

石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量

摘要: 采用石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量,以硝酸钼作为基体改进剂,结果表明,在0~20ng/mL范围内线性关系良好,相关系数 $r=0.9994$,仪器检出限为0.4 ng/mL,加标回收率在94%~105%之间,能满足环境水中砷含量的分析。

关键词: 石墨炉 河水 砷 硝酸钼

砷是广泛分布于自然的非金属元素,在土壤、水、矿物、植物甚至人体组织中都能检测出微量的砷。砷的污染来源包括矿石的开采、冶炼或以砷化合物作原料的工业生产过程产生的废水、废气、废渣。我国地表水环境质量标准 GB 3838-2002 中规定 I、II、III 类地表水砷含量要小于 0.05 mg/L, IV、V 类地表水砷含量要小于 0.1 mg/L。砷的测定方法主要有二乙基二硫化甲酸银分光光度法、锌-硫酸系统新银盐分光光度法、砷斑法、原子荧光法、氢化物发生器原子吸收法、

电感耦合等离子体质谱法。前三种方法操作烦琐耗时,原子荧光和氢化物发生法均需要产生气态氢化物而在这一过程中酸度、样品、试剂流速等因素控制不好都会影响测定结果的重现性, ICP-MS 仪器昂贵运行成本高。本文用硝酸钼作为基体改进剂,石墨炉原子吸收法测定河水中砷含量,实验结果表明,在 0~20 ng/mL 范围内线性关系良好,相关系数为 0.9994,仪器检测限为 0.4 ng/mL 加标回收率在 94%~105%之间,能满足环境水中砷含量的测定。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6880 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品;实验所用酸均为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

取 50 mL 水样于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸于电热板上加热至剩约 2mL 左右,再将消解液转移至 50 mL 容量瓶,用纯水定容至刻度待测。同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

波长 193.7 nm,狭缝宽 0.7 nm,点灯方式 BGC-D₂,灯电流 12 mA,石墨炉升温程序见表 1

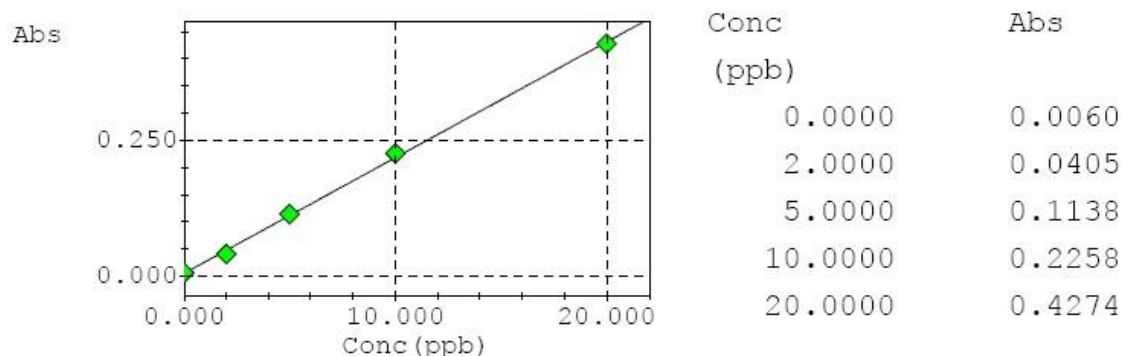
表 1 石墨炉升温程序

| | 温度 (°C) | 时间 (s) | 加热方式 | 灵敏度 | 气体流量 (L/min) |
|---|------------|-----------|------|---------|-----------------|
| 1 | 150 | 20 | RAMP | REGULAR | 0.1 |
| 2 | 250 | 10 | RAMP | REGULAR | 0.1 |

| | | | | | |
|---|------|----|------|---------|---|
| 3 | 600 | 10 | RAMP | REGULAR | 1 |
| 4 | 800 | 10 | STEP | REGULAR | 1 |
| 5 | 800 | 3 | STEP | HIGH | 0 |
| 6 | 2350 | 2 | STEP | HIGH | 0 |
| 7 | 2500 | 2 | STEP | REGULAR | 1 |

