

# 石墨炉原子吸收光谱法测定生活饮用水中砷的方法优化

周 珊

(宁德市疾病预防控制中心,福建 宁德 352100)

**摘要** 建立了石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法测定生活饮用水中砷的方法。升压放电空心阴极灯的使用,降低了基线噪声水平和检出限。对温度程序、化学基体改进剂和热稳定剂进行了优化并用于GFAAS测定砷,无需进行初步处理。研究结果显示,线性方程为 $y=0.00562x+0.00004$ ,相关系数 $R$ 为0.9983,样品体积为16 μL时的检出限为0.26 μg/L。加标回收率为98.1%~99.2%,相对标准偏差<5%。取实际饮用水样验证了其适用性。

**关键词** 石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法;饮用水;砷;

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)03-0013-04

## Optimized Method for the Determination of Arsenic in Drinking Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ZHOU Shan

(Ningde Center for Disease Control and Prevention, Ningde, Fujian 352100 China)

**Abstract** A method for the determination of arsenic in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was established. The use of high boost discharge hollow cathode lamp reduced the baseline noise level and detection limit. Temperature program, chemical matrix modifier and heat stabilizer were optimized and applied for the determination of arsenic by GFAAS without preliminary treatment. The results showed that the linear equation was  $y=0.00562x+0.00004$ , with  $R$  0.9983. LOD was 0.26 μg/L when the sample volume is 16 μg/L. The applicability of the method was verified by the actual drinking water samples. The recoveries ranged from 98.1% to 99.2%, and RSD was less than 5%.

**Keywords** graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); drinking water; arsenic

## 引言

砷是一种普遍存在的具有类金属性质的元素。

其化学性质复杂,在自然界中广泛分布于矿物和有机砷化合物中<sup>[1]</sup>。在自然水体中,砷主要以无机形式存在,As(III)和As(V);在我国城市地表水和饮

收稿日期:2018-12-18 修回日期:2019-03-01

作者简介:周珊,女,工程师,主要从事环境监测与理化检验研究。E-mail:zhoushan8269@163.com

本文引用格式:周珊. 石墨炉原子吸收光谱法测定生活饮用水中砷的方法优化[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):13-16.

ZHOU Shan. Optimized Method for the Determination of Arsenic in Drinking Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):13-16.

用水保护区,及地下水极易被砷污染。此类污染来自于土壤(金属砷酸盐)或人类生产生活(采矿、农业、林业、饲料添加剂、玻璃和陶瓷工业等)<sup>[2-5]</sup>。砷是A类致癌物,接触和饮用被砷污染的饮用水会导致皮肤、肺和膀胱癌。我国《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)I~III类功能区中砷标准限值0.05 mg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)砷的限值为0.01 mg/L。因此需要开发高效且易于处理的分析方法来测量低浓度的总砷。

用于微量元素测定较广泛的是电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),尤其是ICP-MS。ICP-MS能够以非常低的检出限(检出限<1 μg/L)实现可靠的砷测定<sup>[6]</sup>。然而,这种方法的缺点是难以分析高盐浓度的样品,这可能是由于自然发生或添加盐酸用于样品保存。同时ICP-MS价格较高,限制其广泛应用。氢化物发生-原子吸收光谱(HG-AAS)法常用于食品中砷痕量水平的测定<sup>[7]</sup>。然而,原子化信号仍然依赖于氧化态和所使用的氢化物体系。目前,石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法是测定水、土壤微量元素最可靠和最强大的分析技术之一<sup>[8]</sup>,它以较短的分析时间、较低的成本提供了良好的灵敏度。然而,基于GFAAS的砷测定方法需要预浓缩分离,以便达到低于1 μg/L的检出限,这些前处理方法既昂贵又耗时。优化测定条件,单独使用GFAAS实现样品溶液中砷浓度的测定。为此目的,理想的化学修饰剂不仅可以减少背景信号和干扰效应,还可以提高分析物的灵敏度,使用化学基质改性剂减少干扰并使分析物稳定到更高的温度,更好的信背比。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和材料

