包括负高压、载气流量和灯电流等)及样品的化学条件作了研究及优化。通过变量找到氢化物发生原子荧光法测定水中痕量砷的最佳工作条件。**结果** 硼氢化钾浓度为 20~24 g/L 之间、灯电流在 55~60 mA、光电倍增管负高压在 280 V、载气流量在 400 mL/min 时, 是该法测砷的最佳反应条件。**结论** 该方法操作简单、准确度高、灵敏度高, 在实际测定工作中具有重要意义。

关键词: 水中痕量砷; 氢化物发生原子荧光法; 优化研究

Optimal study on determination of trace arsenic in water by atomic fluorescence spectrometry

WANG Ai-Xia¹, YU Wen-Jiao¹, SUN Bao-Yang¹, TAN Hui-Lin², FU Ming^{1*}

- (1. Xinjiang Institute of Analysis and Testing, Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumchi 830011, China;
2. Food Safety Testing Center of Aksu Region, Aksu 843000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of trace arsenic in water by atomic fluorescence spectrophotometry **Methods** For the determination of trace arsenic by AFS-2202E dual-channel atomic fluorescence spectrometer, the working parameters of the instrument(including negative high pressure, gas flow and light current) and the chemical conditions of the sample were studied and optimized. The best working conditions for determination of trace arsenic in water were found by using the variables. **Results** The results showed that the optimum reaction conditions were as follows: The concentration of potassium borohydride was 2%~2.4%, the lamp current was 55~60 mA, the negative high voltage of photomultiplier tube was 280 V, and the carrier gas flow rate was 400 mL/min. **Conclusion** This method is simple, accurate and sensitive, and is of great significance in practical measurement work.

KEY WORDS: arsenic in water; hydride generation atomic fluorescence method; optimization of research

0 引言

砷的化合物具有较高的生物毒性, 对人体的心脏、免疫、生殖等系统都有不同程度的毒害作用, 有时还会诱发恶性肿瘤^[1-2]。如果水体受到砷化物的污染, 会通过食物链

富集到动物和植物体中, 人体摄入的砷会在人体内蓄积, 且不易排出体外, 最终危害人的健康。所以, 砷作为毒性元素是水质检测的必测项目之一。检测砷含量对保障水质安全具有十分重要的意义。常见的水样中砷痕量的测定方法有: 分光光度法、X 射线荧光法、原子吸收光谱法、原

*通信作者: 付铭, 实验师, 主要研究方向为光谱元素的测定方法研究。E-mail: 1290369393@qq.com

*Corresponding author: FU Ming, Engineer, Xinjiang Institute of Analysis and Testing, Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumchi 830011, China. E-mail: 1290369393@qq.com

子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[3-8]。其中氢化物-原子荧光光谱法具有:分析速度快、操作简便、灵敏度高、干扰少、线性范围宽、检出限低、运转成本低及自动化程度高等优点,成为测定水样中砷含量的经典方法之一^[9-10]。在利用原子荧光光度计测定水样中的痕量砷时,实验的分析条件对测试结果影响很大,为此,本文根据实验条件和检测工作参数的具体设定,对仪器和试剂进行优化研究。确定最佳的实验条件和参数,以达到快速准确测定水样中的砷含量。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

氢氧化钠(分析纯,含量 $\geq 96.8\%$,汕头市光华化学厂);硼氢化钾(分析纯,含量 $\geq 97\%$,成都艾科达化学试剂有限公司);L(+)-抗坏血酸(分析纯,含量 $\geq 99.7\%$,国药集团化学试剂有限公司);硫脲(分析纯,含量 $\geq 99\%$,广州化学试剂厂);盐酸(分析纯,山东嘉宏化工有限公司);氩气(99.99%,乌鲁木齐德惠来工贸有限公司);砷标准使用液[100 $\mu\text{g/L}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心(北京)检验认证有限公司];硝酸(优级纯,默克化工技术有限公司)。

1.2 仪器与设备

AFS-2202E 双通道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

将 20.0 g 硼氢化钾溶于 1 L 二级水中得到 20 g/L 硼氢化钾溶液;

