

文章编号: 0254 - 5357(2011)05 - 0545 - 05

超声提取 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定水系沉积物中 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)

肖 芳, 汤志勇, 郝志红, 帅 琴, 郑洪涛, 邱海鸥*

(中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在 50℃ 条件下, 使用 4.8 mol/L HCl 超声提取水系沉积物中的 As, 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定 As(Ⅲ)和总 As 的含量, 用差减法计算 As(Ⅴ)的含量。实验了柠檬酸、柠檬酸钠、草酸、草酸钠、酒石酸和酒石酸钠对 As(Ⅴ)的掩蔽效果, 通过控制合适的介质酸度选择性地测定 As(Ⅲ)。结果表明, 柠檬酸钠掩蔽 As(Ⅴ)的效果最佳, 且 As(Ⅲ)有较高的灵敏度; 超声提取 30 min, 柠檬酸钠浓度为 6 g/L, 测定酸度为 0.24 mol/L 时可获得最佳测定效果, 降低了测定时 As(Ⅴ)对 As(Ⅲ)产生的信号干扰。方法检出限为 0.41 μg/L, 相对标准偏差为 1.33% ($n=11$), 标准曲线线性范围为 1.5 ~ 250 μg/L。As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的加标回收率分别为 82.7% ~ 95.3% 和 96.1% ~ 107.6%。方法操作简便快速, 准确度高, 分析成本低, 应用于水系沉积物中 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的价态分析测定, 获得了满意的结果, 可满足大批量地质样品的分析要求。

关键词: 超声提取; As(Ⅲ); As(Ⅴ); 柠檬酸钠; 氢化物发生 - 原子荧光光谱法; 水系沉积物

Determination of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) in Stream Sediments by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with Ultrasonic Extraction

XIAO Fang, TANG Zhi-yong, HAO Zhi-hong, SHUAI Qin, ZHENG Hong-tao, QIU Hai-ou*

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: An analysis method was established for the determination of As(Ⅲ) and total arsenic in stream sediments by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) by using 4.8 mol/L HCl for ultrasonic extraction at 50℃. The amount of As(Ⅴ) could be obtained by subtracting As(Ⅲ) from total arsenic. The masking effects of citric acid, sodium citrate, oxalic acid, sodium oxalate, tartaric acid and sodium tartrate on As(Ⅴ) were investigated, then As(Ⅲ) was determined by controlling suitable acidity of medium. The results showed that the best masking effect on As(Ⅴ) is sodium citrate. Moreover, As(Ⅲ) is of higher sensitivity in the medium of sodium citrate. The optimum determination results could be achieved under the condition of ultrasonic extraction for 30 min, sodium citrate for 6 g/L and determination acidity for 0.24 mol/L. Meanwhile, the signal interference of As(Ⅲ) on As(Ⅴ) can be greatly reduced. The detection limit is 0.41 μg/L and the relative standard deviation level is 1.33% ($n=11$). The linear range of the calibration curve is 1.5 - 500 μg/L. The recoveries of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) are 82.7% - 95.3% and 96.1% - 107.6%, respectively. The method is simple, rapid, highly accurate and of low cost. It has been applied to

收稿日期: 2011 - 04 - 11; 接受日期: 2011 - 06 - 13

基金项目: 国土资源地质大调查项目(1212011120277)

作者简介: 肖芳, 硕士研究生, 主要从事原子光谱分析研究。E-mail: xiaofang889667@126.com。

通讯作者: 邱海鸥, 教授, 主要从事地质分析、环境分析的教学和科研工作。E-mail: qiuhaio@cug.edu.cn。

determine the As(Ⅲ) and As(V) in stream sediment samples with satisfactory results which meet the requirements of multiple geological sample analysis.

