

文章编号: 0254-5357(2007)05-0372-05

微波辅助提取-氢化物发生原子荧光光谱法 测定土壤中无机砷

马名扬¹, 张丽佳², 张朝阳¹, 毕鸿亮¹, 李幼菊¹, 卢普相¹

(1. 广东省生态环境与土壤研究所分析测试中心, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:建立了微波辅助提取-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中无机砷的分析方法。用正交试验设计结合单因素试验优化了样品粒度、提取温度、提取时间、固液比等微波提取条件,研究了共存离子对无机砷测定的干扰情况。方法的线性范围为0.25~40.0 μg/g,无机砷的检出限为0.05 μg/g,样品加标回收率为92.9%~105.0%。方法的精密密度(RSD, n=11)为0.3%。与水浴提取法相比,微波辅助提取法具有快速、高效的优势。方法已用于分析3个不同产地有代表性土壤中无机砷含量。

关键词:无机砷;微波辅助提取;氢化物发生-原子荧光光谱法;土壤

中图分类号:O657.31;O613.63

文献标识码:A

Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Inorganic Arsenic in Soil Samples with Microwave-assisted Extraction

MA Ming-yang¹, ZHANG Li-jia², ZHANG Chao-yang¹,
BI Hong-liang¹, LI You-ju¹, LU Pu-xiang¹

(1. Testing Center, Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangzhou 510650, China; 2. College of Resource and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: A method has been established for the determination of inorganic arsenic in soils by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry combined with microwave-assisted extraction. The microwave-assisted extraction operating conditions were optimized by the orthogonal test design combined with the mono-factor test. The interference from coexisting ions on inorganic arsenic determination was eliminated using ascorbic acid-thiourea-citric acid. The linear range of the calibration curve for inorganic arsenic is 0.25~40 μg/g. The detection limit is 0.05 μg/g for inorganic arsenic. The recovery of inorganic arsenic in soil samples was 92.9%~105.0% with precision of 0.3% RSD (n=11). Compared with the results obtained from the water bath extraction method, the microwave-assisted extraction method was time-saving and more efficient. The method has been successfully applied to the extraction and determination of inorganic arsenic in soil samples from different regions.

Key words: inorganic arsenic; microwave-assisted extraction; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; soil

收稿日期:2006-11-29;修订日期:2007-02-08

基金项目:广东省科学院优秀青年人才扶持基金项目资助(050405)

作者简介:马名扬(1976-),男,广东梅州市人,工程师,主要从事光谱分析及相关研究。E-mail:myma@soil.gd.cn.

砷污染是全球十分严重的环境与健康问题之一^[1]。矿山开发、污水灌溉、农药使用等均可造成土壤砷污染^[2],带入土壤中的砷包括无机态砷[As(Ⅲ)和As(Ⅴ)]和有机态砷(主要是一甲基砷酸和二甲基砷酸),其中无机态砷的毒性远大于有机态砷^[3]。土壤中砷的形态是土壤砷污染的诊断依据,因此,对土壤中砷的形态进行分析是非常必要的。

常用的砷形态分析方法有树脂快速静态分离-石墨炉原子吸收光谱法^[4]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术^[5]、高效液相色谱-原子荧光光谱法联用技术^[6]、流动注射-氢化物发生原子吸收光谱法^[7]等。利用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)^[8]测定不同形态的砷,与其他分析方法相比,具有较高的灵敏度、较好的选择性、较小的干扰和较快的分析速度等优点,而且操作费用较低。

本文利用先进的MARS-5微波制样系统,选用9 mol/L HCl,在比较温和的状态下,有效地将无机砷从土壤中提取出来并保持其最初的形态,同时联合HG-AFS分析技术,建立了微波辅助提取(Microwave-assisted Extraction, MAE)-HG-AFS测定土壤中无机砷的分析方法,用正交试验设计结合单因素试验优化了微波辅助提取条件。实验证明,这一方法对环境土壤样品具有一定的实际应用价值。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-820型双道原子荧光光度计(北京吉大小天鹅仪器公司,微机化系统),砷编码特种空心阴极灯,MARS-5微波制样系统(美国CEM公司)。

