

原子荧光法测定水中 As(III)和 As(V)的研究

马 越, 陈玉琢, 刘志滨, 吴 维
(天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘 要: 采用原子荧光法对饮用水中的砷进行检测和形态分析, 探讨了水浴时间、还原剂硫脲—抗坏血酸加入量、水样 pH 等对测量结果的影响。结果表明, 水浴温度为 50℃ 左右, 加入 1 g 硫脲和 1 g 抗坏血酸, 反应 10 min 即可将 100 mL 水样中 10 μg/L 的 As(V) 还原为 As(III), 还原率在 95% 以上; 水样 pH 值在 3.0~9.0 该方法均能有效屏蔽 As(V), 回收率为 92.2%~99.6%, 7 次检测的相对标准偏差为 2.4%。

关键词: 砷还原; 原子荧光法; 还原剂; 屏蔽

中图分类号: TU991 **文献标志码:** B **文章编号:** 1673-9353(2011)02-0045-03

doi:10.3969/j.issn.1673-9353.2011.02.014

Determination of As(III) and As(V) in water by atomic fluorescence spectroscopy

Ma Yue, Chen Yuzhuo, Liu Zhibin, Wu Wei

(Tianjin Waterworks Group Co., Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract The detection and morphology analysis were conducted for arsenic in drinking water by atomic fluorescence spectroscopy. The effects on detection by water bath time, dosage of reducing agent thiourea—ascorbic acid and pH were discussed. The results showed that 10 μg/L As(V) in water sample was reduced to As(III) under dosing 1 g thiourea and 1 g ascorbic acid with a reaction time of 10 min when water bath temperature was at 50℃, and the reduction rate was more than 95%. This method could effectively shield As(V) at pH of 3.0 to 9.0. The recovery rate was 92.2% to 99.6%, which the relative standard deviation for seven detections was 2.4%.

Key words arsenic reduction; atomic fluorescence spectroscopy; reducing agent; shielding

砷在自然界中多以化合物的形式存在, 以 As(III) 和 As(V) 最为常见, 其中 As(III) 的毒性更大。不同形态的砷的毒性相差甚远, 传统的砷总量测定不能反映有关毒性的确切信息, 无法满足目前环境样品分析的需要。因此, 进行砷的形态分析对于了解砷化物的生态影响及其在环境中的迁移转化规律具有重要意义。而不同的砷化合物在稳定性上存在差异, 需要选用适当的预处理技术, 以确保砷形态及其组成在样品分离和富集的过程中不发生变化^[1-3]。

氢化物发生—原子荧光光谱法结合了蒸汽进样技术与无色散原子荧光光谱测定, 具有仪器结构简单, 灵敏度高, 气相干扰少, 适合于分析多种元素等特点, 应用广泛。

1 试验原理

在弱酸性(盐酸)介质中, 水中 As(V) 不发生反应, As(III) 与硼氢化钠(NaBH₄)作用, 将 As(III) 转化为气态氢化物(AsH₃)形式, 由氩气作载气将其氢化物导入石英炉原子化器中进行原子化。以被测元素的特种空心阴极灯作为激发光源, 使被测元素

的原子发出荧光,从而得到 $As(III)$ 含量。在酸性(盐酸)介质中,用硫脲和抗坏血酸将 $As(V)$ 还原为 $As(III)$,测定总砷,然后用差减法即可得出 $As(V)$ 含量。

2 试验器材

原子荧光分光光度计 (AFS-930); 灯电流, 60 mA; 负高压: 270 V; 原子化温度: 室温 (火焰); 原子化器高度: 8 mm; 载气流量: 400 mL/min; 屏蔽气流量: 800 mL/min; 其他参数采用仪器默认值; 特种空心阴极灯 (As)。

氢氧化钠: 固体, 分析纯; 浓盐酸 ($\rho = 1.19$ kg/L); 优级纯; 盐酸溶液 (5%); 将 50 mL 浓盐酸 (优级纯) 用去离子水稀释到 1 000 mL 容量瓶中, 作为载流液。

硼氢化钠溶液 (10 g/L): 称取 1.0 g 氢氧化钠, 溶于 200 mL 去离子水中, 加入 5.0 g 硼氢化钠并溶解, 用去离子水稀释到 500 mL 摇匀 (用时现配)。

硫脲 + 抗坏血酸溶液 (100 g/L): 称取 10 g 硫脲 (分析纯), 加入到约 50 mL 去离子水中, 微热溶解, 冷却后再加入 10 g 抗坏血酸 (分析纯) 并使其溶解, 用去离子水稀释到 100 mL 摇匀 (用时现配)。

