

文章编号: 0254 - 5357(2012)05 - 0838 - 04

氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定土壤中水溶态砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)

于兆水¹, 张勤¹, 刘玲²

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000;

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 以氢气发生器为氢-氩火焰提供纯净、稳定的氢气, 原子荧光光谱法测定土壤中水溶态和可交换态 Sb(Ⅲ)和 Sb(Ⅴ)已有应用, 本研究进一步将此方法用于测定土壤样品中的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)。在 0.3 mol/L NaH₂PO₄ - Na₂HPO₄ 缓冲液中, 采用氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定土壤中水溶态 As(Ⅲ)和总砷的含量, 通过差减法计算 As(Ⅴ)的含量。实验考察了 0.02 ~ 0.4 mol/L NaH₂PO₄ - Na₂HPO₄ 对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)测定的影响, 结果表明 0.3 mol/L NaH₂PO₄ - Na₂HPO₄ 可以有效掩蔽 As(Ⅴ)。As(Ⅲ)的检出限为 2.92 ng/g, 总砷的检出限为 2.35 ng/g; As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的加标回收率分别为 96% ~ 104% 和 101% ~ 103%。本方法不再依靠化学反应产生氢气来点燃并维持氢-氩火焰, 可在发生氢化反应的任何介质中测定砷, 且不需要考虑酸度问题。方法操作简便, 准确度高, 能满足大批量样品分析要求。

关键词: 土壤; 水溶态; As(Ⅲ); As(Ⅴ); 氢化物发生 - 原子荧光光谱法; 氢气

中图分类号: S151.93; O657.31; O613.63 **文献标识码:** B

Determination of Water Soluble As(Ⅲ) and As(Ⅴ) in Soil by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

YU Zhao-shui¹, ZHANG Qin¹, LIU Ling²

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Based on the determination method of Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ) in soil, a method for the determination of water soluble As(Ⅲ) and total arsenic in soil has been established by using Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) in the media of 0.3 mol/L NaH₂PO₄-Na₂HPO₄. An amount of As(Ⅴ) was obtained by subtracting As(Ⅲ) from total arsenic. The hydrogen was provided from a hydrogen generator instead of chemical reaction to ignite a H₂-Ar flame. Therefore, arsenic in any media was measurable since the arsenic was reduced into AsH₃. Effects on the determination of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) were investigated for concentrations of NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ from 0.02 mol/L to 0.4 mol/L. The results show As(Ⅴ) can be screened by 0.3 mol/L NaH₂PO₄-Na₂HPO₄. The detection limits were 2.92 ng/g for As(Ⅲ) and 2.35 ng/g for total As. The recoveries of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) are 96% - 104% and 101% - 103%, respectively. The method was simple and highly accurate, meeting the requirements for multiple sample analysis.

Key words: soil; water soluble; As(Ⅲ); As(Ⅴ); Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry; hydrogen

收稿日期: 2011 - 10 - 12; 接受日期: 2012 - 03 - 11

基金项目: 中国地质大调查项目(1212010511218)

作者简介: 于兆水, 高级工程师, 现从事氢化物发生 - 原子荧光光谱、X 射线荧光光谱、等离子体质谱/光谱、原子吸收光谱等分析方法技术研究。E-mail: yzs2006@163.com。

测定 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的分析方法主要有氢化物发生-原子吸收光谱法^[1-2]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[3]、分光光度法^[4]等,而氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)以灵敏度高、基体干扰少、操作简便等特点而得到广泛的应用^[5-10]。以氢气发生器为氫氢火焰提供纯净、稳定的氢气,不再依靠化学反应产生氢气来点燃并维持氫氢火焰,因此可以在能发生氢化反应的任何介质中测定氢化物,而不需考虑酸度问题,于兆水等^[11]已将此方法成功应用于测定土壤中水溶态和可交换态Sb(Ⅲ)和Sb(Ⅴ)。本文进一步将此方法应用于测定土壤中的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ),在 NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液中选择性测定 As(Ⅲ),用 L-半胱氨酸将 As(Ⅴ)还原为 As(Ⅲ)后测定总砷,差减法获得 As(Ⅴ)的含量。通过氢气流量、硼氢化钾浓度、L-半胱氨酸对还原 As(Ⅴ)的效果等条件试验,考察方法的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

XGY-1011A型原子荧光光度计(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所),VEKY-AF型砷高性能空心阴极灯(北京真空电子技术研究所)。仪器的工作条件为:负高压260~280 V,主灯电流50 mA,辅助灯电流30 mA,原子化器预加热温度200℃,载气流量800 mL/min,氢气流量140 mL/min,加液量2 mL,加液时间4 s,积分时间15 s。