经优化后的砷仪器工作条件为:负高压260 V,灯电流50 mA,原子化器温度200℃,原子化器高度8 mm,载气流量400 mL/min,屏蔽气流量800 mL/min。测定方式为标准工作曲线法,积分方式为峰面积。 KBH_4 溶液浓度为20 g/L,酸度为0.6 mol/L HCl。

1.2 主要试剂

砷标准储备液1000 mg/L(国家标准物质研究中心提供);一甲基砷酸(美国ChemService公司提供,质量分数98%)。

预还原抗干扰剂:称取20.0 g柠檬酸溶于100 mL 50 g/L 硫脲和50 g/L 抗坏血酸混合液(体积比为1:1)中。

20 g/L KBH_4 溶液:将 KBH_4 溶于5 g/L KOH水

溶液中,用时现配 HCl、 HNO_3 、 H_2O_2 。

上述试剂均为优级纯或分析纯,全部溶液均用Millipore 纯水机制备的超纯水配制。

1.3 样品的制备

将土壤自然风干,粉碎、过筛后得到0.833 mm(20目)、0.246 mm(60目)、0.147 mm(100目)不同粒度的样品,备用。

1.4 实验方法

1.4.1 土壤总砷含量的测定

准确称取粒度为0.147 mm(100目)的样品0.2000 g(精确至0.0001 g),置于微波消解罐中,加入5 mL HNO_3 和1 mL H_2O_2 ,轻轻摇动后,放入MARS-5微波制样系统。

微波消解程序:①微波功率1200 W,5 min升温至120℃,控温120℃消解3 min;②微波功率1200 W,5 min升温至185℃,控温185℃消解5 min;③消解完冷却至室温后取出,转移至三角瓶中,置于约160℃的电热板上加热驱酸,剩下约2 mL消解液时取出;④冷却至室温后,转移过滤,加入10 mL预还原抗干扰剂,用超纯水定容至50 mL,放置30 min后测定总砷,同时做试剂空白试验。

1.4.2 土壤无机砷含量的测定

(1) 微波辅助提取

准确称取粒度为0.147 mm(100目)的样品0.2000 g(精确至0.0001 g),置于微波提取罐中,加入9 mol/L HCl 8 mL进行微波提取。

微波提取程序:微波功率1200 W,5 min升温至90℃,控温90℃提取15 min。提取液经过滤后,加入10 mL预还原抗干扰剂,用超纯水定容至50 mL,摇匀,放置30 min后进行无机砷分析,同时做试剂空白试验。

(2) 水浴提取

准确称取粒度为0.147 mm(100目)的样品0.2000 g(精确至0.0001 g),置于50 mL具塞比色管中,加入9 mol/L HCl 8 mL,将比色管放入水浴箱内摆放好,在90℃下进行水浴提取土壤无机砷15 min。提取液经过滤后,加入10 mL预还原抗干扰剂,用超纯水定容至50 mL,摇匀,放置30 min后进行无机砷分析,同时做试剂空白试验。

2 结果与讨论

2.1 提取剂的选择

土壤无机砷的溶剂提取属于固-液提取过程。

为了有效地将无机砷从土壤试样中提取出来,而又保持其在提取液中的存在状态完全同于原始试样,提取剂的正确选择至关重要。对溶剂的选择应考虑几个方面^[7-8] ① 溶剂应有一定的极性;② 该溶剂对分离成分有较强的溶解能力;③ 溶剂对提取成分的后续测定干扰较少。本文拟采用 HCl、H₃PO₄、草酸铵和水作为提取剂提取土壤中无机砷,比较这 4 种提取剂不同浓度条件下的提取效率。

实验结果表明,水提取剂可能由于提取液胶体等的影响,提取量精度很差;草酸铵对土壤无机砷的提取率相对较小,HCl 和 H₃PO₄的提取效率相当,但 H₃PO₄在较高浓度时其氧化性随之增强,导致空白值也随之增大。综合考虑,本文选择 9 mol/L HCl 作为提取剂。

2.2 微波辅助提取条件的优化

2.2.1 微波提取条件的正交试验优化

采用正交试验设计四因素三水平 L₉(3⁴)方法,对土壤粒度、提取温度、提取时间和固液比等微波辅助提取条件进行了优化,试验设计见表 1。

表 1 微波辅助提取 L₉(3⁴)正交实验设计
Table 1 The L₉(3⁴) orthogonal test design for MAE

因素水平	固液比 A	提取时间 B t/min	提取温度 C θ/°C	土壤粒度 D/mm
1	1:80	30	100	0.147(100目)
2	1:40	20	80	0.246(60目)
3	1:20	10	60	0.833(20目)