HITACHI Z-2000型石墨炉原子吸收光谱仪(日本日立公司),配有石墨炉原子化装置与塞曼背景校正系统。

砷单元素标准溶液(100 μg/mL):购自北京有色金属研究总院,编号GNM-SAS-002-2013。

硝酸镍、硝酸钯、硝酸镁、硝酸、碘化钾、氢氧化钠均为优级纯,均购自国药集团化学试剂有限公司。

聚偏氟乙烯(PVDF)滤膜:孔径为0.45 μm,上海君翼仪器设备有限公司;

实验用水为超纯水:Milli-Q Academic超纯水仪,美国密理博公司。

### 1.2 样品前处理及仪器参数

所有玻璃器皿和聚乙烯瓶均用HNO<sub>3</sub>(10%)浸

泡清洗,并用去离子水冲洗3次。

用GFAAS法测定砷的化学基体改进剂是Ni、Pd和Pd-Mg混合物。镍改性剂为1 000 mg/L的Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液。钯改性剂为2 000 mg/L的Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液。最后,通过将900 μL Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2 000 mg/L)和100 μL Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(10 000 mg/L)混合制备Pd-Mg溶液。用作热稳定剂添加剂的试剂分别为KI、NaOH和HNO<sub>3</sub>。

水样来源为宁德市蕉城区洋中镇农村饮用水,市区某小区生活饮用水。水样采集后立即用盐酸(0.1%)酸化,保持pH<2,送回实验室后,用0.45 μm孔径的PVDF膜过滤去除悬浮固体,待测。

选择193.7 nm为As的检测波长,狭缝宽度为0.5 nm。注入量为21 μL,包括5 μL化学基质改性剂。每个样品重复测定3次,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱条件优化

使用普通As空心阴极灯(a)与高强度增强As空心阴极灯(b)对空白水样As加标测定的原子化响应信号如图1所示。从图1可以看出,高强度增加空心阴极灯灵敏度提高了40%(含有5 μg/L As(V)的样品最大吸光度在普通空心阴极灯下为0.084,在增强型下为0.111)。与用通常的空心阴极灯得到的结果相比,用高强度增强阴极灯,校准曲线的斜率增加了30%。降低了基线噪声,与常规灯相比,峰面积/噪声比增加了2.5倍,检出限因此得到改善。在灯电流10 mA,测定波长193.7 nm和狭缝宽度0.5 nm的情况下获得最佳的检出限。

### 2.2 石墨炉温度程序和分析条件优化

对GFAAS条件进行了优化,考察灰化、原子化的时间和温度,化学基体改性剂、热稳定剂的选择和用量,减少了干扰效应并提高As的灵敏度。

将16 μL As标准溶液(10 μg/L)分别和5 μL Ni、Pd、Pd-Mg混合物化学基质改性剂在100 °C注入预热管中,进样速度为7 μL/s,进样量为2 μL。化学基质改进剂比选结果显示,Pd-Mg混合物作为化学基质改性剂效果较好,选定温度为1 178 °C(灰化)和2 395 °C(原子化)可获得最佳分析条件。因此,对于常规分析,选择的灰化和原子化温度分别为1 200 和 2 400 °C(表1)。对Pd-Mg化学基质改性剂配比进行研究,结果显示,最佳混合比为1:5(w/w),其中Pd和Mg的浓度分别为2和10 g/L。