1.2 主要试剂

As(Ⅲ)标准储备溶液(1000 mg/L,水介质)。

As(Ⅴ)标准储备溶液(1000 mg/L,水介质)。

As(Ⅲ)标准工作溶液(25 μg/L,水介质)。

As(Ⅴ)标准工作溶液(25 μg/L,水介质)。

KBH₄溶液(8 g/L,0.04 mol/L的KOH介质)。

NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液(1 mol/L):

1 mol/L NaH₂PO₄和1 mol/L Na₂HPO₄等体积混合。

L-半胱氨酸溶液(50 g/L)。

实验所用其他试剂均为优级纯。

1.3 标准曲线的绘制

1.3.1 As(Ⅲ)标准曲线

移取 As(Ⅲ)标准工作溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 mL 于 25 mL 比色管中,加 8 mL NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液,用去离子水稀释至刻度,摇匀,配制成 0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 μg/L 的标准系列。分取 2 mL 于氢化物发生器中,待反应完成后,记录数显荧光强度值,绘制标准曲线。

1.3.2 总砷标准曲线

移取 As(Ⅴ)标准工作溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 mL 于 25 mL 比色管中,加 8 mL NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液,再加 2 mL 的 L-半胱氨酸,摇匀,于沸水浴中加热 15 min,取出冷却,用去离子水稀释至刻度,摇匀,配制成 0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 μg/L 的标准系列。分取 2 mL 于氢化物发生器中,待反应完成后,记录数显荧光强度值,绘制标准曲线。

1.4 样品分析

1.4.1 水溶态 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的提取

称取 2.0000 g 土壤样品于 25 mL 带盖离心管中,加入 20 mL 去离子水,加盖,在振荡器上室温振荡 2 h,然后在离心机上离心分离 5 min,取上层清液用于测定水溶态 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)。

1.4.2 水溶态 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的测定

量取上述 5 mL 水溶态提取液于 25 mL 比色管中,加入 8 mL NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液,用去离子水稀释至刻度,摇匀待测。

另取 5 mL 水溶态提取液于 25 mL 比色管中,加 8 mL NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液,再加 2 mL 的 L-半胱氨酸,摇匀,于沸水浴中加热 15 min,取出冷却,用去离子水稀释至刻度,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 氢气流量对 As(Ⅲ)灵敏度的影响

固定仪器其他条件,只改变氢气流量,测定 4 μg/L 的 As(Ⅲ)标准溶液,考察氢气对测定灵敏度的影响。结果表明,仅靠 KBH₄与 NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液反应不能产生足够氢气点燃氫氢火焰,当外供氢气流量低于 60 mL/min 时,也不能有效点燃氫氢火焰。由图 1 可看出,外供氢气流量在 120~160 mL/min 范围内,As 信号强度最高且基本恒定;氢气流量继续增大,信号强度逐渐减小。本实验选择 140 mL/min 氢气流量。

2.2 硼氢化钾浓度的影响

在仪器最优的工作条件下,改变 KBH₄浓度,测定 4 μg/L 砷标准溶液的荧光信号强度。由图 2 可看出,当 KBH₄浓度高于 7 g/L 后,继续增大 KBH₄浓度对砷信号强度几乎没有影响,这说明此时 KBH₄与磷酸盐缓冲液反应形成的氢气量非常少,不足以改变氫氢火焰性质;但是 KBH₄浓度过高,仪器噪声较大,空白值变高。进一步实验表明当 KBH₄浓度为 8 g/L 时,测定精密度最好,因此日常测定时选择 KBH₄浓度为 8 g/L。

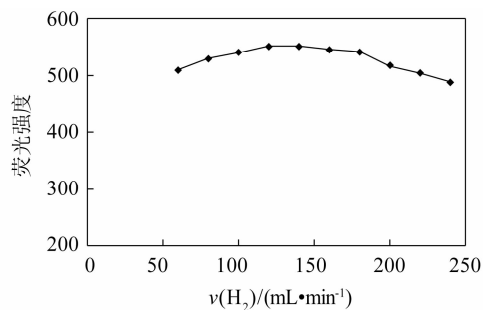


图1 氢气流量对As信号强度的影响
Fig. 1 Effect of hydrogen flow on signal intensity of As

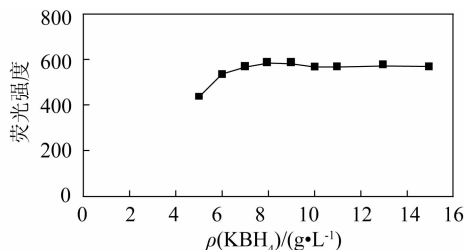


图2 KBH₄浓度对As信号强度的影响
Fig. 2 Effect of KBH₄ concentration on signal intensity of As

