

AFS-230E 原子荧光光度计 测定砷的调试和使用

梁朝玉 韦 敢^a

(广西河池水环境监测中心 广西河池市 547000)

^a(河池市产品质量监督检验所 广西河池市 547000)

摘 要 砷是水质监测常规项目, 是我国实施排放总量控制的主要指标之一, 具有致突变、致癌和致畸变作用。对 AFS-230E 原子荧光光度计测定砷的调试和使用, 方法检出限为 $0.01\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 精密密度为 0.6%, 标准样品测定结果符合要求, 实际水样测定加标回收率为 92.2%—102%, 比较试验结果无显著性差异。该法试剂用量少, 实现了自动进样, 特别适合大批量样品测定, 值得推广使用。

关键词 原子荧光光度计, 砷, 调试。

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)04-0747-04

1 前言

砷(As)是人体非必需元素, 在自然界中广泛存在并具有准金属特性, 元素砷毒性极低, 而砷的化合物均有剧毒, 三价砷化合物比五价砷化合物毒性更强, 且有机砷对人体和生物都有剧毒。砷通过呼吸道、消化道和皮肤接触进入人体, 容易在体内积累, 造成急性或慢性中毒。砷还具有致突变、致癌和致畸变作用, 能引起皮肤癌。在一般情况下, 空气、土壤、水、植物和人体都含有微量的砷, 对人体不会构成危害。砷是我国实施排放总量控制的主要指标之一。空气中砷的自然本底值为每立方米几纳克; 地壳中砷的含量为 $1.5\text{—}2.0\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比其他元素高 20 倍; 土壤中砷的本底值在 $0.2\text{—}40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间; 淡水中砷本底值在 $0.2\text{—}230\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均为 $0.5\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。砷的污染主要来源于采矿、冶金、化工、化学制药、农药生产、玻璃和制革等部门的工业废水^[1-3]。

本文以砷的测定原理, 对北京科创海光仪器有限公司研制的 AFS-230E 全自动双道氢化物发生原子荧光光度计进行调试和使用。

2 实验原理、试剂与条件

2.1 实验原理

在酸性条件下, 硫脲-抗坏血酸预还原砷(V)为砷(III), 再与硼氢化钾反应生成挥发性砷化氢(AsH_3), 由载气带入原子化器原子化, 基态砷原子在特制编码砷空心阴极灯的激发下产生原子荧光, 在一定范围内, 其荧光强度与砷含量成正比。

2.2 实验试剂

试验所用水均为娃哈哈纯净水。

① 联系人, 电话: (0778) 2238535; 手机: (0) 13132785116; E-mail: lcy5116@126.com

作者简介: 梁朝玉(1977—), 男(壮族), 广西大化县人, 学士, 助理工程师, 主要从事水环境监测、评价与管理工作。

收稿日期: 2006-03-07; 接受日期: 2006-04-03

砷标准储备溶液: $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (国家环境保护总局标准样品研究所)。

盐酸溶液: 优级纯, $\rho = 1.19\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 使用时配制浓度 $5\% (V/V)$ 。

硫脲-抗坏血酸混合液: 分析纯, 使用时配制浓度 $5\% (W/V)$ 。

KBH_4 溶液: 纯度 99.5% , 使用时配制浓度 $2\% (W/V)$; 介质为 NaOH (优级纯), 浓度为 0.25% (W/V)。

氩气: 纯度不低于 99.99% , 测定时压力为 $0.25\text{—}0.30\text{Mpa}$ 。

砷标准物质(国家环境保护总局标准样品研究所), 编号 00418, 真值为 $50.1 \pm 2.9\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 仪器条件

光电倍增管负高压: 285V ; 砷空心阴极灯电流: 60mA ; 加热温度: 200°C ; 原子化器高度: 8mm ; 载气(高纯氩气)流量: $400\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 屏蔽气流量: $1000\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 测量方法: 校准曲线法; 读数方式: 峰面积; 读数时间: 10s ; 延迟时间: 1s 。

3 调试使用

3.1 校准曲线绘制

分别准确吸取砷标准使用溶液($1.000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.00 、 0.10 、 0.20 、 0.40 、 0.60 、 0.80 、 1.00mL 置于 100mL 容量瓶中, 依次加入 5mL 盐酸(优级纯, $\rho = 1.19\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 20mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液, 用纯净水定容, 此时砷标准系列的含量分别为 0.00 、 1.00 、 2.00 、 4.00 、 6.00 、 8.00 、 $10.00\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测定结果: 校准曲线线性回归方程为 $I_f = 355.283 \times C + 80.241$, 相关系数为 0.9999 。

3.2 检出限测定

仪器的检出限计算公式: $DL = 3 \times \frac{SD}{K}$ 。

连续测定 11 次空白溶液的荧光信号值, 测定结果如表 1 所示, 方法检出限为 $0.01\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.3 精密度测定

按仪器调试要求, 以 100 倍检出限($DL = 0.09\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)浓度的标准溶液进行连续 11 次荧光信号测定, 精密度的计算式为:

$RSD = \frac{SD}{\bar{x}}$ 。方法的精密度为 0.6% , 测定结果如表 2 所示。

3.4 准确度测定

3.4.1 标准样品测定

对砷标准环境物质(国家环境保护总局标准样品研究所研制, 编号为 00418)进行 5 次测定, 结果如表 3 所示。环境标准物质 00418 中砷的浓度值合格范围为 $50.1 \pm 2.9\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 5

表 1 方法的检出限

测定序号	荧光强度值	测定序号	荧光强度值
1	0.184	7	1.870
2	- 0.880	8	1.598
3	0.226	9	- 0.847
4	1.572	10	1.833
5	1.355	11	0.076
6	0.105	DL($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.01

表 2 方法的精密度

测定序号	荧光强度	测定序号	荧光强度
1	3154.268	7	3166.453
2	3124.575	8	3152.145
3	3165.638	9	3174.183
4	3155.873	10	3154.485
5	3115.695	11	3155.658
6	3145.515	RSD(%)	0.6

注: 空白的荧光强度为 354.423 。

表 3 环境标准物质 00418 测定结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

实验号	1	2	3	4	5	均值
测定值	50.21	50.43	50.60	49.92	50.45	50.32

次测定均值为 $50.32\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对误差为 0.4%, 符合要求。

3.4.2 实际水样测定及回收率计算

取河池市三个供水水源
地(地下水, 编号为 1[#]、2[#]、
3[#])和三个河水(地表水, 编
号为 4[#]、5[#]、6[#])水样进行测
定, 取得本底值, 同时分别在
各水样中加入一定量的砷标
准溶液, 测定其加标回收率,
结果如表 4 所示。砷的回收
率为 92.2%—102%, 符合水质监测规范要求, 说明分析方法可靠。

表 4 实际水样本底值及加标回收率

水样编号	水样本底值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率 (%)
1 [#]	2.60	10.00	12.09	94.9
2 [#]	5.77	5.00	10.72	99.0
3 [#]	3.63	10.00	12.96	93.3
4 [#]	25.35	5.00	30.43	102
5 [#]	8.19	10.00	17.87	96.8
6 [#]	13.04	5.00	17.65	92.2

3.5 比较试验

对相同的天然水样, 用氢化物发生-原子荧光光谱分析法(HG-AFS 法)和二乙基二硫代氨基甲
酸银分光光度法(Ag-DDC 法, 检出限为 $7\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行对比试验, 结果如表 5 所示。

表 5 不同分析方法对比试验结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

水样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
HG-AFS 法	43.60	10.64	9.48	23.12	15.69	17.38
Ag-DDC 法	42	12	9	22	15	18

经显著性检验: $t = 0.598, t_{0.05(6)} = 2.57 (P > 0.05)$ 。 $t < t_{0.05(6)}$, 说明两种分析方法测定砷结果差
别无统计学显著意义, 可比性很好, 测定正常。

4 结论

通过调试使用, AFS-230E 原子荧光光度计测砷检出限低, 精密度、准确度满足实验室质控要
求, 比较试验无显著性差异, 实际水样测定结果令人满意。

(1) HG-AFS 法测定水样曲线线性关系良好, 准确度和灵敏度高, 精密度好, 实现自动进样, 操
作简单快速, 提高工作效率, 特别适合大批量样品测定。

(2) HG-AFS 法与 Ag-DDC 法(国标法, GB/T 7485-87) 对比试验表明, 测定结果差别无显著
性, 可比性很好。

(3) HG-AFS 法检出限为 $0.01\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 能满足地下水质量评价一级标准 $5\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的要求, 克
服了 Ag-DDC 法检出限不能满足地下水质量评价一级标准的缺点。

(4) HG-AFS 法测试试剂用量少, 不使用三氯甲烷, 减少对环境的污染。

参考文献

[1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 300—311.

[2] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英编. 环境监测[M]. 修订版. 北京: 高等教育出版社, 1996. 61.

[3] 戴树桂主编. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 305—308.

Commissioning and Operation of Determination of Arsenic by AFS-230E Atomic Fluorescence Spectrometer

LIANG Chao-Yu WEI Gan^a

(Water Environment Monitor Center of Hechi, Hechi, Guangxi 547000, P. R. China)

^a(Product Quality Supervising and Inspecting Institute of Hechi, Hechi, Guangxi 547000, P. R. China)

Abstract Arsenic is one of conventional parameters of water quality monitoring and one of the main indexes of total discharge control. It can lead to mutation, cancer and deformity. This paper introduces commissioning and operation of determination of arsenic by AFS-230E atomic fluorescence spectrometer. The limit of detection of this method is found to be $0.01\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and its precision to be 0.6%. Results of determination of arsenic in standard samples satisfy the requirements. The recovery rate of determination of arsenic in actual waters is 92.2%—102%, and there is no obvious difference compared with other methods. The advantages of this method are lower reagent consumption and auto-sampling. It especially suits to large quantities of samples and thus deserves recommendation.

Key words Atomic Fluorescence Spectrometer, Arsenic, Commissioning.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月 ——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊1994—2003年每年第1期)、特别是其中第4—7项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如2—8个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2个月)。

来稿请用Word或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gsys@263.net; 2) gsys81@citiz.net; 3) gsys@chinajournal.net.cn; 4) gsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后10日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部