Key words: ultrasonic extraction; As(Ⅲ); As(V); sodium citrate; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS); stream sediments

自然界中存在的某些变价元素,因其对氧化还原的敏感性,其价态组合及其氧化态、还原态比值可指示地质作用的环境条件(氧化还原条件)。应用沉积物中变价元素的含量比值作为判别沉积形成环境、地质找矿^[1]、气候变化的指示元素是目前地学研究中的重要课题之一。As是一种变价元素,其价态比值的指示作用值得探索。As的最普遍来源是火山岩石、海洋沉积岩、热液矿床以及相关的地热水体、化石燃料^[2]。天然环境中存在的As以无机化合物的形式广泛分布在土壤、岩石中。因此,建立水系沉积物中As的价态分析方法对古气候、古环境的研究具有重要现实意义和实用价值。

As的形态总体分为无机砷和有机砷。无机砷主要是以亚砷酸盐和砷酸盐形式存在,有机砷主要有一甲基砷酸、二甲基砷酸,砷胆碱和砷甜菜碱等。目前,沉积物中可检测到的砷形态主要以砷酸盐、亚砷酸盐的形式存在,而有机砷形态(主要为一甲基砷酸盐和二甲基砷酸盐)少量存在^[3]。

目前,最有效的As价态分析方法主要有色谱-氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)^[4-7]、色谱-电感耦合等离子体质谱^[7-13]及色谱-电感耦合等离子体光谱^[14-15]等联用方法。但因其仪器价格昂贵、分析成本高,应用于大批量样品的分析尚有一定困难。原子荧光光谱法(AFS)^[16-20]具有谱线简单、基体干扰小、检出限低、分析成本低等优点,已经成为目前检测地质和环境样品中As含量的常规方法。文献[21-23]依据As(Ⅲ)和As(V)在HCl中产生氢化物的效率差异,提出了控制溶液酸度, HG-AFS法测定As(Ⅲ)和总砷的含量,然后采用差减法得到沉积物中As(V)的含量,但该方法存在价态比值失真等不足。刘汉东等^[24]提出用柠檬酸掩蔽, HG-AFS法测定土壤中有效态As(Ⅲ)和As(V)的方法。但是,目前对水系沉积物中As价态的分析方法鲜有报道。本文在参考文献的基础上,采用HCl超声提取,柠檬酸钠掩蔽和控制溶液酸度相结合, HG-AFS法测定As(Ⅲ)和总As的含量,然后差减法计算As(V)的含量。该方法操作简便,精密度好,准确度高,应用于水系沉积物中As(Ⅲ)和As(V)价态的分析测定,获得了满意的结果,可满足大批量地质样品的分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AF-610A原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司),工作条件为:负高压270 V,灯电流50 mA,辅助阴极电流10 mA,载气流量600 mL/min,原子化温度为室温,读数时间18 s,延迟时间2 s,测定方式为标准曲线法,积分方式采用峰面积积分。

砷空心阴极灯(北京曙光电子电源仪器有限公司), KQ-500E超声波清洗机(杭州艾普仪器有限公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

As(Ⅲ)标准储备溶液(1 g/L):准确称取0.1280 g亚砷酸钠(Na_3AsO_3)于50 mL烧杯中,加入5 mL HCl,溶解后转移至50 mL容量瓶中,定容,于冰箱中保存。

As(V)标准储备溶液(1 g/L):准确称取0.2680 g砷酸钠($\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)于50 mL烧杯中,加入5 mL HCl,溶解后转移至50 mL容量瓶中,定容,于冰箱中保存。

As(Ⅲ)和As(V)标准溶液:由As(Ⅲ)和As(V)储备溶液用1.2 mol/L HCl逐级稀释至所需浓度。

KBH_4 溶液(20 g/L):称取10.0 g KBH_4 ,溶于500 mL 2.0 g/L的NaOH溶液中,搅拌均匀,现配现用。

硫脲溶液(100 g/L), HCl(4.8 mol/L), NaOH溶液(6 mol/L), 柠檬酸钠溶液(20 g/L)。

以上所用试剂均为分析纯,水为超纯水。

1.3 砷的提取和测定

As的提取:准确称取0.2000 g样品于50 mL离心管中,加入20 mL 4.8 mol/L HCl,摇匀,于50℃恒温下超声提取30 min后,离心分离,上层清液用于As价态的分析测定。

