

水中砷元素的价态分析及实验参数条件的优化

付 尧^{1,2*}, 张 京^{1,2}

(1 北京市地质环境监测所, 北京 100195; 2 城市地下水安全防控技术创新基地, 北京 100195)

摘要: **目的** 研究不同预还原剂浓度、氢化物砷化氢发生的酸度条件以及还原剂硼氢化钠溶液浓度, 对水质砷的荧光强度的影响。**方法** 采用氢化物原子荧光法, 在一定酸度条件下, 利用还原剂将地下水中的五价砷转化成三价砷, 其中三价态的砷又能与还原试剂硼氢化钠反应合成易于检测的砷化氢 AsH_3 , 即可测得总砷含量, 并差减得到五价砷含量。**结果** 经试验, 在还原剂中硼氢化钠浓度为 2% 和氢氧化钠浓度为 0.5%、浓盐酸为 10% (即 1.0 mL)、硫脲-抗坏血酸混合溶液浓度为 10% (即 1.0 mL) 时, 可将两种价态的砷得以有效转化, 得到最优化实验条件。**结论** 该方法可用于同一样品中砷总量、砷的价态和形态分析, 为砷元素在水环境监测中的具体分析提供可靠依据和助力。

关键词: 地下水; 砷的价态分析; 氢化物原子荧光法

0 引言

地下水是水资源的重要组成部分, 由于分布广泛, 水质良好, 在工业生产、农业灌溉、生活饮用方面占据重要地位。地下水中的矿物质、微量元素与人体健康息息相关, 但无色无味的高砷地下水就是我们身边的幽灵杀手。长期饮用砷超标的地下水容易引起饮水型砷中毒。

砷是一种类金属元素, 广泛分布于自然界^[1], 同时作为毒性元素, 它也是环境监测中必须进行动态实时监测的项目。在国家重金属污染综合防治“十二五”规划中^[2], 也将砷作为重点防控的五种主要重金属元素之一。在水环境监测、土壤环境监测中, 砷的监测都被列为重点监测指标。水中砷的检测方法有 X 射线荧光法、石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、氢化物原子荧光光谱法等^[3]。但传统的砷检测方法灵敏度较低、准确性较差、操作过程相对较繁琐, 再加上排污河水体中成分复杂, 污染物相对较多, 因此检测过程中受其他因素干扰更大。而氢化物原子荧光法测砷具有分析速度快、灵敏度高、干扰因素少、线性范围广、操作简便、成本低并且自动化程度高等优点, 近年来此种方法在环境、食品、医学、化妆品、农业、地质、冶金等领域得到广泛应用^[4-5]。

微生物在降解(氧化)有机质的过程中, 含砷氧化物作为电子受体发生还原溶解, 砷随之被释放并以离子形式进入地下水中。因此, 砷在地下水中主要以毒性更强的三价砷形式存在。砷化合

物(As_2O_3)为剧毒白色固体, 致死量为 0.1 g。三价砷比五价砷的毒性要强, 前者约为后者的 60 倍。早在 2012 年, 砷元素就被世界卫生组织国际癌症研究机构列入一类致癌物清单^[6]。此外, 世界卫生组织饮用水标准将砷含量限定为 10 $\mu\text{g/L}$ ^[7]。因此, 识别地下水中砷的不同价态, 查明来源及成因, 并作出相应处理是保障地下水供水安全、提高人民生活水平的重要举措。

1 材料与方法

1.1 原理概述

样品中的三价砷, 在保证一定酸度条件下, 经硼氢化钠还原成为气态砷化氢, 再由氩气作为载气带入原子化器中^[8], 经 200℃ 高温分解为原子态, 再由砷灯激发至高能态, 回到基态时发出的荧光, 其强度可与砷含量成正比, 从而利用标准曲线测得相应砷含量。