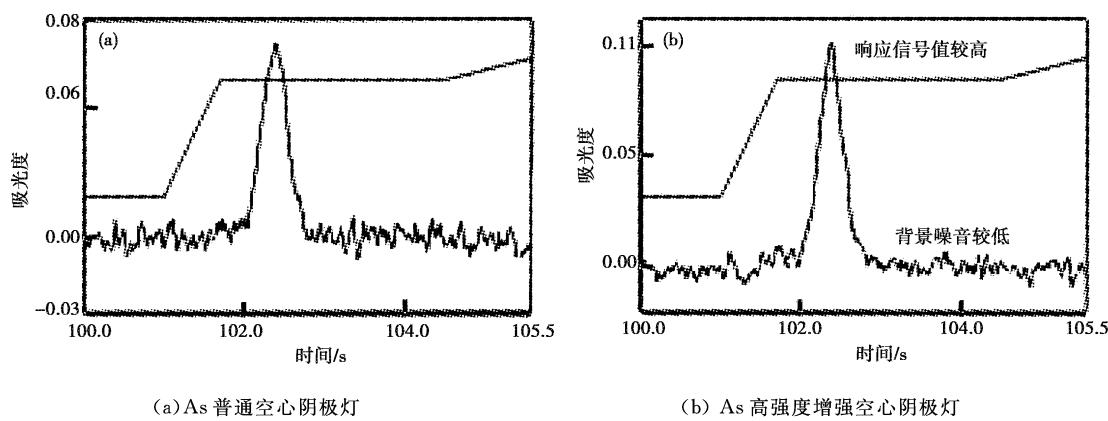


图 1 As 空心阴极灯与高强度增强 As 空心阴极灯响应信号比较

Figure 1 Comparison of response signals between As hollow cathode lamp and high intensity enhanced As hollow cathode lamp.

表 1 石墨炉原子吸收光谱法测定水中 As 升温条件优化

Table 1 Optimizing of As temperature increasing conditions

for GFAA spectrometry in water

升温步骤	温度/℃	停留时间/s	保持时间/s	氩气流速/(L·min⁻¹)
干燥 1	140	5	30	3.0
干燥 2	180	5	35	3.0
灰化 1	1 200	10	20	3.0
灰化 2	1 200	1	-	-
原子化	2 400	0.8	2.7	-
清扫	2 600	1	1	3.0

在优化的石墨炉升温程序中,用了 140 ℃ 和 180 ℃ 的两个干燥步骤,以实现液体校准物无溅射的正确干燥<sup>[9]</sup>。原子化过程后,提高温度至 2 600 ℃ 下进行清洗步骤,清除残留 As,防止记忆效应<sup>[10]</sup>。在 0.1%~3% (V/V) 的浓度范围内测定了 3 种热稳定剂溶液 KI、NaOH 和 HNO<sub>3</sub>。用 NaOH 得到的背景信号没有变化,而用 KI 和 HNO<sub>3</sub> 的背景信号出现下降。使用 KI 溶液时,由于 KI 受热分解,观察到毛细管出现黄色碘单质。因此,选用 HNO<sub>3</sub> 作为热稳定剂,HNO<sub>3</sub>(1%) 的 As 溶液可获得较好的信噪比。

### 2.3 标准工作曲线与检出限

As 标准溶液(100 mg/L)逐级稀释成 100 μg/L 的标准工作溶液,按照浓度从低到高的顺序依次测定 As 标准工作溶液的吸光度。以溶液的质量浓度为自变量、吸光度为应变量进行线性回归,得 As 的线性方程为  $y=0.00562x+0.00004$ ,相关系数  $R$  为 0.998 3,As 的线性范围分别为 0.5~10.0 μg/L, RSD

为 3.6%。结果表明,As 线性关系较好,满足定性定量分析的要求。

取 0.25 mg/L 的 As 标准溶液连续测定 20 次,计算测定值的标准偏差  $\sigma$ ,以  $3\sigma$  作为方法检出限,得铅的检出限为 0.26 μg/L,测定下限为 2.6 μg/L。

### 2.4 精密度实验

取 As 标准溶液适量,在线性范围内配制高、中、低 3 个不同浓度的标准溶液,As 实验溶液的质量浓度分别为 0.10、4.50、8.00 μg/L,每种浓度的溶液分别测定 6 次,计算测定值的相对标准偏差,测定结果分别见表 2。由表 2 可知,线性范围内低、中、高 3 种浓度 As 溶液测定值的相对标准偏差分别为 0.24%~2.8%,均小于 3%,表明本法测定 As 的精密度较高。

### 2.5 准确度实验

市区某小区生活饮用水,测定样品本底 As 含量,然后分别加入 1.0 mL As 标准溶液(100 μg/L),于 50 mL 具塞比色管中定容至刻度,摇匀。计算 As 的加标回收率,结果见表 3。由表 3 可知,As 的加标回收率分别为 98.1%~99.2%,表明本法测定结果准确。

### 2.6 实际样品测定

应用 GFAAS 方法测定农村饮用水与城市某小区供水管网的生活饮用水样品中的砷。结果显示,部分农村饮用水中检出 As,但均没有超过饮用水国家卫生控制标准,市区生活饮用水中 As 均未检出。结合表 4 与表 3,表明该方法适用于水中砷的测定。

表 2 As 精密度实验结果

Table 2 As precision test results ( $n=6$ )