根据土壤中无机砷的提取率进行直观分析和极差分析,其正交优化提取条件分别是 A₃B₂C₁D₁、A₂B₃C₂D₁和 A₃B₁C₂D₁,其中提取温度是最显著的影响因素。由于是多目标的正交试验,影响因素较多,在实验次数较少情况下正交试验往往不能得到最优条件,因此在此基础上进行了单因素试验,进一步考察无机砷在上述因素不同水平下的微波提取行为。

2.2.2 提取温度和提取时间的影响

根据正交试验结果,提取温度是影响较大的因素,但提取温度与提取时间密切相关。本文进一步研究了在 80℃、90℃和 100℃下不同提取时间对无机砷提取率的影响,结果见图 1。

由图 1 可知,当提取时间一定时,无机砷的提取率随着温度升高而提高,且温度越高,所需的提取时间越短。当温度一定时,随着提取时间增加,提取率迅速达到最大;但当超过一定提取时间后,提取率

达到最大值,在 15 min 后形成了一个最大值平台。本文选择提取温度 90℃,提取时间 15 min。

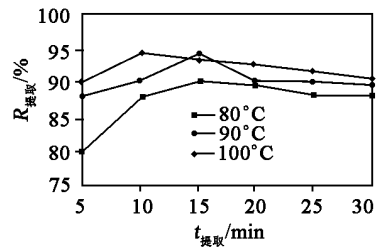


图 1 提取温度和提取时间的影响

Fig. 1 Effects of extraction temperature and time on the extraction efficiency

2.2.3 土壤粒度和固液比的影响

试验了样品的粒度、固液比对土壤中无机砷提取率的影响。结果表明,无机砷的提取率随着粒度的减小而增大,当土壤粒度为 0.147 mm(100 目)时,提取浓度逐渐达到恒定。实验选择样品粒度 0.147 mm。

固液比在 1:20~1:80,提取率高。增加溶剂用量有利于传质和提高溶解度,但用量太多微波能与质量比会减小,也会影响提取效果。实验选择固液比为 1:40。

2.3 方法的线性范围、检出限和精密度

使用砷标准储备液,用 2 mol/L HCl 逐级稀释至 0.5 mg/L 的标准工作液,配制一系列砷的标准溶液,测定其荧光强度(I_f),校准曲线的线性范围为 0.25~40 μg/g,相关系数为 0.9998。在最佳条件下,方法的检出限为 0.05 μg/g。对 80 μg/L 标准溶液测定 11 次,相对标准偏差(RSD)为 0.3%。

2.4 干扰试验

据文献[11-12]报道,碱金属、碱土金属和稀有元素不干扰砷的测定,而过渡金属、贵金属及能形成氢化物的元素对砷都有不同程度的干扰。故选择了 Cu、Pb、Zn、Hg、Se 等元素,对无机砷的测定进行干扰试验。在砷浓度为 80 μg/L 时,测定值的相对偏差在 10% 以内的最大共存离子的相对倍数结果见表 2。表 2 结果表明,一般土壤样品中所含共存元素的量对无机砷的测定基本无干扰;反应中所加入的预还原剂抗干扰剂既可作为预还原剂,又可作为掩蔽剂掩蔽一些离子的干扰。

选用一甲基砷酸作有机砷代表,在国家一级标准物质 GBW 07427(碱性土)和 GBW 07430(酸性

土)样品中加入一定量(98 μg/L)的有机砷溶液,进行无机砷微波辅助提取试验。表 3 结果表明,样品中无机砷浓度基本没有增加,说明在无机砷提取过程中无有机砷进入。

表 2 共存离子的干扰试验

Table 2 Interference test of the coexistent ions

干扰离子	相对倍数	相对偏差 RE/%	干扰离子	相对倍数	相对偏差 RE/%
Cu ²⁺	100	+1.5	Fe ³⁺	100	+4.8
Pb ²⁺	10	+1.3	Hg ²⁺	10	+3.1
Zn ²⁺	100	-1.4	Se ⁴⁺	10	-5.0
Cd ²⁺	100	-2.0	Sb ³⁺	10	+1.5
Ni ²⁺	100	+5.6	Sn ²⁺	10	+4.1