地下水中既存在三价砷也存在五价砷, 当然还有一些原子态砷, 而只有三价砷能在还原剂硼氢化钠作用下直接反应生成砷化氢气体, 所以为了得到完全转化为三价砷的水样, 我们在检测时需提前加入预还原剂硫脲-抗坏血酸混合溶液, 它使得五价砷完全还原为三价砷, 再用测得三价砷的相同方法, 可测得总砷含量。

盐酸空白值较低且荧光强度稳定, 故选取盐酸作为载流溶液并调节氢化物砷化氢发生的酸度条件。硫脲-抗坏血酸溶液作为体系预还原剂可将五价砷还原为三价砷, 但反应过程中需

* 通信作者: 付尧, 工程师, 研究方向为水质检测、地质环境。E-mail: 1393137527@qq.com

控制其浓度和用量,既要反应完全又不能过量导致稀释整体浓度。硼氢化钠溶液作为体系的还原剂直接影响砷的荧光强度,浓度过低氢化反应不完全,过高导致背景值增大,重现性变差。又因硼氢化钠的水溶液不太稳定,需加入氢氧化钠的水溶液与之混合以提高其稳定性^[9],但加入过多会降低整体体系酸度反而降低灵敏度。

1.2 仪器设备与工作条件

1.2.1 仪器设备

BAF-2000 型原子荧光光度计(北京宝德仪器有限公司),HAF-2 型砷高能性空心阴极灯(北京有色金属研究总院),高纯氩气(纯度大于 99.99%)。

1.2.2 工作条件

灯电流与荧光强度呈线性关系,但过高会影响砷灯寿命;灵敏度随负高压增高而增加,但过高加大噪声比,基线不稳,过低会导致灵敏度下降;原子化器高度与待测元素荧光强度有关^[10],过高灵敏度下降,过低气相干扰;当载气流速太小时,不能有效将氢化物全部载入石英原子化器中,太小时氢化物又会被释放,稀释待测砷元素浓度;故本实验仪器设备基本工作条件设定如下:

砷灯电流 40/40 mA,负高压 280 V,原子化器高度 8 mm,炉温 200℃,载气流速 400 mL/min,屏蔽气流速 800 mL/min,载流间隔 10 s,读数时间 20 s,延迟时间:2 s。

1.3 试剂与材料

纯水:本实验过程中分析时所用纯水均为超纯水机新制备的二次去离子水。临用现制,电阻率为 18.25 MΩ/cm。

三价砷标准溶液(1.00 μg/mL,生态环境部标准样品研究所),自购有证标准物质。

三价砷标准使用溶液(100 μg/L):准确吸取 10.0 mL 三价砷标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。摇匀备用。

五价砷标准溶液(100 μg/mL,生态环境部标准样品研究所),自购有证标准物质。

五价砷标准使用溶液(100 μg/L):准确吸取 1.00 mL 三价砷标准溶液于 1000 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。摇匀备用。

盐酸($\rho=1.19$ g/mL):优级纯。

盐酸(5%):准确量取 5.00 mL 浓盐酸,于 1000 mL 烧杯中,定容,摇匀备用。

硫脲-抗坏血酸溶液(AR,国药集团化学试剂有限公司):称取不同质量硫脲加入纯水,加热溶解,冷却后加不同质量抗坏血酸,继续加水定容至刻度。配制不同浓度硫脲-抗坏血酸溶液。摇匀备用。

氢氧化钠溶液(AR,国药集团化学试剂有限公司):称取不同质量氢氧化钠溶于纯水中,配制不同浓度氢氧化钠溶液。摇

匀备用。

硼氢化钠溶液(AR,麦克林化学试剂有限公司):称取不同质量硼氢化钠(NaBH_4)溶于氢氧化钠水溶液中,配制不同浓度硼氢化钠溶液。摇匀备用。

1.4 标准溶液配制与样品处理

1.4.1 三价砷标准溶液

准确移取 0.00、2.00、4.00、8.00、16.0、20.0 mL 三价砷标准使用溶液于 50 mL 棕色容量瓶中,用水定容至刻度,分别加入 5 mL 浓盐酸($\rho=1.19$ g/mL)和 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,摇匀,得到浓度分别为 0.00、2.00、4.00、8.00、16.0、20.0 μg/L 的三价砷系列标准溶液。