称取 25.0 g 硫脲加入 200 mL 纯水中,加热溶解,冷却后定容至 250 mL,得到 10%的硫脲溶液;

将 10.0 g 抗坏血酸加入 80 mL 纯水中,定容至 100 mL,得到 10%的抗坏血酸溶液;

5%盐酸溶液,用作载流。

1.3.2 实验步骤

参考郭丽娜等^[11]的实验方法

1)水样保存

采样后水样加入硝酸酸化至 1%进行保存,可稳定保存 14 d^[12]。

2)样品的前处理

取水样 50 mL 加入至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸、5 mL 10%硫脲溶液和 5 mL 10%抗坏血酸溶液,摇匀,定容至刻度,放置 10 min。反应温度应维持在 20~30 °C 左右。备 3 组相同条件的样品。

3)系列标准溶液的配制

分别取标准使用液(砷标准使用液 100 $\mu\text{g/L}$)0、1、3、

5、7、10 mL 于 100 mL 容量瓶中,样品及系列标液中都加入 5 mL 浓盐酸、5 mL 10%硫脲溶液、5 mL 10%抗坏血酸溶液,混匀,定容到 100 mL。标准溶液浓度分别为 0、1、3、5、7、10 $\mu\text{g/L}$ 。

4)加标回收

取水样 50 mL 至 2 个 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸、5 mL 10%硫脲溶液和 5 mL 10%抗坏血酸溶液,分别再加入砷的标准使用液 1 mL 和 2 mL。摇匀,定容至刻度,放置 10 min。反应温度应维持在 20~30 °C 左右。计算回收率。

5)测定

打开氩气阀门后,将分压表调到 0.2~0.3 MPa,打开电脑及仪器主机,联网,预热 30 min,检测载流和还原剂,待仪器稳定后,开始测定标液和样品的荧光强度,得出标准曲线后计算样品中砷的含量,本次实验间隔测定 9 d,原子荧光仪器条件及测量条件如表 1。

1.4 优化研究

1.4.1 不加盐酸连续测定荧光变化

样品前处理、标液配制、加标回收及测定参照 1.3.2,只是定容前不加盐酸。原子荧光仪器条件及测量条件如表 1,本次实验间隔测定 9 d,观察荧光值的变化及准确度。

1.4.2 不加抗坏血酸连续测定的荧光变化

样品前处理、标液配制、加标回收及测定参照 1.3.2,只是定容前不加 10%的抗坏血酸溶液。原子荧光仪器条件及测量条件如表 1。本次实验间隔测定 9 d,观察荧光值的变化及准确度。

1.4.3 硼氢化钾浓度的优化

实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,硼氢化钾浓度分别取 12、16、20、24、28 g/L。测定标液和样品的荧光值,计算样品中砷的含量,观察荧光值的变化。原子荧光仪器条件及测量条件如表 1。

1.4.4 灯电流的优化

实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,灯电流分别取 45、50、55、60、65 mA。测定标液和样品的荧光强度,计算样品中砷的含量,观察荧光值的变化及准确度。原子荧光仪器条件及测量条件如表 1。

1.4.5 负高压的条件优化

实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,负高压分别取 240、260、280、300、320 V。测定标液和样品的荧光强度,计算样品中砷的含量,观察荧光值的变化及准确度。原子荧光仪器条件及测量条件如表 1。

1.4.6 原子化高度的优化

实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,原子化器高度分别取 6、7、8、9、10 mm。测定标液和样品的荧光强度,计算样品中砷的含量,观察荧光强度的变化及准确度。原子荧光仪器条件及测量条件如表 1。

1.4.7 载气流量的优化

实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,载气流量:200、300、400、500、600 mL/min。测定标液和样品的荧光强度,计算样品中砷的含量,观察荧光强度的变化及准确度。原子荧光仪器条件及测量条件如表1。

1.4.8 选定测定条件的测试

通过优化参数的选定,确定方法的精密度、准确度及检出限^[13]。连续7次测定高、中、低浓度标液中砷含量,通过相对标准偏差确定测定方法的精密度。通过加标回收确定方法的准确度。通过空白含量确定方法的检出限。