总砷标准溶液 (1 000 mg/L): 使用前测定 $As(III)$ 含量。

$As(V)$ 标准溶液 (100 mg/L): 取 10 mL 总砷标准溶液, 加入 5 mL 浓硝酸和 1 mL (1+1) 盐酸, 在电热板上加热、蒸发至干, 用纯水溶解后定容至 100 mL。采用该溶液配置试验所需 $As(V)$ 溶液, 使用前测定 $As(V)$ 含量。

3 试验结果与分析

3.1 试验条件的优化

3.1.1 水浴时间对还原效果的影响

配制一定质量浓度的 $As(V)$ 标准溶液 7 份, 加入硫脲和抗坏血酸, 在温水 (40 ~ 60 °C) 中分别放置 0 5 10 20 30 45 和 60 min, 取出冷却至室温然后检测, 结果见表 1 和图 1。

表 1 水浴时间对还原率的影响

水浴时间 /min	0	5	10	20	30	45	60
还原率 /%	56.9	94.1	95.4	96.3	97.1	96.2	96.1

在砷检测试验中, 低温条件下 (小于 20 °C) 硫脲和抗坏血酸的还原速度缓慢, 通常需要进行水浴。从图 1 可以看出, 水浴时间在 10 min 时, 反应已基

本达到平衡, 还原率为 95.4%, 因此确定水浴时间为 10 min。

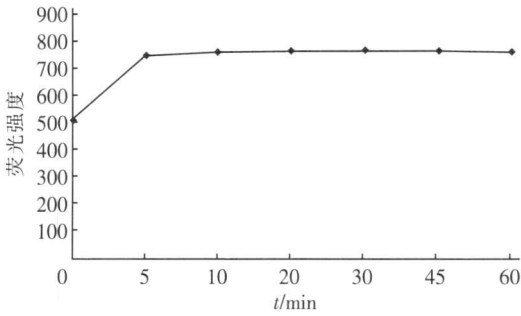


图 1 水浴时间对荧光强度的影响

Fig 1 Influence of water bath time on reaction

3.1.2 还原剂加入量对还原效果的影响

配制质量浓度为 10 μ g/L (即《生活饮用水卫生标准》限值) 的 $As(V)$ 标准溶液 7 份, 分别加入 0 2 4 6 8 10 和 12 mL 硫脲 + 抗坏血酸溶液, 水浴、冷却后检测, 结果见图 2 和表 2。

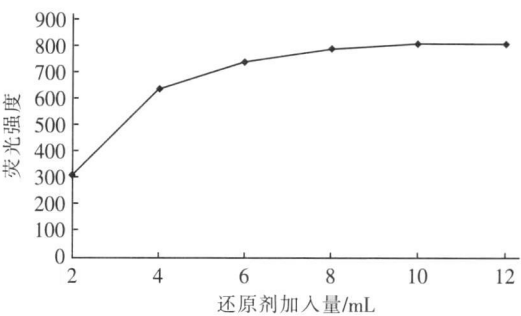


图 2 还原剂加入量对荧光强度的影响

Fig 2 Influence of dosage of reducing agent on fluorescence strength

表 2 还原剂加入量与还原率的关系

Tab 2 Dosage of reducing agent and the reduction rate

还原剂加入量 /mL	2	4	6	8	10	12
还原率 /%	39.0	77.4	89.4	94.5	97.1	97.3

试验结果表明, 当水中 $As(V)$ 不高于 10 μ g/L 时, 加入 10 mL 硫脲 + 抗坏血酸溶液即可有效将 $As(V)$ 还原为 $As(III)$ 。检测分析试验中, 总砷的测定步骤涉及到将 $As(V)$ 还原为 $As(III)$, 制作标准曲线时所用的总砷溶液以 $As(III)$ 为主, $As(V)$ 含量一般不超过 30%, 因此还原剂的加入量可适当减少。试验表明: 当水样中总砷质量浓度小于 10 μ g/L 时, 加入 5 mL 硫脲 + 抗坏血酸溶液即可。