1.4.2 五价砷标准溶液

准确移取 0.00、2.00、4.00、8.00、16.0、20.0 mL 五价砷标准使用溶液于 50 mL 棕色容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,得到浓度分别为 0.00、2.00、4.00、8.00、16.0、20.0 μg/L 的五价砷系列标准溶液。

1.4.3 样品处理

取 10 mL 样品于比色管中,与标准曲线同步分别加入 1 mL 浓盐酸($\rho=1.19$ g/mL)和 1 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,摇匀待测。

2 结果与分析

2.1 硼氢化钠溶液中氢氧化钠的浓度对砷测定的影响

选取 2% 浓度的硼氢化钠,并配制出不同浓度的氢氧化钠溶液,与之混合,分别为 0%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0%,作为还原剂。以 4.00 μg/L 的砷标准溶液为基准,氢氧化钠浓度为横坐标,以浓度为 4.00 μg/L 的砷标准溶液荧光强度为纵坐标。探究硼氢化钠溶液中氢氧化钠的浓度对此时水中砷测定的影响。通过实验得知,当硼氢化钠溶液浓度为 2%,氢氧化钠溶液浓度由 0%~0.5% 时,浓度为 4.00 μg/L 的砷标准溶液荧光强度逐渐增大,氢氧化钠溶液浓度大于 0.5% 之后,荧光强度开始降低。详细结果和趋势图见图 1。

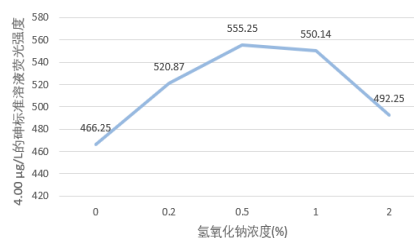


图 1 硼氢化钠溶液中氢氧化钠的浓度对砷测定的影响

2.2 氢化物砷化氢发生的酸度对砷测定的影响

加入不同体积浓盐酸,分别为 0、0.2、0.5、1.0、2.0 mL,用以调节体系酸度,以浓度为 4.00 μg/L 的砷标准溶液作为标准样品,浓盐酸体积为横坐标,4.00 μg/L 的砷标准溶液荧光强度为纵坐标。探究浓盐酸体积对此时水中砷测定的影响。通过实

实验得知,浓盐酸体积由 0~2.0 mL 时,浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液荧光强度逐渐增大。浓盐酸体积大于 1.0 mL 之后,荧光强度变化不明显。详细结果和趋势图见图 2。

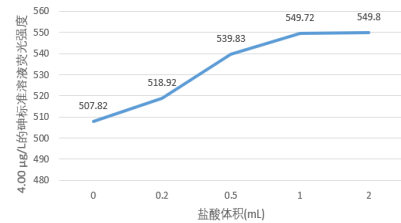


图 2 氢化物砷化氢发生的酸度对砷测定的影响

2.3 硫脲-抗坏血酸溶液浓度对砷测定的影响及对三价砷和五价砷的分离效率影响

配制不同浓度的硫脲和抗坏血酸混合溶液,分别为 0%、2%、5%、10%、20%,作为三价砷转化为五价砷的预还原剂,以浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液为基准,硫脲-抗坏血酸浓度为横坐标,4.00 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液荧光强度为纵坐标。探究硫脲-抗坏血酸溶液浓度对此时水中砷测定的影响。通过实验得知,硫脲-抗坏血酸溶液浓度由 0%~5% 时,浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液荧光强度逐渐增大,氢氧化钠溶液浓度大于 5% 之后,荧光强度变化不明显。详细结果和趋势图见图 3。