As价态的测定:分别取两份3 mL离心分离后的上层清液于10 mL比色管中,各加入2.0 mL 6 mol/L NaOH溶液中和,使稀释至刻度后溶液中HCl的浓度为0.24 mol/L。向其中一份加入3 mL 20 $\mu\text{g/L}$ 柠檬酸钠溶液,用水稀释至刻度,摇匀后用HG-AFS法测定As(Ⅲ)的含量。另一份加入1.5 mL 100 g/L硫脲溶液,用水稀释至刻度,摇匀,用HG-AFS法测定总As的含量,最后用差减法计算As(V)的含量。

2 结果与讨论

2.1 提取剂及其浓度的选择

为保证As价态在提取时不失真,通常采用浸取法。浸取法主要是以无机酸、碱或盐的溶液作为浸取剂。文献报道的As提取剂有柠檬酸、KH₂PO₄、HCl、柠檬酸、柠檬酸三铵等^[24-30]。本文试验了5种提取剂对水系沉积物中As的提取效果,结果列于表1。可见,HCl的提取效果最好,本实验选择HCl作为提取剂。

表1 提取剂的选择

Table 1 The selection of extractant

提取剂	提取剂浓度 $c_B/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
		实际样品1	实际样品2
柠檬酸	0.5	24.82	22.34
柠檬酸 + KH ₂ PO ₄	0.5 + 0.5	40.59	36.54
HCl	4.5	50.62	45.57
HCl + KH ₂ PO ₄	0.5 + 4.5	46.89	42.21
柠檬酸三铵 + HCl	0.5 + 4.5	37.95	34.16

实验考察了1.2~6.0 mol/L的HCl对总As的提取效果,结果如图1所示。荧光信号随HCl浓度的增大而增大;当HCl浓度超过4.8 mol/L时,荧光信号值达到最大且趋于稳定。所以实验选择提取剂HCl的浓度为4.8 mol/L。

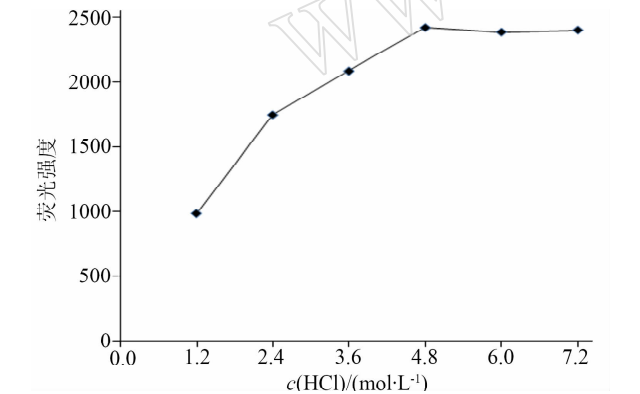


图1 提取剂浓度对荧光强度的影响

Fig.1 Effect of extractant concentration on the fluorescence intensity

2.2 提取剂用量的选择

提取时的固液比直接影响提取效果。固液比过大,则提取不完全;固液比过小,会造成稀释效应,使提取溶液中As的浓度降低,影响方法的检出能力。本文固定沉积物样品用量为0.2 g,分别加入不同体积的4.8 mol/L HCl进行提取,结果如图2所示。当提取剂