2.2 标准曲线的制作

配制 20 ng/mL、50 ng/mL 的砷和 50 μg/mL 的钡离子的标准储备液于自动进样器中由仪器自动稀释制作 0、2、5、10、20 ng/mL 的砷工作曲线，基体改进剂钡离子加入浓度为 10 μg/mL，总进样体积为 20 μL，得到图 1 砷工作曲线图



$$\text{Abs} = 0.021301\text{Conc} + 0.0050701$$

$$r = 0.9994$$

图 1 砷标准曲线图

2.3 最佳灰化温度的搜索

样品中如果含有较大的有机物，会造成基体干扰，灰化阶段就是去除样品中有机物的过程，如果有大量的有机化合物存在，可设置较高的灰化温度或延长灰化时间。点击软件中的“参数”→“编辑参数”→“升温程序”→“温度搜索”弹出以下对话框：

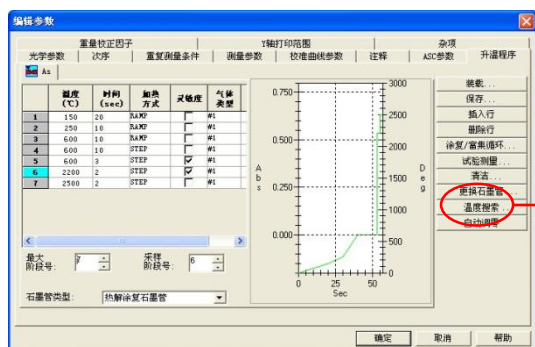


图 2 石墨炉升温程序界面

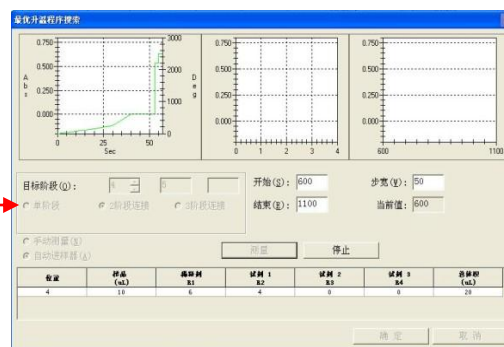


图 3 温度搜索界面

目标升温阶段为第 4、5 阶段，以步宽为 50℃，开始搜索温度为 600℃，结束温度为 1100℃，往样品中加入 4 ng/mL 的砷标样，10ug/mL 的钡离子基体改进剂进行灰化温度的搜索，得到以下结果：