元素	质量浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测定值/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )						平均值/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD/%
As	0.10	0.0972	0.0912	0.0969	0.0954	0.0966	0.0991	0.0960	2.8
	4.50	4.501	4.470	4.486	4.506	4.497	4.487	4.487	0.47
	8.00	7.992	7.997	8.010	8.015	8.040	7.988	8.007	0.24

表 3 As 加标回收实验结果

Table 3 Test results of As standard recovery

元素	本底值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加入量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测定值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/%
As	-	2.00	1.923	98.1
As	-	2.00	1.946	99.2

表 4 实际样品分析

Table 4 Analysis of actual samples

样品	As /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
农村饮用水 1#	-
农村饮用水 2#	0.62
农村饮用水 3#	0.29
小区生活饮用水 1#	-
小区生活饮用水 2#	-
小区生活饮用水 3#	-

## 2.7 三种 As 检测方法比较

表 5 列出了石墨炉原子吸收光谱法与等离子体质谱法以及氢气发生原子吸收光谱法测定水中砷的比较结果。从表 5 可以看出,石墨炉原子吸收光谱法测定水中砷元素虽然检出限范围较窄,样品前处理略繁琐,分析速度较慢等方面不及其它两种测定方法;然而,从精密度、加标回收率、分析成本而言,石墨炉原子吸收光谱法基本满足日常水质中砷元素测定的需要。

## 表 5 石墨炉原子吸收光谱法测定砷与其它检测方法的比较

Table 5 Comparison of GFAA for the determination of arsenic with other detection methods

分析参数	石墨炉原子吸收	氢气发生原子吸收	ICP-MS
线性范围/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1~10	10~100	2~100
检出限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.3	0.5	0.1
精密度 RSD/%	<5	<4	<5
加标 回收率/%	90~112	95~104	89~110
样品前处理	过滤、酸化	酸化	过滤
实验室配备	较多	较多	较少
分析成本	较低	低	较高
分析速度/ (个· $\text{h}^{-1}$ )	25	100	30

## 3 结论

优化了带有高强度增强 As 空心阴极灯的石墨

炉原子吸收光谱法测定条件,测定生活饮用水中痕量的砷浓度。该方法无需预浓缩或分离步骤。Pd-Mg 化学基质改进剂和  $\text{HNO}_3$  为热稳定剂导致性能和特性与其它两种常用分析仪器检测能力相当。GFAAS 法测定生活饮用水中痕量砷的方法稳定、经济、操作方便,满足日常水质检测分析需要。

## 参考文献

- [1] 张亮亮,雷亚宁.石墨炉原子吸收光谱法直接测定铁镍基高温合金中的银、砷、铋、铅、硒、碲[J].化学试剂(Chemical Reagents),2018,40(4):348-352.
- [2] 周永兴.砷的检测方法进展[J].湖南有色金属(Hunan Nonferrous Metals),2018,34(1):70-74.
- [3] 刘国栋.微波消解-原子吸收-原子荧光法快速测定粮食中铅、镉、汞、砷[J].粮食科技与经济(Grain Science and Technology and Economy),2017,42(6):46-48.
- [4] 段旭,韩张雄,白新悦,等.过酸对微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定谷物中砷元素的影响[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(6):5-8.
- [5] 陈金丽,李永芳,王达,等.水中无机砷原子荧光法与原子吸收法测定比较分析[J].中国公共卫生(Chinese Journal of Public Health),2018,34(1):133-135.
- [6] 徐萍萍,刘建彬,孙文新,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食用植物油中铅和砷的含量[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2019,9(1):1-4..
- [7] 郑明,江明,胡卫南,等.原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定蜂产品中的重金属残留量[J].中国现代应用药学(Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy),2016,33(10):1297-1300.
- [8] 孟庆辉,宋晓红,冯旭,等.石墨炉原子吸收光谱法测定保健品螺旋藻中铅的含量[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2015,5(3):1-4.
- [9] 任婷,曹珺,赵丽娇,等.氢化物发生-高分辨连续光源原子吸收光谱法测定食品中的汞和砷[J].食品科学(Food Science),2014,35(8):62-66.
- [10] 刘兆峰.石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量[J].中国药物经济学(China Journal of Pharmaceutical Economics),2012(2):255-257.