用量为20~40 mL时,荧光信号趋于稳定,故实验选择提取剂HCl的用量为20 mL,即固液比为1:100。

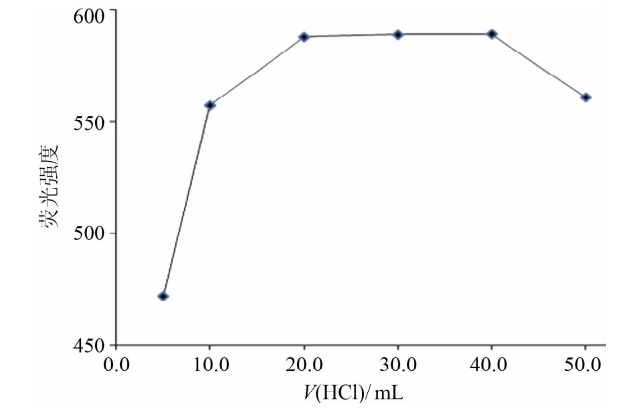


图2 提取剂用量对荧光强度的影响

Fig.2 Effect of extractant dosage on the fluorescence intensity

2.3 提取时间与温度的选择

提取时间和温度对As的提取效率影响较大,本文分别实验了提取时间和提取温度对提取效果的影响。结果表明,当提取温度为50℃、提取时间为30 min时提取效果最好。

2.4 掩蔽剂及用量的选择

在HG-AFS法中,采用控制酸度或掩蔽的方式是实现差减法测定不同元素价态的有效方法。利用控制酸度差减法测定As(Ⅲ)时,As(Ⅴ)也会产生一定的荧光信号,从而干扰As(Ⅲ)的测定。本文选用掩蔽差减法,在不加硫脲的情况下,分别实验了柠檬酸、柠檬酸钠、草酸、草酸钠、酒石酸、酒石酸钠对As(Ⅴ)的掩蔽效果,结果列于表2。柠檬酸钠对As(Ⅴ)的掩蔽效果最佳,而且As(Ⅲ)有较高的灵敏度。因此实验中选用柠檬酸钠作为掩蔽剂。进一步实验表明,柠檬酸钠的浓度为6 g/L时最佳(见图3)。

2.5 测定酸度的选择

HG-AFS法测定As时,介质的酸度不同,不同价态As的灵敏度也不同。因此控制合适的介质酸度,可以选择性地测定As(Ⅲ)。本文分别实验了不同浓度HCl介质对80 μg/L As(Ⅲ)荧光强度的影响和有无掩蔽剂存在时对80 μg/L As(Ⅴ)荧光强度的影响,结果如图4所示。当HCl浓度为0.24 mol/L时,As(Ⅲ)的荧光强度最大;不加入掩蔽剂时,As(Ⅴ)有较强的荧光信号;加入掩蔽剂柠檬酸钠后,As(Ⅴ)信号大大减小。综合考虑,本实验选择柠檬酸钠存在下的测定酸度为0.24 mol/L HCl。

表2 掩蔽剂对As(Ⅲ)和As(V)荧光强度的影响

Table 2 Effect of different masking agents on the fluorescence intensity of As(Ⅲ) and As(V)

掩蔽剂	掩蔽剂空白	荧光强度			
		As(Ⅲ)		As(V)	
		不加掩蔽剂	加掩蔽剂	不加掩蔽剂	加掩蔽剂
柠檬酸	20.3	1174.8	1203.8	435.3	697.5
柠檬酸钠	20.3	1174.8	1280.9	435.3	82.5
草酸	20.3	1174.8	1130.1	435.3	505.8
草酸钠	20.3	1174.8	1233.5	435.3	250.3
酒石酸	20.3	1174.8	1253.7	435.3	863.5
酒石酸钠	20.3	1174.8	1217.4	435.3	193.1

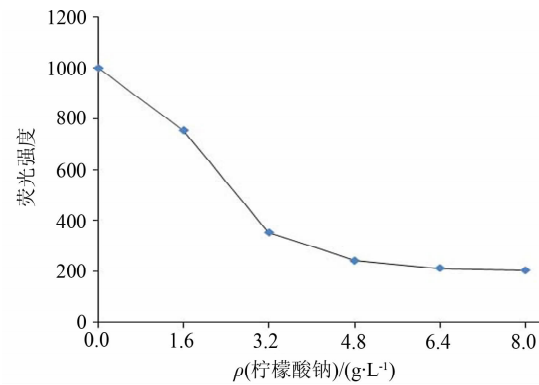


图3 柠檬酸钠浓度对As(V)荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of concentration of sodium citrate on the fluorescence intensity of As(V)

