

氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中总砷

彭囿凯, 黄东亚, 闫金婷

(西安市农产品质量安全检验监测中心, 陕西 西安 710077)

摘要:为验证氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中总砷的准确性,研究了负高压、灯电流、硼氢化钾浓度、酸介质及其酸度等因素对砷测定的影响,优化了仪器工作条件。结果表明:方法的线性范围为 0~120 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,相关系数为 0.999 9,仪器检出限为 0.009 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。检测结果均在标准值范围内,相对标准偏差在 5%以内。

关键词:原子荧光光谱法;土壤;砷

中图分类号:P632⁺.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2017)12-0073-03 **DOI:**10.11942/j.issn1002-2767.2017.12.0073

土壤中的重金属砷可以在土壤中积累并由此进入农作物的组织中,从而影响农产品的品质和食用安全,甚至会严重损害人类身体健康,因此检测种植业土壤中重金属砷的含量是十分必要的。国家颁布的《土壤环境质量标准》规定土壤中砷是必检项目,同时砷也是无公害农产品生产基地环境监测的必检项目,准确测定土壤中砷的含量意义重大。氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中总砷的方法灵敏度高,结果准确,适合土壤中总砷的批量测定,可广泛用于无公害农产品产地和其它环境土壤样品的测定。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土样为中国环境监测总站土壤环境标准物质 ESS-1、ESS-2、ESS-3 和 ESS-4。

1.1.1 仪器 双道原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司,型号 AFS-3100);As 编码高强度空心阴极灯(北京市有色金属研究总院);电子精密天平(感量 0.01 mg,德国赛多利斯);电子分析天平(感量 0.01 g,德国赛多利斯)。

1.1.2 试剂 砷单元素标准溶液 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (国家标准物质 GBW08611,中国计量科学研究院);盐酸、硝酸(微电子级);硼氢化钾、氢氧化钾(优级纯);抗坏血酸、硫脲(分析纯);5%硫脲+5%抗坏血酸的混合溶液,此溶液使用前配制。硼氢化

钾(15 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)+氢氧化钾(5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)混合溶液:先称取氢氧化钾 5.00 g,再称取硼氢化钾 15.00 g 溶于 1 000 mL 容量瓶中,摇匀。此溶液冰箱冷藏可保存 10 d。王水溶液(1+1):取 3 份浓盐酸与 1 份浓硝酸混合均匀,然后用水稀释一倍,现用现配。试验用水为一级水。

1.2 方法

1.2.1 基本原理 砷的酸性溶液在氢化物发生器中和硼氢化钾反应,生成气体砷化氢,用氩气将砷化氢气体导入石英炉中进行原子化,受热的砷化氢解离成砷的气态原子。砷原子受到光源特征辐射线照射而被激发产生原子荧光,荧光信号到达检测器变为电信号,经电子放大器放大后由读数装置读出结果。产生的荧光强度与试样中被测元素含量成正比,可以从校准曲线查得被测元素的含量^[1]。

1.2.2 标准溶液配制 砷标准储备液:取砷单元素标准溶液一支,用 10 mL 大肚吸管吸取 10 mL 于 100 mL 容量瓶,用 10%盐酸溶液定容,此时砷标准储备液 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。摇匀倒入棕色磨口试剂瓶中,冷藏保存可以使用 30 d。

砷标准使用溶液:1.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。准确吸取砷标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 10%盐酸水溶液定容,此溶液应当天配制使用。

1.2.3 标准曲线的配制 配制砷标准序列:0、10.00、20.00、40.00、80.00、120.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在每个序列中加入 5%的混合溶液(5%硫脲+5%抗坏血酸),用 10%盐酸水溶液定容至刻度,此系列为砷标准工作溶液。摇匀,待用。

