

氢化物发生-原子吸收法测定饮用水中的砷、硒

曹晔 丛继信 张光友 胡文祥

(总装备部后勤部军事医学研究所,北京 100101)

摘要 建立了测定饮用水中砷、硒的氢化物发生-原子吸收法,探讨了盐酸、硼氢化钠溶液的浓度以及样品还原处理对测定结果的影响,测定结果的相对标准偏差($n=7$)小于3%,回收率为89.1%~110.7%。测定砷的线性范围为0~40 $\mu\text{g/L}$ ($r=0.9990$);测定硒的线性范围为0~50 $\mu\text{g/L}$ ($r=0.9990$)。砷、硒的检出限分别为1.06、0.78 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词 氢化物发生 原子吸收法 砷 硒 测定

砷、硒含量是生活饮用水水质检验的主要指标之一。元素砷本身无毒,但极易氧化为剧毒的三氧化二砷(砒霜)。硒虽然是人体必需的微量元素,但摄入过多会对人体造成危害。GB 5750-85^[2]中,对砷的测定推荐采用二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法或砷斑法。硒的测定采用荧光光度计法或二氨基联苯胺分光光度法,但这些方法操作繁琐,实验周期长,测定结果受人工操作影响大,重现性较差,灵敏度较低。

笔者用氢化物发生-原子吸收法测定饮用水中的砷、硒,与国标方法相比,灵敏度高,准确性好,并且操作简单快速、工效大大提高。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

原子吸收光谱仪:220 FS型,美国 Varian 公司;
氢化物发生器:VGA-77型,美国 Varian 公司;
自动进样器:SPS-5型,美国 Varian 公司;
超纯水系统:UP-900型,韩国 Human 公司;
砷、硒空心阴极灯:北京市朝阳天宫电器厂;
砷、硒标准储备液:国家标准物质研究中心;
盐酸、硼氢化钠、氢氧化钠:优级纯;
碘化钾:分析纯;
实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

测定砷、硒时采用自动方式,用空气-乙炔加热方式对待测元素的氢化物进行原子化。仪器工作条件见表1。

1.3 方法原理

以氩气作为载气,经过还原处理的样品溶液、硼氢化钠溶液和盐酸载液在流动过程中进入氢化物发生器的反应线圈发生反应,生成的氢化物被氩气带入由空气-乙炔火焰加热的石英管原子化器进行原

表1 仪器工作条件

元素	波长/ nm	灯电流/ mA	光谱带 宽/nm	氩气流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	氩气压 力/MPa	空气流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	乙炔流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
砷	196.0	9.0	1.0	0.1	0.35	13.5	2.1
硒	193.7	9.0	0.5	0.1	0.35	13.5	2.1

子化,空心阴极灯辐射出的特征光谱被原子态的砷或硒吸收,光谱被减弱的程度与样品中砷或硒的含量成正比,与标准系列比较可定量。

1.4 实验方法

配制系列混合标准溶液,硒的浓度分别为0、10、20、40 $\mu\text{g/L}$,砷的浓度分别为0、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ 。使样品和标样中的盐酸浓度均为10% (体积分数),然后在70~90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热10 min,使样品中六价硒还原为四价硒,冷却至室温,按仪器工作条件测定砷。

在样品和标样中分别加入适量的碘化钾和尿素,使碘化钾和尿素的质量分数分别为1%和2%,然后在70~90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热10 min,使样品中五价砷还原为三价砷,冷却至室温后按仪器工作条件测定砷。

2 结果与讨论

2.1 盐酸及盐酸载液的浓度

当水样中盐酸浓度为10%~50% (体积分数,下同)时,加入10 $\mu\text{g/L}$ 硒标准溶液、5 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液,在仪器工作条件下测定砷、硒的吸光度。结果显示,当样品中盐酸浓度为10%~50%时,砷和硒的吸光度受酸度影响很小。当盐酸载液的浓度为6~10 mol/L时,砷和硒的吸光度变化不大。故本实验选择盐酸的浓度为10%,盐酸载液的浓度为10 mol/L。