2 结果与分析

2.1 不同条件下砷的荧光光谱分析

2.1.1 对照实验

方法测得加标1、加标2回收率为119%~109%。通过

间隔测定9d可知,砷含量比较稳定,如图1所示^[11]。

2.1.2 不加盐酸连续测定荧光变化

优化研究1.4.1实验中,不加盐酸连续9d间隔测定同一样品及系列标准溶液发现,加标回收率为38.4%~84.8%,砷溶液不加盐酸是不稳定的,而且荧光值偏低(见图1),不能达到分析测定的要求,实验验证了盐酸对样品稳定保存具有重大影响。

2.1.3 不加抗坏血酸连续测定的荧光变化

优化研究1.4.2实验中,不加抗坏血酸连续9d间隔测定同一样品及系列标准溶液,样品的荧光值变化较为明显(见图1),加标回收率为44.1%~68.0%,不能达到稳定准确测定的要求。以上实验验证了抗坏血酸对砷原子的预还原作用,不加抗坏血酸5价砷不能彻底还原成3价砷,导致后面测定中的样品荧光值越来越大。

表1 原子荧光仪器条件及测量条件矩阵表

Table 1 Atomic fluorescence instrument conditions and measurement conditions matrix table

实验内容	总灯电流/mA	负高压/V	原子化器高度/mm	载气流量/(mL/min)	硼氢化钾浓度/(g/L)	屏蔽气流量(mL/min)
经典方法	60	300	8	300	20	800
优化研究 1.4.1	60	300	8	300	20	800
优化研究 1.4.2	60	300	8	300	20	800
优化研究 1.4.3	60	300	8	300	12/16/20/24/28	800
优化研究 1.4.4	45/50/55/60/65	300	8	300	20	800
优化研究 1.4.5	45	240/260/280/300/320	8	300	20	800
优化研究 1.4.6	45	260	6/7/8/9/10	300	20	800
优化研究 1.4.7	45	260	8	200/300/400/500/600	20	800

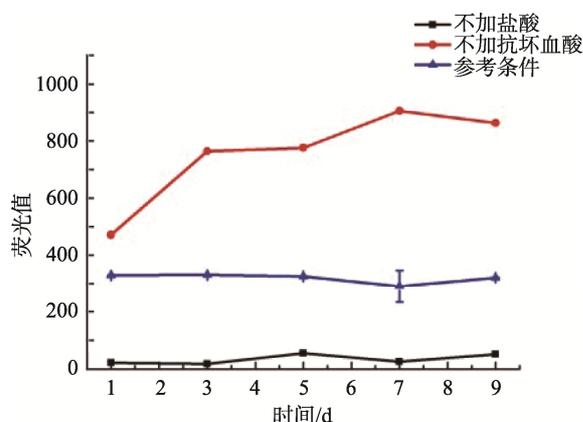


图1 不加盐酸和抗坏血酸及采用参考条件进行样品测定的荧光强度变化图 ($n=3$)

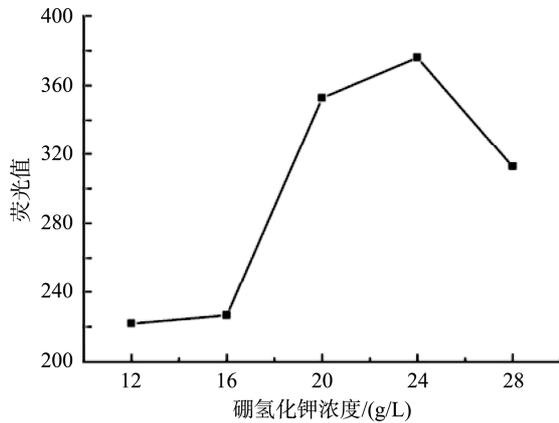
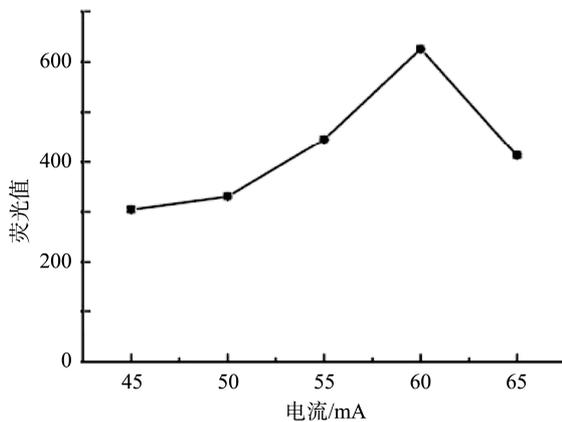
Fig.1 Variation of fluorescence intensity of samples without hydrochloric acid and ascorbic acid and with reference conditions ($n=3$)