2.3 As(III)的选择性测定

在一定测定介质中As(V)不与KBH₄反应形成氢化物,从而可以有选择地测定As(III)。本实验测定了4 μg/L As(III)和8 μg/L As(V)分别在酒石酸、草酸、柠檬酸、柠檬酸铵、NaH₂PO₄、乙酸和NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液介质中的荧光信号强度,考察在不同介质中As(III)的测定灵敏度和对As(V)的掩蔽效果。结果表明在NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液中,As(III)具有较高的、能够满足要求的测定灵敏度,而且能够掩蔽As(V)不与KBH₄反应形成氢化物。因此本实验选择在NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液中测定As(III)。

进一步试验了NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液对4 μg/L As(III)和8 μg/L As(V)测定的影响。由图3可以看出,NaH₂PO₄-Na₂HPO₄的浓度在0.02~0.4 mol/L范围内,As(V)不能产生荧光信号,说明在NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液中,8 μg/L As(V)不与KBH₄反应形成氢化物;NaH₂PO₄-Na₂HPO₄浓度在0.28~0.4 mol/L范围内,As(III)的信号强度最高且基本恒定。本文选择在0.3 mol/L的NaH₂PO₄-Na₂HPO₄介质中进行下列试验。

在0.3 mol/L NaH₂PO₄-Na₂HPO₄介质中考察能够掩蔽As(V)的量,由图4可以看出,20 μg/L以下的As(V)信号强度与空白的背景强度一致,说明20 μg/L以下的As(V)不形成H₃As;当As(V)

质量浓度高于40 μg/L时,As(V)的信号强度随之线性增加。但是,即使As(V)质量浓度高达160 μg/L,其产生的信号强度也仅是1 μg/L As(III)信号强度的20%左右。因此在实际操作中,如果样品中As(V)含量较高,可以采取适当稀释的方法来保证As(III)的准确测定。

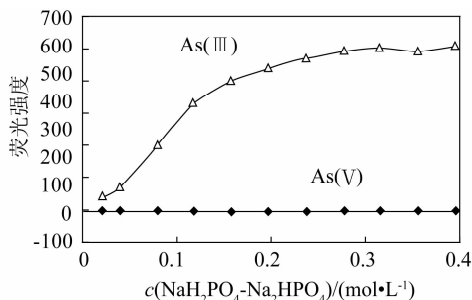


图3 NaH₂PO₄-Na₂HPO₄对As(III)和As(V)信号强度的影响
Fig. 3 Effect of NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ concentration on signal intensity of As(III) and As(V)

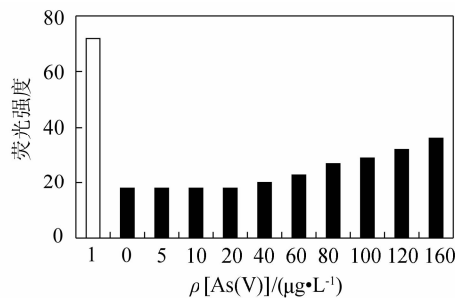


图4 在0.3 mol/L NaH₂PO₄-Na₂HPO₄介质中As(V)的荧光强度
Fig. 4 Signal intensity of different As(V) concentration in the media of 0.3 mol/L NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ solution

2.4 溶液的稳定性

在NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液介质中,考察了As(III)和As(V)稳定性。每间隔一天测定As(III)、As(V)和As(III)+As(V)混合标准溶液各5次,连续测定3 d。结果表明As(III)和As(III)+As(V)混合标准溶液的信号强度没有明显改变,也没有检测到As(V)的荧光信号,说明在所试验的时间内,As(III)和As(V)在NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液中是相对稳定的,不会互相转变。

2.5 As(V)的还原

在NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲液中,As(V)与KBH₄反应效率较低或不反应,因此测定总量As须将As(V)还原至As(III)。本文试验了L-半胱氨酸对

As(V)的还原效果,由图5可看出,在试验条件下(沸水浴加热15 min,冷却后定容摇匀,测定),L-半胱氨酸的浓度高于2 g/L即可将As(V)完全还原。本实验选择4 g/L的L-半胱氨酸还原As(V)。

在 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲液中,L-半胱氨酸不仅能有效地将As(V)还原,而且具有显著的增敏能力,实验表明在溶液中加入L-半胱氨酸能使As(Ⅲ)的信号强度提高幅度超过20%。