收稿日期:2002-11-09

2.2 硼氢化钠溶液浓度的影响

试验结果表明,硼氢化钠的浓度对测定硒、砷的灵敏度有影响。图1为硼氢化钠溶液的浓度(质量分数)与吸光度的关系曲线。当硼氢化钠溶液用量少时,还原能力弱,灵敏度低;硼氢化钠用量过多,由于生成大量氢气而产生稀释作用,使灵敏度降低;当硼氢化钠溶液浓度为0.6%~1.0%时,灵敏度较高。本实验选择硼氢化钠溶液的浓度为0.6%。由于硼氢化钠的水溶液不太稳定,加入0.5%的氢氧化钠溶液以提高稳定性。

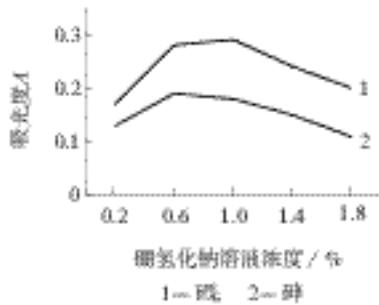


图1 硼氢化钠溶液浓度对测定硒、砷灵敏度的影响

2.3 元素价态

测定前对样品进行还原降价处理,样品和标样的吸光度信号可增大20%~100%,该现象在测定砷时尤其明显。未经过还原处理的样品其测定结果的精密度较差,且检测灵敏度随着时间的延长而降低。经过还原处理的样品,检测灵敏度高,而且检测灵敏度随时间延长变化不大。这是由于样品或标样中的砷、硒以多种氧化态存在,经过还原降价处理后,五价砷和六价硒分别还原为三价砷和四价硒,使样品或标样中的砷、硒以较低氧化态形式存在,从而容易生成更多的氢化物和原子态的砷、硒,使检测灵敏度提高。

2.4 工作曲线

在仪器工作条件下,对系列混合标准溶液进行测定,分别以砷、硒的浓度对吸光度绘制工作曲线。

测定硒的线性范围为0~50 $\mu\text{g/L}$,回归方程为 $A = 0.01592c + 0.0511$,相关系数 $r = 0.999$;测定砷的线性范围为0~40 $\mu\text{g/L}$,回归方程为 $A = 0.0161c + 0.077$,相关系数 $r = 0.999$ 。

2.5 检出限

对标准空白溶液平行测定11次,以3倍标准偏差计算检出限,硒、砷的检出限分别为0.78、1.06 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 精密度和准确度

在仪器测定条件下,对处理后水样中的砷、硒分别测定7次,砷、硒测定结果的相对标准偏差分别为2.6%和2.2%。然后在水样中分别加入不同浓度的砷、硒标准物质,进行回收试验,回收率计算结果见表2。

表2 回收试验结果

元素	加标量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/ %
砷	12	10.7	89.1
		11.4	95.0
		10.9	90.8
硒	6	5.4	90.0
		6.4	106.7
		6.6	110.7

3 结论

应用氢化物发生-原子吸收法测定饮用水中的砷、硒,测定结果的相对标准偏差($n=7$)小于3%,回收率为89.1%~110.7%,精密度和准确度较高,该方法操作简便,适用于水质检验时饮用水中砷、硒含量的测定。

参考文献

- 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术. 北京:中国科学技术出版社, 1992. 178
- GB 5750-85 生活饮用水标准检验法.
- J. E. 坎特. 原子吸收光谱测定及其应用. 北京:科学出版社, 1989. 75

DETERMINATION OF Se AND As IN THE DRINKING WATER BY HYDRIDE GENERATION-ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Cao Ye, Cong Jixin, Zhang Guangyou, Hu Wenxiang

(Institute of Military Medicine, Headquarters of General Equipment, Beijing 100101, China)

ABSTRACT The determination of Se and As in the drinking water by hydride generation-atomic absorption spectrometry was established. The influence of the hydrochloric acid and sodium borohydride concentration as well as the sample reducing on the determination result were studied. The relative standard deviations of the method is less than 3% and the recovery is 89.1%~110.7%. The linear range of detection for As is 0~40 $\mu\text{g/L}$ ($r=0.9990$). The linear range of detection for Se is 0~50 $\mu\text{g/L}$. The detection limits of As and Se are 1.06 $\mu\text{g/L}$ and 0.78 $\mu\text{g/L}$ respectively.

KEYWORDS hydride generation, atomic absorption spectrometry, Se, As, determination