2.1.4 硼氢化钾浓度的优化

优化研究1.4.3中,实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,硼氢化钾浓度的改变对荧光值的变化影响不大,选择荧光强度值居中的硼氢化钾浓度是可行的,其中浓度为24 g/L硼氢化钾溶液的标准曲线和荧光强度值是比较合适的,但方便称量及计算故选择浓度为20 g/L硼氢化钾溶液。浓度过低不能起到完全还原5价砷的目的,浓度过高会造成空白值过高。样品荧光强度变化如图2所示。

2.1.5 灯电流的优化

优化研究1.4.4中,实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法,通过改变灯电流进行砷含量测定,实验结果表明,灯电流60 mA的条件下测定样品的荧光值是最大的,出于对仪器的保护及可持续使用性,选择总电流为55 mA是较为合适的。样品荧光强度变化如图3所示。

图2 改变硼氢化钾浓度样品荧光强度变化图($n=3$)Fig.2 Fluorescence intensity of samples with potassium different potassium borohydride concentration ($n=3$)图3 改变电流样品荧光强度变化图($n=3$)Fig.3 Fluorescence intensity change of sample with changing current ($n=3$)

2.1.6 负高压的条件优化

优化研究 1.4.5 中, 实验步骤及条件参数同郭丽娜等^[11]的实验方法, 通过改变负高压进行砷含量测定, 可认为本次实验数据的准确度是符合实验要求的。随着电压的增大, 荧光强度值越大, 且样品的荧光值与电压的关系接近正相关关系, 样品荧光强度变化如图 4 所示, 结合实际, 选择 280 V。

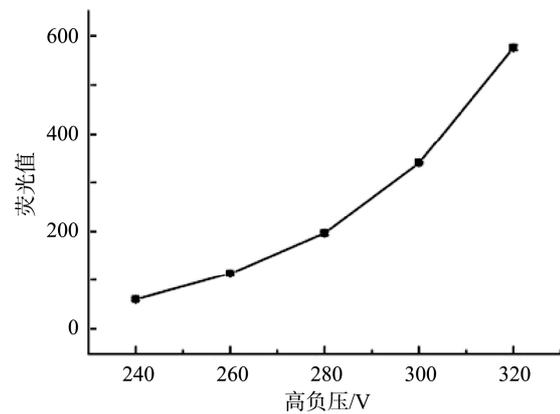
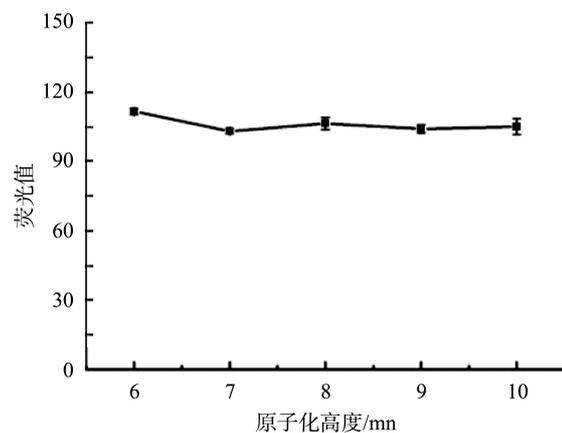
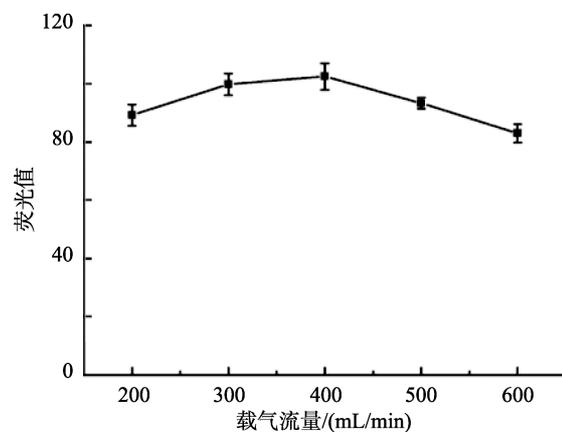
2.1.7 原子化高度的优化