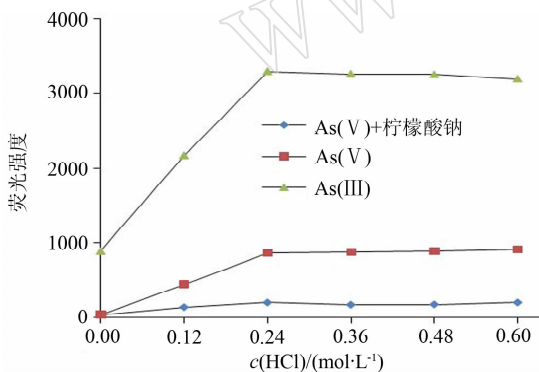


图4 As(Ⅲ)和As(V)测定酸度的优化

Fig. 4 Optimization the determination acidity of As(Ⅲ) and As(V)

2.6 方法线性范围、检出限和精密度

在最佳实验条件下测定绘制标准曲线,As的质量浓度在1.5~250 μg/L范围内荧光强度(I_f)与其质量浓度(ρ)呈线性关系,线性回归方程为 $I_f = 34.38\rho + 28.44$,相关系数为0.9996。

在仪器最佳工作条件下,测得方法检出限($k=3$)

为0.41 μg/L,分别对40 μg/L As标准溶液连续测定11次,其相对标准偏差(RSD)为1.33%。

2.7 共存元素的干扰

实验结果表明,相对于40 μg/L的As,在相对误差为±5%,硫脲或柠檬酸钠存在的条件下,2000倍Cu、Zn、Cd、Pb、Fe,1500倍Cr,1000倍Bi、Sb,800倍Se,500倍Mn,300倍Sn,200倍Ag,100倍Co、Ni,10倍Au、Pt、Hg对As的测定没有影响。

3 实际样品分析

按分析方法分别测定了国家标准物质和实际样品中As的含量,通过加标回收试验对方法进行验证,结果见表3和表4。As(Ⅲ)和As(V)的加标回收率分别为82.7%~95.3%和96.1%~107.6%。

表3 标准物质分析

Table 3 Analytical results of As in National Standard Reference materials

标准物质 编号	$w(\text{As})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/%
	标准值	本法测定平均值($n=5$)	
GBW07301	2.0	1.76	3.63
GBW07102	6.2	6.08	2.97
GBW07103	18.0	17.58	2.16

表4 样品分析及加标回收率

Table 4 Analytical results of As in samples and recovery tests of the method

样品编号	As的价态	$w(\text{As})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			回收率 $R/\%$
		样品测定 平均值	加标量	加标后 测定值	
实际样品1	As(Ⅲ)	0.47	1.50	1.90	95.3
	As(V)	8.04	13.50	21.01	96.1
	总As	8.51	15.00	22.91	96.0
实际样品2	As(Ⅲ)	0.42	1.50	1.66	82.7
	As(V)	9.27	13.50	23.79	107.6
	总As	9.69	15.00	25.45	105.1

4 结语

本文采用4.8 mol/L HCl在50℃的温度条件下超声提取30 min,可有效地提取水系沉积物中As(Ⅲ)和As(V)。柠檬酸钠掩蔽As(V)和控制溶液酸度相结合可以抑制As(V)的氢化物发生,大大提高As(Ⅲ)和As(V)价态比值测定的可靠性。建立的氢化物发生-原子荧光光谱测定As(Ⅲ)和As(V)的方法,具有操作简便、快速、精密度好,分析结果可靠、成本低的优点,作为沉积物中无机As的价态分析方法,具有一定的实用价值。