表 3 加入有机砷土样的无机砷萃取试验^①

Table 3 Effect of adding organic arsenic on extraction efficiency of inorganic arsenic in soil samples

样品编号	有机砷	ρ (无机砷)(μg·L ⁻¹)
GBW 07427 (碱性土)	未加	40.9
	加	40.5
GBW 07430 (酸性土)	未加	69.2
	加	69.1

① ρ 为测定平均值,测定次数 $n=7$ 。

2.5 加标回收试验

按样品分析方法,对 GBW 07427(碱性土)和 GBW 07430(酸性土)样品分别加入不同浓度的砷标准溶液,进行无机砷的加标回收试验。表 4 结果表明,回收率为 92.9%~105.0%,说明本法可以满足土壤中无机砷的测定。

表 4 无机砷的回收率试验^①

Table 4 Recovery test of the method

样品编号	ρ (无机砷)(μg·L ⁻¹)						回收率 R/%	
	分次测定值		\bar{x}	加入量	测定值			
GBW 07427 (碱性土)	40.8	41.1	41.0	40.7	40.9	20.0	61.5	103.0
	40.9	41.0	40.8			40.0	79.5	96.5
						80.0	119.3	98.0
GBW 07430 (酸性土)	69.1	68.8	69.3	69.1	69.2	20.0	90.2	105.0
	69.4	69.2	69.5			40.0	107.5	95.8
						80.0	143.5	92.9

① 回收率 $R = \frac{\text{测定值} - \bar{x}}{\text{加入量}} \times 100$ 其中 \bar{x} 为样品含量分次测定的平均值。

2.6 微波辅助提取法与水浴提取法的比较

在相同的提取条件下,采用水浴提取法与微波辅助提取法考察了样品 GBW 07427(碱性土)和

GBW 07430(酸性土)中无机砷的提取率。图 2 结果表明,土壤无机砷的提取率水浴提取法约为微波辅助提取法的 1/5,水浴提取法要达到相当的提取率则要 180 min 以上。与水浴提取法相比,在密闭微波系统中进行提取,溶剂和土壤中的目标物在微波作用下迅速“体加热”,因而溶剂传热效率以及提取的重复性更高。可见,采用微波辅助提取法提取土壤中无机砷,快速、高效。

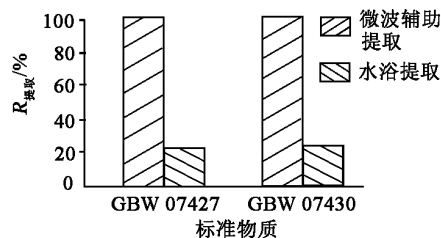


图 2 微波辅助提取法与水浴提取法的比较

Fig. 2 Comparison of the extraction efficiency for inorganic arsenic in soils with MAE and water bath extraction methods

3 实际样品分析

按实验方法,在最佳实验条件下对广州花都、惠州惠阳、佛山南海等 3 个城市有代表性的菜地土壤、水稻土壤进行无机砷分析。由表 5 结果可知,菜地土壤中无机砷占总砷含量的比率为 84.6%~95.1%;水稻土壤中无机砷占总砷含量的比率为 87.2%~93.5%。

表 5 实际样品分析结果

Table 5 Analytical results of practical samples

测定项目	南海		惠阳		花都	
	菜地土	耕地土	菜地土	耕地土	菜地土	耕地土
pH	4.98	5.95	7.62	6.17	7.08	6.61
总砷含量 $w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	19.0	9.50	28.0	32.0	7.20	17.0
无机砷含量 $w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	16.8	8.63	23.7	27.9	6.85	15.9
无机砷的 比例/%	88.4	90.8	84.6	87.2	95.1	93.5

4 参考文献

- [1] Chakraborti D, Rahman M M, Paul K, et al. Arsenic Calamity in the Indian Subcontinent—What Lessons Have been Learned? [J]. *Talanta* 2002, 58 3-22.
- [2] Chatterjee A, Das D, Mandal B K, et al. Arsenic in