1.2.4 试样制备 称取通过 100 目(孔径

收稿日期:2017-09-10

第一作者简介:彭囿凯(1981-),男,陕西省丹凤县人,学士,农艺师,从事农产品检验工作。E-mail: 709848324@qq.com。

0.149 mm)筛孔的风干试样 0.50 g 左右(精确至 0.01 mg)放置于 50 mL 具塞比色管中,用胶头滴管加入数滴水将试样润湿,加入王水溶液(1+1) 10 mL,盖塞后小心轻轻摇匀,在常温下放置过夜。于沸水浴中加热消解 2 h(用塑料绑扎带将比色管固定,将湿毛巾盖在比色管上,防止塞子蹦出),其间摇动 1 次,取出冷却,加水定容。同时做 2 份试剂空白。

1.2.5 试样测定 吸取 25.00 mL 上清液于 50 mL 比色管中,加混合溶液(5% 硫脲+5% 抗坏血酸)5 mL,摇匀,加 2.5 mL 盐酸溶液,加水定容至刻度,摇匀,放置 30 min 保证砷在反应前已经被还原成三价砷。

调好仪器工作条件(见表 1),以 10% 盐酸水溶液作为载流溶液,以硼氢化钾($15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和氢氧化钾($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)混合溶液作为还原剂,用氩气作载气,将试样充分吸入到氢化物发生器中,将产生的砷化氢气体全部导入电热石英炉中进行原子化,用样品荧光强度值和试剂空白荧光强度值之差,在标准工作曲线上求得样品中砷的含量^[2],各待测样品重复测量定 6 次。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Instrument working conditions

项目 Projects	仪器参数 Instrument parameters
光电倍增管负高压/V	230
原子化温度/℃	200
灯电流/mA	60
原子化器高度/mm	8
测量方式	标准曲线法
载气流量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	500
屏蔽气流量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	900
读数方式	峰面积
读数时间/s	13
延迟时间/s	1

2 结果与分析

2.1 仪器工作条件的优化

2.1.1 负高压选择 仪器负高压越高,则检测到荧光信号越强,仪器灵敏度也越高,同时仪器噪声也就增大,稳定性就差一些。本试验仪器负高压选择为 230 V。

2.1.2 灯电流的选择 灯电流的大小直接影响仪器的灵敏度和整个测量的准确度。根据不同的灵敏度要求可以选择不同的灯电流,一般用仪器自带的推荐值即可,本试验灯电流选择 60 mA。

2.1.3 酸介质及其酸度选择 生成氢化物的反应中荧光强度与酸度有一定关系。选择盐酸作为测定砷的介质时,砷的荧光强度大,且线性范围大。在元素砷的测定中,盐酸浓度范围比较宽,一般酸度 5%~15% 都可以,此范围荧光强度稳定。试验选择盐酸浓度为 10%。

2.1.4 硼氢化钾溶液的浓度 经过多次试验证明,当硼氢化钾浓度在 0.5%~1.5% 时,仪器检测的荧光强度基本处于稳定状态。在配制硼氢化钾溶液时,必须是将硼氢化钾溶解在氢氧化钾溶液中,再定容摇匀,才能保证硼氢化钾的稳定性。本试验硼氢化钾溶液的浓度为 $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.5 载气流量和屏蔽气流量 载气使用的是高纯度氩气。载气主要是将反应产生的氢化物导入到石英原子化器进行原子化,载气流量大小会直接影响原子化的效率^[3],一般选择 300~600 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。试验选择载气流量为 500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

屏蔽气也使用的是高纯度氩气。屏蔽气可以有效阻止周围大气的渗入,保证检测过程中较高和稳定的荧光效率,同时减少荧光猝灭现象发生。如果屏蔽气太小会造成屏蔽效果不好,从而影响荧光信号的稳定性和灵敏度,如果太大则会影响原子化效率,导致灵敏度降低^[4]。屏蔽气流量一般在 800~1 000 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,砷具有荧光信号强、稳定性好的特点。试验选择屏蔽气流量为 900 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.1.6 原子化器高度 选择原子化器高度的主要目的是使元素灯能照射在原子化效率最稳定的区域内,检测砷元素一般采用炉高 8 mm 左右。