5 参考文献

- [1] 杨泽湘,王秀京,刘炳璋. 变价元素在找矿评价工作中的意义和指示作用[J]. 物探与化探, 2008, 32(6): 600-603.
- [2] 伯英,罗立强. 砷的地球化学特征与研究方向[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 569-575.
- [3] 马志玮. 水体沉积物中砷形态分析及其生物有效性研究[D]. 上海: 同济大学, 2007: 3.
- [4] 韦昌金,刘霁欣,裴晓华. 离子交换色谱-氢化物发生双道原子荧光法同时测定砷和硒形态[J]. 分析化学, 2008, 36(8): 1061-1065.
- [5] Wei C J, Liu J X. A new hydride generation system applied in determination of arsenic species with ion chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (IC-HG-AFS) [J]. *Talanta*, 2007, 73(3): 540-545.
- [6] 王振华,何滨,史建波,阴永光,江桂斌. 液相色谱-双通道原子荧光检测联用法同时测定砷和硒的形态[J]. 色谱, 2009, 27(5): 711-716.
- [7] 张华,王英锋,施燕支,陈玉红. 高效液相色谱及联用技术在砷形态分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 386-390.
- [8] 顾婕,施伟华,温晓华,张琢,何中发,邵超英. 砷形态分析方法[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2009, 35(2): 62-68.
- [9] 彭岚,谈明光,李玉兰,张桂林,陈建敏,金婵,李燕. 微波辅助萃取-液质联用技术测定底泥砷、硒的化学形态[J]. 分析试验室, 2006, 25(5): 10-14.
- [10] 何小青,刘湘生,潘元海,姚建明. HPLC-ICP-MS 联用技术应用于砷的形态分析[J]. 现代科学仪器, 2004(4): 33-36.
- [11] Szpunar J, McSheehy S, Polek K, Vacchina V, Mounicou S, Rodriguez I, Łobiński R. Gas and liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for environmental speciation analysis—Advances and limitations [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(7): 779-793.
- [12] Thomas P, Finn J K, Williams J G. Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled HPLC/ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(12): 1367-1372.
- [13] 解楠,徐红斌,胡其敏,李亦奇. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱和原子荧光光谱测定海产品中总砷含量差异的研究[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 645-649.
- [14] 金航,王元忠,杨美权,杨维泽,赵振玲,张智慧,吴莉华,刘莉,刘大会,张金渝. 流动注射-氢化物发生-ICP-AES 测定滇龙胆中的有害元素[J]. 光谱实验室, 2010, 27(6): 2431-2433.
- [15] Xiong C M, He M, Hu B. On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 76: 772-779.
- [16] Fuentes E, Pinochet H, Gregori I D, Potin-Gautier M. Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(7): 1279-1289.
- [17] 郭敬华,马辉,王水锋. 原子荧光光谱法测定土壤和水系沉积物国家标准物质中砷[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 182-184.
- [18] 刘昌岭,江志刚,姜彤璋. 氢化物-原子荧光法测定大洋沉积物中的砷[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 37-39.
- [19] 张静,刘晓端,江林. 土壤中不同形态砷的分析方法[J]. 岩矿测试, 2008, 27(3): 179-183.
- [20] 武素茹,谷松海,姚传刚,王虹,马德起,苏明跃. 微波消解试样-氢化物发生-原子荧光光谱法测定铁矿石中砷[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(9): 1043-1045.
- [21] 赵永红,高国伟. 土壤样品中微量砷的形态分析方法研究[J]. 南方冶金学院学报, 2003, 24(2): 59-63.
- [22] 陈锦凤,高国伟. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中水溶态 As(Ⅲ) 和 As(V) 的方法研究[J]. 江西化工, 2005(2): 78-81.
- [23] 周康民,汤志云,肖灵,黄光明,江冶,高孝礼. 土壤及水中 As 价态分析方法研究[J]. 地质学刊, 2008, 32(3): 189-197.
- [24] 刘汉东,史建波,池泉,汤志勇,金泽祥,熊采华. 流动注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中有效态 As(Ⅲ) 和 As(V) [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 862-864.
- [25] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods and response of corn [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1970, 35(1): 101-105.
- [26] Georgiadis M, Cai Y, Solo-gabriele H M. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(1): 22-29.
- [27] Anawar H M, Garcia-Sanchez A, Regina I S. Evaluation of various chemical extraction methods to estimate plant-available arsenic in mine soils [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(8): 1459-1467.
- [28] 赵秋香,李海萍,赵文海,张汉萍,张华新. 土壤中毒性元素 As 的形态分析及其测定[J]. 分析试验室, 2007, 26(2): 56-59.
- [29] 黄瑞卿,王果,汤榕雁,廖上强,陈炎辉. 酸性土壤有效砷提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 610-615.
- [30] 肖玲,赵允格. 石灰性土壤中有效砷提取剂的选择[J]. 陕西环境, 1996, 3(3): 17-21.