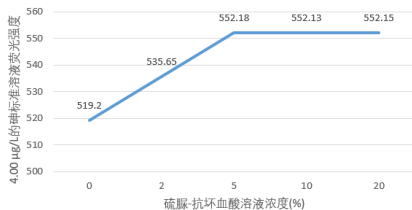


图 3 硫脲-抗坏血酸溶液浓度对砷测定的影响

同时,在空白水样中分别加入 8 μg 的三价砷和五价砷,在不同硫脲-抗坏血酸溶液浓度下,分别测定三价砷和五价砷的含量并计算相对应的回收率。以硫脲-抗坏血酸浓度为横坐标,三价砷和五价砷回收率为纵坐标。探究硫脲-抗坏血酸混合溶液浓度对不同价态砷的测定的影响,并分析出相应的分离效果。通过实验得知,硫脲-抗坏血酸溶液浓度由 0%~20% 时,三价砷回收率均大于 95%,硫脲-抗坏血酸溶液浓度为 10% 时,五价砷已全部回收,此刻已全部转化为三价砷。结果和趋势图见图 4。

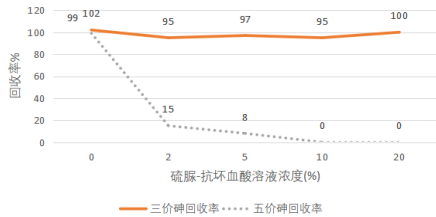


图 4 硫脲-抗坏血酸溶液浓度对三价砷和五价砷的分离效率影响

3 结论与讨论

经试验数据分析,在还原剂中硼氢化钠浓度为 2% 和氢氧化钠浓度为 0.5%、浓盐酸为 10%(即 1.0 mL)、硫脲-抗坏血酸混合溶液浓度为 10%(即 1.0 mL)时,水中三价砷和五价砷可得到很好临界转化。分析了利用氢化物原子荧光法测定水中砷含量的整个过程,进一步明确了该方法的实验参数条件。本文依据国家标准(GB/T 5750.6—2023)^[11]中砷的氢化物原子荧光法,对较清洁的水中砷进行测定,对实验参数进行对比和改进,确定最佳实验条件。在同一样品中,通过改变以上条件,可快速精准测定三价砷和总砷,差减得到五价砷。在水质量标准中对砷含量有着严格的要求,做好水中不同价态砷的持续监测工作,对于保障地下水中砷元素的定量定限,起着至关重要的作用。

参考文献

[1] 许璐,周焕英,高志贤,等.环境和食品中砷检测方法研究进展[J].解放军预防医学杂志,2019,37(10):1-3.

[2] 皇甫小留.纳米 MnO_2 凝聚动力学及其在强化常规工艺去除痕量铊的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.

[3] 黄文颖.改性坡缕石、壳聚糖的制备及其对砷(V)、孔雀石绿的吸附行为[D].兰州:西北师范大学,2013.

[4] 张玉萍,马慧明.采用氢化物原子荧光法测定水中砷初探[J].新疆水利,2006,(04):24-26.

[5] 王承波.应用双道原子荧光光度计同时测定水中砷和硒[J].现代仪器,2006,(05):70-71.

[6] 张立.松嫩平原黑土核心区土壤砷空间变异特征及污染评价[J].土壤,2021,22(12):15-17.

[7] 李青山.青藏高原西部狮泉河流域各环境介质中砷含量空间分布特征及成因机制探究[J].干旱区资源与环境,2023,37(09):99-108.

[8] 马瑞杰.氢化物原子荧光法测定水中的砷[C]//山西省城镇供水协会第七届二次理事会暨水厂供水工艺及水质检测技术交流研讨会.太原:山西省城镇供水协会,2015.

[9] 刘新菲.微波消解法测定大米中的砷[J].质量安全与检验检测,2021.

[10] 张硕.高灵敏度原子荧光光谱仪器的研制及应用[D].厦门:厦门大学,2014.

[11] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.中华人民共和国国家标准:生活饮用水标准检验方法 第 6 部分 金属和类金属指标 砷 氢化物原子荧光法(GB/T 5750.6—2023)[S].北京:中国环境科学出版社,2023.