优化研究 1.4.6 中, 实验步骤及条件参数同经典方法, 通过改变原子化器高度进行砷含量测定, 由实验结果可以看出改变原子化器高度对荧光强度的影响是不明显的, 样品荧光强度变化如图 5 所示。

2.1.8 载气流量的优化

优化研究 1.4.7 中, 实验步骤及条件参数同经典方法, 可认为本次实验数据的准确度基本符合实验要求。由实验

结果可以看出选择载气流量为 400 mL/min 是比较适合的。样品荧光强度变化如图 6 示。

图4 改变负高压样品荧光强度变化图($n=3$)Fig.4 Change of fluorescence intensity standard of negative high pressure sample ($n=3$)图5 改变原子化器高度样品荧光强度变化图($n=3$)Fig.5 Variation of fluorescence intensity of samples with different height of atomizer ($n=3$)图6 改变载气流量样品荧光强度变化图($n=3$)Fig.6 Variation of fluorescence intensity of samples with different carrier gas flow rates ($n=3$)

2.2 方法验证

通过空白7次测定得到方法检出限为0.204 $\mu\text{g/L}$, 通过2.0、4.0、10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液分别7次测定, 得到精密度均小于5%, 结果见表2。通过加标回收率测定进行准确度验证, 回收率在98.2%~99.8%, 结果见表3。此方法能够满足试验要求, 可以进行水质中砷含量的测定。

表2 检出限及精密度测定
Table 2 Limit of detection and precision determination

序号	空白	2 $\mu\text{g/L}$	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
1	0.18	1.96	4.41	10.8
2	0.16	1.93	4.39	10.83
3	0.08	1.99	4.4	10.63
4	0.30	2.13	4.36	10.64
5	0.18	2.04	4.33	10.88
6	0.22	1.91	4.38	10.71
7	0.15	1.84	4.36	10.71
平均值	0.18	1.97	4.38	10.74
标准偏差	0.06	59.9	17.3	61.2
RSD/%	36.1	4.87	0.63	0.90
检出限/ $(\mu\text{g/L})$	0.204			

表3 准确度测定
Table 3 accuracy determination

序号	样品/ $(\mu\text{g/L})$	加标/ $(\mu\text{g/L})$	回收率/%
1	0.549	1.045	99.2
2	0.55	1.04	98.2
3	0.546	1.04	98.2
4	0.552	1.048	99.8
5	0.554	1.047	99.6
6	0.547	1.048	99.8
7	0.544	1.039	98.0
平均值	0.549	1.04	99.0

3 结论

本次实验研究了原子荧光光度法测定水中痕量砷的实验条件, 结合所测定样品的数据及实验要求, 对实验条件进行优化, 即可得到该实验仪器的最佳工作条件^[14]。通过实验得出在硼氢化钾浓度为20~24 g/L 之间、灯电流在55~60 mA 、光电倍增管负高压在280 V 、载气流量在400 mL/min 时, 方法检出限为0.204 $\mu\text{g/L}$, 方法重现性良