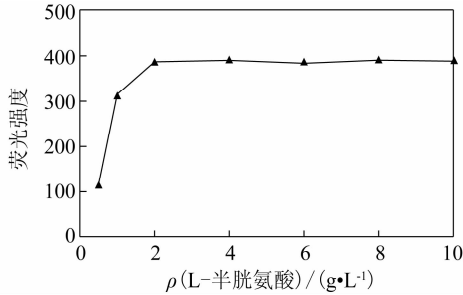


图5 L-半胱氨酸对As(V)还原的影响

Fig. 5 Effect of L-cysteine on reduction of As(V)

2.6 共存元素的影响

根据土壤水溶态干扰离子的含量范围,试验了在0.3 mol/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲液介质中测定10 $\mu\text{g/L}$ As(Ⅲ)时,100 $\mu\text{g/L}$ Cu、50 $\mu\text{g/L}$ Ni、100 $\mu\text{g/L}$ Pb、200 $\mu\text{g/L}$ Zn、100 $\mu\text{g/L}$ Co、40 $\mu\text{g/L}$ Se、100 $\mu\text{g/L}$ Sb不干扰砷的测定(相对误差 $\leq 5\%$)。

2.7 方法检出限

在最佳试验条件下,分别对12份空白溶液进行测定,以其标准偏差的3倍所对应的质量浓度,同时考虑取样量和稀释体积,得到As(Ⅲ)的检出限为2.92 ng/g,总As的检出限为2.35 ng/g。

2.8 土壤样品分析和方法回收率

选择2个土壤样品各平行称取4份进行水溶态砷试验,采用在提取液中加入As标准溶液进行回收率试验来验证方法准确度。由表1可以看出,水溶态As(Ⅲ)和As(V)测定的回收率能够满足分析要求。

3 结语

利用氢气发生器为氩氢火焰提供氢气,在0.3 mol/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲液介质中可以选择性测定As(Ⅲ),20 $\mu\text{g/L}$ 以下的As(V)不干扰As(Ⅲ)的测定,大大提高了测定As(Ⅲ)的准确度。当As(V)的含量较高时,可以采取稀释的方法降低As(V)在试液中的含量,来保证As(Ⅲ)的准确测定。建立的方法操作简便,精密度好,准确度高,分析速度快,已应用于大批量土壤样品水溶态砷的价态分析。

表1 土壤水溶态As(Ⅲ)和As(V)分析结果和加标回收率

Table 1 Analytical results of water soluble As(Ⅲ) and As(V) in soil and recovery tests of the method

样品编号	As价态	$w(\text{As}) / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			回收率 R/%
		测定值	加标量	加标后测定值	
样品1	As(Ⅲ)	0.010	0.010	0.0204	104
	As(V)	0.226	0.200	0.428	101
	总As	0.236	-	-	-
样品2	As(Ⅲ)	0.014	0.100	0.110	96
	As(V)	0.263	0.200	0.469	103
	总As	0.277	-	-	-

4 参考文献

- [1] Molenat N, Astruc A, Holeman M, Maury G, Pinel R. Arsenic speciation by hydride generation-quartz furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Analysis*, 1999, 27: 795-803.
- [2] Niedzielski P, Siepak M, Siepak J, Przybylek J. Determination of different forms of arsenic, antimony and selenium in water samples using hydride generation [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2002, 11(3): 219-224.
- [3] Hirata S, Toshimitsu H, Aihara M. Determination of arsenic species in marine samples by HPLC-ICP-MS [J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22: 39-43.
- [4] 程迪,于洁.基于POS的神经网络在分光光度法同时测定As(Ⅲ)和As(V)中的应用[J].新乡学院学报:自然科学版,2009,26(2):57-59.
- [5] 杨莉丽,李娜,张德强.氢化物发生-双道原子荧光光谱法同时测定中药中不同形态的砷和锑[J].光谱学与光谱分析,2007,27(4):810-812.
- [6] 杨莉丽,高荣荣,张德强.树脂分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定中草药中不同形态的砷[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4):491-494.
- [7] 索有瑞,黄雅丽.氢化物原子荧光光谱法测定水中痕量砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)[J].环境化学,1990,9(1):54-58.
- [8] 顾徽,杨惠芬.氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定食品中不同价态的无机砷[J].卫生研究,1999,28(6):372-374.
- [9] 刘汉东,史建波,池泉,汤志勇,金泽祥,熊采华.流动注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中有效态As(Ⅲ)和As(V)[J].光谱学与光谱分析,2002,22(5):862-864.
- [10] 侯静,弓振斌,郭旭明,黄本立.流动注射-氢化物发生-非色散原子荧光光谱法直接测定海水中的砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)的研究[J].分析试验室,2000,19(6):13-16.
- [11] 于兆水,张勤.氢化物发生-原子荧光光谱法直接测定土壤水溶态和可交换态Sb(Ⅲ)和Sb(V)[J].岩矿测试,2010,29(1):34-38.