- Ground Water in Six Districts of West Bengal, India : The Biggest Arsenic Calamity in the World. Part I . Arsenic Species in Drinking Water and Urine of the Affected People[J]. *Analyst* ,1995 ,120 :643 - 650.
- [3] Masscheleyn P H , Delaune R D , Patrick W H. Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil[J]. *Environmental Science & Technology* ,1991 25 :1414 - 1419.
- [4] 刘志红 杨秀环 张展霞. 树脂快速静态分离 - 石墨炉原子吸收光谱法测定砷的形态化合物[J]. *分析化学* ,1994 22(5) :468 - 471.
- [5] Bai Jing , Lu Xiufen , Le X Chris , et al. Speciation Analysis of Arsenic in Food Samples with High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography* 2003 21 :545 - 548.
- [6] 张雨 苑春刚 高尔乐 等. 高效液相色谱 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱在线联用系统分析中成药中砷化合物形态[J]. *分析实验室* 2006 25(2) :22 - 25.
- [7] Pablo Carrero , Auristela Malavé , José Luis Burguera , et al. Determination of Various Arsenic Species by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry : Investigation of the Effects of the Acid Concentration of Different Reaction Media on the Generation of Arsenic[J]. *Anal Chim Acta* 2001 438 :195 - 204.
- [8] 李刚 刘玉华. 新化学蒸气发生体系原子荧光光谱法测定粮食样品中痕量镉[J]. *岩矿测试* ,2006 25(1) :27 - 30 34.
- [9] Vazquez M J , Carro A M. Optimization of Methylmercury Microwave Assisted Extraction from Aquatic Sediments [J]. *Anal Chem* ,1997 69 :221 - 225.
- [10] Hoogerbrugge R , Molins C , Baumann R C. Effects of Parameters on Microwave Assisted Extraction of Triazines from Soil : Evaluation of and Optimization Trajectory[J]. *Anal Chim Acta* ,1997 348 :247 - 253.
- [11] 张佩瑜. 氢化物 - 原子吸收光谱法测定地球化学样品中的砷、锑、铋[J]. *光谱学与光谱分析* ,1989 9(1) :61 - 64 76.
- [12] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术[M]. 北京 : 中国科学技术出版社 ,1992 :119 - 121.

欢迎订阅 欢迎投稿

《质谱学报》2008年征订启事

国内统一刊号 : CN 11 - 2979/TH
邮发代号 : 82 - 349

国际标准刊号 : ISSN 1004 - 2997
国外发行代号 : Q1717

《质谱学报》(双月刊)是经国家科委批准,中国质谱学会、中科院北京科学仪器研制中心主办,中国原子能科学研究院承办的学术期刊,中国科学院《核心期刊》之一。本刊的宗旨是刊登物理、化学、生物化学、材料化学、核科学、地球科学、生命科学等基础学科中质谱法的新理论、新方法、新技术及其在各领域的应用研究成果,介绍质谱学及其相关技术在上述前沿课题研究中的最新进展,反映质谱技术广泛应用于农业、石油、地质、药物、化工、临床医学、生物工程、原子能、同位素分析、环境监测、食品质控、材料分析、公安司法、军事部门等国民经济多领域的研究成果。本刊栏目设置有“研究报告”、“研究简报”、“综述”、“讲座”、“技术交流”、“实用信息”等。读者主要对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大中专院校师生。

本刊先后被美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》、《中国科学引文数据库》、《中国科技论文数据库》、《中国生物学文摘》和《中国生物学文献数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》、《中国期刊全文数据库(CJFD)》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中文科技期刊数据库》、《中国无机分析化学文摘》、《方正Apabi电子期刊》等收录,并已入网“万方数据——数字化期刊群”。本刊介绍网址 <http://www.jcmss.com.cn>。

本刊国内外公开发售。大16开,单价:10.00元/册,全年60元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

银行汇款 账号:02000266090088002-52

开户行:工商银行北京房山支行二六六分理处

户名:中国原子能科学研究院

邮局汇款:北京275信箱65分箱《质谱学报》编辑部(邮编102413)。汇款时请写明汇款用途:订阅《质谱学报》杂志。

联系电话:010-69357734; E-mail: jcmss401@163.com

网址: <http://www.jcmss.com.cn>