好, 可以得到较好的精密度、准确度和较低的检测限和灵敏度^[15]。同时验证了抗坏血酸的预还原作用及盐酸对样品稳定性的作用。

参考文献

- [1] 岳宇超, 常恺, 唐志华. 原子荧光仪测定砷实验条件的优化[J]. 分析仪器, 2018, 1: 167-173.
YUE YC, CHANG K, TANG ZH. Optimization of experimental conditions for determination of arsenic by atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal Instrum, 2018, 1: 167-173.
- [2] 谢少涛. 原子荧光光谱法测定地面水中微量砷的最佳反应条件的选择[J]. 广州环境科学, 1999, 14(1): 20-21.
XIE ST. The optimized reaction conditions for measuring trace arsenic in surface water by Chinese journal of health laboratory technology [J]. Guangzhou Environ Sci, 1999, 14(1): 20-21.
- [3] 彭翠红, 奚长生, 曾懋华, 等. 草酸-砷钼蓝分光光度法测定砷[J]. 光谱实验室, 2004, 21(4): 684-687.
PENG CH, XI CS, ZENG MH, et al. Spectrophotometric determination of arsenic with oxalic acid arsenic molybdenum blue [J]. Spectrum Lab, 2004, 21(4): 684-687.
- [4] 吴璇, 巫柳彬, 边智勤, 等. 新银盐法、银盐法测定生活饮用水中砷的效果比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(18): 3496-3497.
WU X, WU LB, BIAN ZQ, et al. Comparison of new silver diethyl-dithiocarbamate method and silver diethyl-dithiocarbamate method in determining the arsenic content in drinking water [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(18): 3496-3497.
- [5] 刘明, 林霖. X射线荧光光谱法测试水样中重金属元素[J]. 实验科学与技术, 2013, 11(6): 7-8, 26.
LIU M, LIN L. X-ray fluorescence spectrometry [J]. Exp Vac Sci Technol, 2013, 11(6): 7-8, 26.
- [6] 汪春. 用石墨炉原子吸收法测定水质中微量砷、硒的探讨[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(12): 44-47.
WANG C. Study on determination of micro selenium and arsenic in water by GFAAS [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 1998, 5(12): 44-47.
- [7] 许美玲, 黄玲, 徐树兰. 氢化物原子荧光法测定水中痕量砷的最佳实验条件研究[J]. 广东化工, 2010, 37(5): 212-214.
XU ML, HUANG L, XU SL. Study on optimal experimental conditions of hydride generation atomic fluorescence spectrum on determination of arsenic in water [J]. Guangdong Chem Ind, 2010, 37(5): 212-214.
- [8] 杨笛, 王新纪, 郑静馨. 加标回收在吸附法测金中的对比与运用[J]. 中国金属通报, 2018, 37(10): 105-106.
YANG D, WANG XJ, ZHENG JX. Comparison and application of standard addition recovery in gold determination by adsorption method [J]. China Metal Bull, 2018, 37(10): 105-106.
- [9] 马瑞杰. 氢化物原子荧光法测定水中砷含量的科学性验证[J]. 山西科技, 2016, 31(1): 1-2.
MA RJ. The scientificity valid [J]. Shanxi Sci Technol, 2016, 31(1): 1-2.

- [10] 李学文, 金兰淑, 李会杰, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定痕量砷时仪器工作条件的选择[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45: 1-2.
LI XW, JIN LS, LI HJ, *et al.* Choice of working condition of instrument in HG-AFS determination of trace amounts of arsenic [J]. Phys Test Chem Anal, Part B, 2009, 45: 1-2.
- [11] 郭丽娜, 符元春. 用氢化物原子荧光法测定水中的砷含量[J]. 广东化工, 2017, 44(6): 156-157.
GUO LN, FU YC. Determination of arsenic in water by hydride generator atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2017, 44(6): 156-157.
- [12] HJ 493—2009 水质采样 样品的保存和管理技术规定[S].
HJ 493—2009 Water quality sampling—technical regulation of the preservation and handling of samples [S].
- [13] HJ 168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].
HJ 168—2010 Environmental monitoring - Technical guideline on drawing and revising analytical method standards [S].
- [14] US EPA. IRIS Toxicological review of inorganic arsenic (preliminary assessment materials) [R]. Washington DC: US EPA, 2014.
- [15] TCHOUNWOU PB, PATLOLLAAK, CENTENO JA. Carcinogenic and systemmic health effects associated with arsenic exposure-a critical review [J]. Toxicol Pathol, 2003, 31(6): 575-588.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



王爱霞, 硕士研究生, 高级实验师, 主要研究方向为食品安全研究。

E-mail: xiaoai5215@126.com

付 铭, 实验师, 主要研究方向为光谱元素的测定方法研究。

E-mail: 1290369393@qq.com