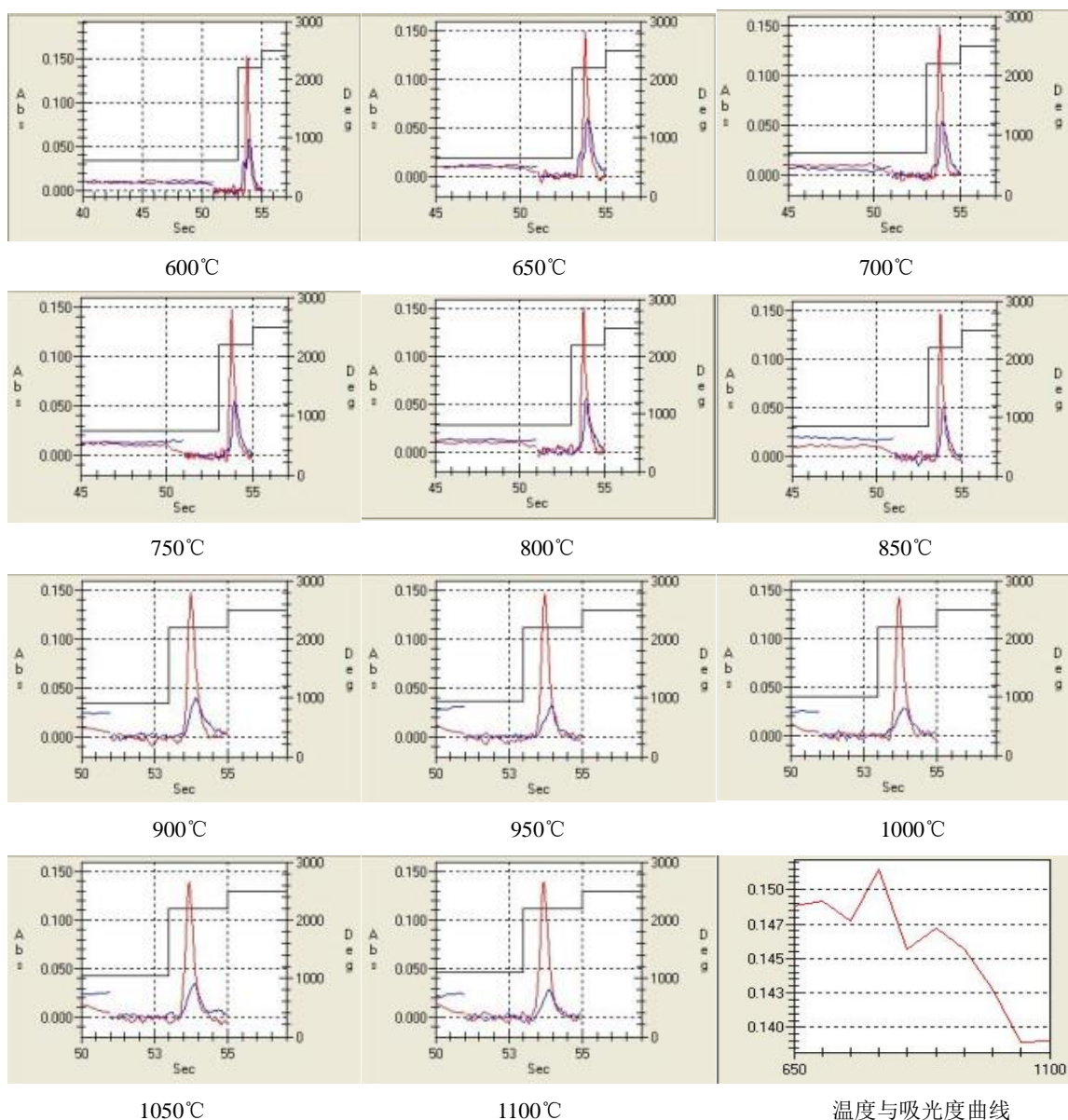


图 4 灰化温度搜索样品轮廓及吸光度曲线图

表 2 不同灰化温度对应的吸光度值

| | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 灰化温度(°C) | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 |
| 吸光度(ABS) | 0.153 | 0.149 | 0.149 | 0.152 | 0.152 | 0.146 |
| 灰化温度(°C) | 900 | 950 | 1000 | 1050 | 1100 | |
| 吸光度(ABS) | 0.147 | 0.146 | 0.143 | 0.139 | 0.139 | |

从上述结果可知，当灰化温度在 850 至 1100°C 时背景干扰有所下降，但由于温度过高导致砷元素的损失灵敏度下降，所以灰化温度选择为 800°C

2.4 最佳原子化温度的搜索

目标升温阶段为第 6 阶段，以步宽为 50°C，开始搜索温度为 1900°C，结束温度为 2400°C，往样品中加入 4 ng/mL 的砷标样，10ug/mL 的钼离子基体改进剂进行原子化温度的搜索，得到以下结果：

