

原子荧光法分析水中砷的实验条件探讨

王钰

(福建省泉州市惠安环境监测站, 福建 泉州 362100)

摘要:利用我国具有独立知识产权的原子荧光光度计,基于HJ 694-2014《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》方法原理,运用原子荧光法探讨并改进砷实验分析条件。在预处理过的待测溶液中加入一定比例的硫脲,并于35℃水浴环境中静置10 min进行预还原后,以水为载流,1%硼氢化钾与0.5%氢氧化钾做还原剂进行分析的实验方案,能达到标准方法要求的精密度与正确度。此实验方案具有简便、快速、节约试剂使用的优点。

关键词:载流;硫脲;水浴温度;放置时间;原子荧光

中图分类号:O657.31 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)01-0045-05

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.01.09

Exploration of Experimental Conditions for the Analysis of Arsenic in Water by Atomic Fluorescence Spectrometry

Wang Yu

(Hui'an Environmental Monitoring Station, Quanzhou, Fujian 362100, China)

Abstract: A scheme for exploring and optimizing the experimental analysis conditions of arsenic using the atomic fluorescence spectrometry (AFS), which is based on the principle of the HJ 694-2014《determination of mercury, arsenic, selenium, bismuth and antimony in water quality by atomic fluorescence spectrometry》method and employs an atomic fluorescence spectrometer with independent intellectual property rights in China. In this experimental scheme, a certain proportion of thiourea is added to the pretreated solution to be tested, followed by standing for 10 minutes in a water bath at 35℃ for prereduction. Subsequently, water is used as the carrier flow, and a mixture of 1% potassium borohydride (KBH₄) and 0.5% potassium hydroxide (KOH) serves as the reducing agent for the analysis. This scheme can meet the precision and accuracy requirements specified in the standard method, and also boasts the advantages of simplicity, rapidity, and reduced reagent consumption.

Key words: carrier solution; Thiourea; water bath temperature; standing time; Atomic fluorescence

引言

砷作为元素周期表中第33号元素,毒性很强,是污水综合排放标准中第一类污染物,也被列入环境优先污染物黑名单。砷可通过污染水源、农药、工业排放等途径进入人体,长期摄入可能诱发皮肤癌、肺癌、膀胱癌等恶性肿瘤。监测砷的存在和浓度可以帮助评估土壤、水源和大气中的污染程度,确保环境和人类健康的安全。目前水环境中砷的

分析方法主要包括紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、X射线荧光光谱法(XRF)、原子荧光光谱法(AFS)等^[1-3],其中原子荧光法近年来发展迅速,具有操作简便、灵敏度高、背景干扰小、线性范围宽且重现性好的优点。原子荧光光度计也是大多数监测机构都具备的仪器。本研究以北京海光HGF-S3型原子荧光光度计为例,从载流介质及其浓度、预还原剂、水浴温度、放置时间等方面进行

收稿日期:2025-07-03

作者简介:王钰(1985—),女,工程师,主要从事环境监测分析。Email:372061689@qq.com

分析与探讨^[4],为达到快速实验、减少试剂消耗提供了实验方向。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

原子荧光光度计: HGF-S3型,北京海光仪器有限公司。

自动进样器: AS-60型,北京海光仪器有限公司。

电子分析天平: AL-204型,梅特勒托利多(上海)有限公司。

纯水机: Milli-Q Direct8型,法国Merck Milli-Q。

盐酸、硼氢化钾:均为优级纯,国药集团化学试剂有限公司。

硫脲、抗坏血酸、氢氧化钾:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

砷标准溶液:批号-103017,100 mg/L,不确定度2%;砷标准物质:批号-200460,44.4±3.2 μg/L;批号-208401,8.35±0.46 μg/L。均来自北京环标科创有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

(1)载流:水;5%盐酸;10%盐酸;20%盐酸。

(2)预还原体系:10%硫脲(10 g硫脲固体充分溶解于100 mL水中);10%硫脲-抗坏血酸(10 g硫脲固体与10 g抗坏血酸充分溶解于100 mL水中);10%抗坏血酸(10 g抗坏血酸充分溶解于100 mL水中);待测样中的掩蔽剂不少于1%,当日配制使用。

(3)还原剂:1%硼氢化钾与0.5%氢氧化钾(现配现用)。

(4)1 mg/L砷标液(中间标液):取0.5 mL的100 mg/L的砷标液以纯水定容至50 mL;砷质控样:取10 mL的砷标准物质以5%盐酸定容至250 mL。