2.2 标准曲线和仪器检出限

2.2.1 标准工作曲线 依照表 1 所列的工作条件,测定 1.2.2 中的砷系列标准溶液荧光强度(见表 2),并绘制工作曲线(见图 1),利用标准曲线法测定样品中砷。以砷标准曲线溶液浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)为 X 坐标,以荧光强度值 I_f 为 Y 坐标,进行线性回归^[5],线性方程 $I_f=50.71C+8.140$,标准曲线相关系数=0.999 9。

表 2 标准曲线各浓度荧光强度值
Table 2 The fluorescence intensity values of each concentration of the standard curve

序号 No.	浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Concentration	荧光强度值 If Fluorescence intensity value	参与 Participate
S1	0.000	8.708	Yes
S2	10.000	498.535	Yes
S3	20.000	1013.927	Yes
S4	40.000	2084.890	Yes
S5	80.000	4035.070	Yes
S6	120.000	6101.185	Yes

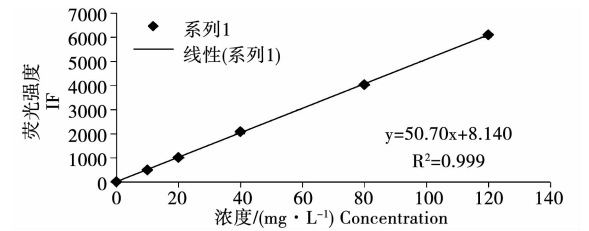


图 1 标准曲线法工作曲线
Fig.1 Curve of standard curve method

2.2.2 仪器检出限 按照仪器检出限测定程序,仪器自动完成检出限的测定,此仪器检出限为0.0092 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 试样测定

应用本文建立的方法对土壤环境标准物质 ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4 各测定 6 次。由表 3 可知,测定结果均在标准值范围内,相对标准偏差在 5% 以内。试样测定结果表明该方法准确度高、精密度良好,符合分析要求。

表 3 土壤环境标准物质原子荧光法测定结果
Table 3 Determination of soil environmental standard material atomic fluorescence method

标准物质 Standard material	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Determination value	相对标准 偏差/% Relative standard deviation	标准值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Standard value
ESS-1	10.3	3.4	10.7±0.8
ESS-2	9.8	4.1	10.0±1.0
ESS-3	15.7	2.9	15.9±1.3
ESS-4	11.4	3.5	11.4±0.7

3 结论

试验结果表明,应用氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的总砷含量,选择最佳仪器分析条件,检测结果在土壤环境标准物质范围内,结果准确性和精密度都能满足分析需要,可广泛用于无公害农产品、绿色食品、有机农产品等产地环境检测和其它环境土壤样品的测定。

参考文献:

[1] NY/T 1121.11-2006. 土壤总砷的测定[S].
[2] 吴家前,杨剑,潘艳. 利用水浴振荡器对土壤中砷测定的优化[J]. 光谱实验室,2012,29(6):3789-3792.
[3] 彭圆凯,汪庆华,闫金婷,等. 氢化物发生——原子荧光光谱法测定无公害农产品中总砷[J]. 现代科学仪器,2013(5): 128-131.
[4] 原子荧光维护手册[EB/OL]. [2017-09-10]. <http://wenku.baidu.com>.
[5] 吕国良. 氢化物发生——原子荧光光谱法测定山野菜中的微量砷[J]. 化学分析计量,2006,15(4):29-31.

Determination of Total Arsenic in Soil by
Hydrogenation-Atomic Fluorescence Spectrometry

PENG You-kai,HUANG Dong-ya,YAN Jin-ting

(Testing and Monitoring Center of Agricultural Products Quality and Security, Xi'an, Shaanxi 710077)

Abstract: In order to verify the accuracy of hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the determination of total arsenic in soil, the effects of negative high voltage, lamp current, potassium orohydroxide concentration, acid medium and acid degree on arsenic determination were studied, and the working conditions of the instrument were optimized. The results showed that the linear range of this method was 0 to 120 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the correlation coefficient was 0.999 9, and the detection limit of the instrument was 0.009 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The test results were within the standard range, and the relative standard deviation was less than 5%.

Keywords: atomic fluorescence spectroscopy; soil; arsenic