3.1.3 样品 H₂O 对屏蔽 $As(V)$ 的影响

配制 $As(III)$ 与 $As(V)$ 的混合标准溶液 7 份, $As(III)$ 和 $As(V)$ 的质量浓度比为 2 : 8, 分别调节

溶液 pH 值为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 和 9.0 测定结果见图 3。

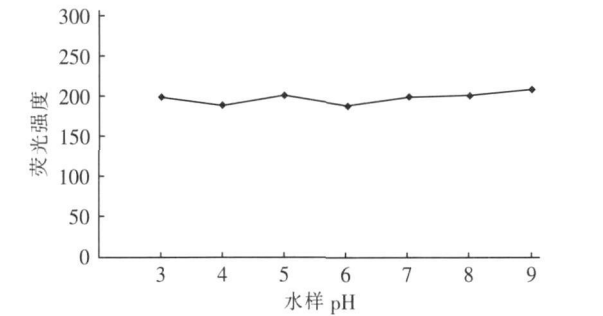


图 3 pH 对屏蔽 As(V) 的影响
Fig 3 Effect of pH on shielding As(V)

采用原子荧光法检测 As(III) 时, 如何有效屏蔽 As(V) 至关重要, 这也是数据是否准确的关键。从图 3 可以看出, 当控制 pH 值在 3~9 之间时, 水样中 As(III) 的检测结果差别不大。而当水样中盐酸含量为 5% 时, 溶液 pH 值较低 (小于 1), 部分 As(V) 在氢化反应发生器内被还原为 As(III), 因此荧光强度相对较高 (为 284.78)。

3.2 总砷标准曲线

使用总砷标准溶液配制质量浓度为 100 μg/L 的总砷标准使用液, 分别移取 1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00 mL 总砷标准使用液于 100 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 浓盐酸及 10 mL 硫脲 + 抗坏血酸, 再用水样定容至刻度并摇匀, 在 40~60 °C 下水浴 10 min 后, 上机测定, 绘制标准曲线。

3.3 精密度与回收率

取饮用水, 配制 As(III) 质量浓度为 5.0 μg/L 的标准溶液 7 份, 不加入缓冲溶液, 直接用原子荧光分光光度计检测 As(III) 含量, 计算回收率和精密度, 结果见表 3。

表 3 方法回收率

Tab 3 Recovery rate of the method

序号	1	2	3	4	5	6	7
检测值 / (μg·L ⁻¹)	4.61	4.79	4.81	4.98	4.80	4.90	4.78
回收率 / %	92.2	95.8	96.2	99.6	96.0	98.0	95.6

从表 3 可以看出, 采用该方法检测 As(III) 的回

收率在 92.2%~99.6% 之间, 相对标准标准偏差为 2.4%, 精密度较好。饮用水 pH 值一般为 6.5~8.5, 该 pH 范围已经能够将 As(V) 屏蔽, 因此可以直接进行 As(III) 的检测。

综上所述, 对未进行前处理的饮用水进行不同形态的砷检测时, 步骤如下: ① 移取水样于 50 mL 比色管中, 加入 2.5 mL 浓盐酸及 5 mL 硫脲 + 抗坏血酸, 再用水样定容至刻度并摇匀, 在 40~60 °C 下水浴 10 min 后测定, 得到总砷含量; ② 移取适量水样于样品管中, 直接用原子荧光分光光度计检测得出 As(III) 的质量浓度, 总砷含量与 As(III) 含量之差即为 As(V) 的含量。

4 结论

① 使用原子荧光法检测 As(V) 时, 加入硫脲和抗坏血酸后 5~10 min 反应则达到平衡, 冷却至室温后即可进行检测。

② 水样中 As(V) 的质量浓度不超过 10 μg/L 时, 加入 10 mL 硫脲和抗坏血酸 (100 g/L) 还原剂即可将 As(V) 全部还原为 As(III)。

③ 单独检测 As(III) 时, 保证水样的 pH 值在《生活饮用水卫生标准》范围内 (6.5~8.5) 即可有效屏蔽 As(V)。

参考文献:

[1] 张立雯, 谢演晖, 董顺玲, 等. 中药中砷及其形态分析的研究综述[J]. 中国药师, 2008, 11(5): 578-581.
[2] 何瑶, 黄清辉, 刘颖, 等. 砷形态分析方法及其样品预处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2009, 28(3): 10-13, 44.
[3] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M]. 北京: 中央民族大学出版社, 2001.
[4] 张桂香. 原子荧光光谱法测定海水中砷(III)和砷(V)[J]. 中国矿冶, 2004, 35(5): 37-40.
[5] 兰希平, 姜国君. 氢化物-原子荧光法测定水中的三价砷和五价砷[J]. 农业环境与发展, 2003, 20(6): 37-38.

E-mail: wuweijc@tom.com

收稿日期: 2011-03-14