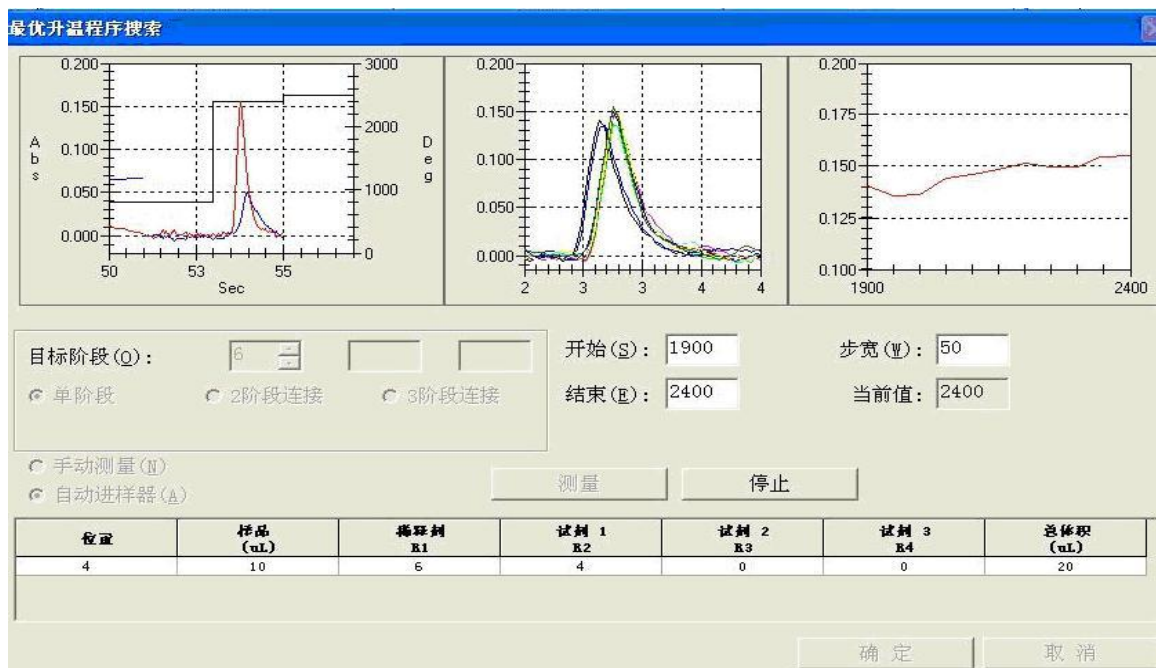


图 5 原子化温度搜索结果图

表 3 不同原子化温度对应的吸光度值

| | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 原子化温度(°C) | 1900 | 1950 | 2000 | 2050 | 2100 | 2150 |
| 吸光度(ABS) | 0.140 | 0.136 | 0.136 | 0.144 | 0.146 | 0.148 |
| 原子化温度(°C) | 2200 | 2250 | 2300 | 2350 | 2400 | |
| 吸光度(ABS) | 0.152 | 0.150 | 0.149 | 0.155 | 0.154 | |

从上述结果可知，当原子化温度为 2350℃时，吸光度达到最大，灵敏度最高，所以原子化温度选择 2350℃。

2.5 基体改进剂添加量的选择

在固定灰化温度和原子化温度后，往样品中加入 4 ng/mL 的砷标样，再分别加入不同浓度的钼离子基体改进剂得到以下结果表：

表 4 不同浓度基体改进剂对应的吸光度值

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 钼浓度(ug/mL) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 吸光度(ABS) | 0.133 | 0.150 | 0.154 | 0.145 | 0.149 |

从上述结果可知，当钼离子加入量为 10ug/mL 时，吸光度最大，灵敏度最高。

2.6 样品测试结果

按上述优化条件对前处理好的样品进行测试，测试结果见表 5

表 5 样品测定结果

| 样品 | 浓度(ng/mL) | RSD(%) | 样品浓度 (ng/mL) |
|-------|-----------|--------|--------------|
| 空白 | 0.26 | 4.5 | 4.10 |
| 平行样 1 | 4.45 | 2.76 | |

| | | |
|-------|------|------|
| 平行样 2 | 4.26 | 0.14 |
|-------|------|------|

2.7 检测限及加标回收率

对空白样品进行 11 次测定，以 3SD 除以曲线斜率得到仪器检测限为 0.4ng/mL。往该样品中分别加入 6ng/mL、8ng/mL、10ng/mL 的砷标准溶液按同样的方法进行前处理后上机测试其加标回收率结果如下：

表 6 样品加标回收率结果

| 样品 | 测量值 (ng/mL) | 加标量 (ng/mL) | 加标后测量值 (ng/mL) | 回收率 (%) |
|----|----------------|----------------|-------------------|------------|
| 河水 | 4.36 | 6 | 10.02 | 94% |
| | | 8 | 12.44 | 101% |
| | | 10 | 14.85 | 105% |
| 空白 | | 0.26 | | |

3. 结论

采用石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量，以硝酸钼作为基体改进剂，结果表明，在 0~20ng/mL 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9994$ ，仪器检出限为 0.4ng/mL，加标回收率在 94%~105% 之间，能满足环境水中砷含量的分析。