1.2.2 仪器工作条件

仪器工作条件见表1。

表1 砷的测定仪器工作条件

负高压(V)	250	主阴极电流(mA)	30
载气流量(mL/min)	300	辅阴极电流(mA)	15
辅助气流量(mL/min)	100	测量方式	标准曲线法
屏蔽气流量(mL/min)	400	读数方式	峰面积
读数时间(s)	18	延迟时间(s)	14

1.2.3 工作曲线绘制

分别取0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL的1 mg/L砷标液于6个50 mL比色管中,向其中加入2.5 mL盐酸,5 mL的1.2.1预还原体系溶液并定容至刻度线,配制成0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、6.0 μg/L、8.0 μg/L、10.0 μg/L浓度曲线点。浓度由低至高自动进样分析,以原子荧光强度为纵坐标,砷浓度为横坐标,绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同预还原剂的影响

将配制好的10%硫脲、10%抗坏血酸、10%硫脲-抗坏血酸混合液三种不同的预还原剂分别加入至已经稀释10倍的砷标准物质溶液中(批号为204460)和经消解的实际水样中(以工业废水污水处理厂外排废水为例),室温放置30 min后,在5%盐酸载流、1%硼氢化钾-0.5%氢氧化钾还原体系与表1的仪器工作条件下上机分别连续测定7次。具体结果见表2和表3。

表2 在不同的预还原剂作用下砷标准物质(204460,44.4±3.2 μg/L)测定结果

预还原剂	硫脲	抗坏血酸	硫脲-抗坏血酸
7次测定均值(μg/L)	44.1	39.9	45.3
δ(相对误差)/%	-0.7	-10.1	2.0
加标量(μg/L)	100	100	100
7次加标回收测定均值(μg/L)	134.5	109.2	140.8
加标回收率/%	90.4	69.3	95.5

表3 在不同预还原剂作用下的实际水样测试结果

不同的预还原剂	硫脲+抗坏血酸	硫脲	抗坏血酸
第1次测试砷浓度(μg/L)	5.0	5.0	1.0
第2次测试砷浓度(μg/L)	4.9	5.1	1.0
第3次测试砷浓度(μg/L)	5.0	5.0	1.0
第4次测试砷浓度(μg/L)	5.0	4.9	1.0
第5次测试砷浓度(μg/L)	5.0	5.1	1.0
第6次测试砷浓度(μg/L)	5.0	4.9	0.9
第7次测试砷浓度(μg/L)	5.0	5.0	0.9
平均值(μg/L)	5.0	5.0	1.0

通过表2实验结果发现,单独使用硫脲做预还原剂与使用硫脲-抗坏血酸混合液做预还原剂的效

果差别不大,测定砷标准物质(204460)浓度结果分别为 44.4 $\mu\text{g/L}$ 与 45.3 $\mu\text{g/L}$, 相对误差、加标回收率也都满足实验的质量要求;而单独使用抗坏血酸做预还原剂测定砷标准物质(204460)浓度结果为 39.9 $\mu\text{g/L}$, 从测定结果、相对误差、加标回收率进行评价来看,单独使用抗坏血酸做预还原剂测定砷标准物质不符合质量要求。

通过表3实验结果发现,单独使用硫脲做预还原剂与使用硫脲-抗坏血酸混合液做预还原剂的测定结果差别不大;而单独使用抗坏血酸做预还原剂的测定结果与分别使用硫脲、硫脲-抗坏血酸混合液做预还原剂的测定结果差别很大。这是因为在预处理过程中将 As^{5+} 还原成 As^{3+} 的还原剂有效成分是硫脲,抗坏血酸并没有起到还原剂的作用^[5-6]。因此,在保证实验准确度与精密度的前提下,可以采用硫脲做预还原剂进行实验分析。

2.2 不同浓度盐酸载流的影响

相关实验研究表明,盐酸最适合用于原子荧光光谱法分析砷的载流,硫酸与硝酸均不适合^[7]。以标准曲线绘制、空白溶液的荧光响应值以及 4.0 $\mu\text{g/L}$ 砷溶液荧光响应值的精密度来考察水和不同浓度载流对实验的影响效果。按照 1.2.3 工作曲线绘制的步骤,分别以水、5% 盐酸、10% 盐酸、20% 盐酸等不同浓度的盐酸做载流^[8], 以在 1% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾还原体系与表 1 的仪器工作条件下绘制标准曲线。测试结果如图 1。

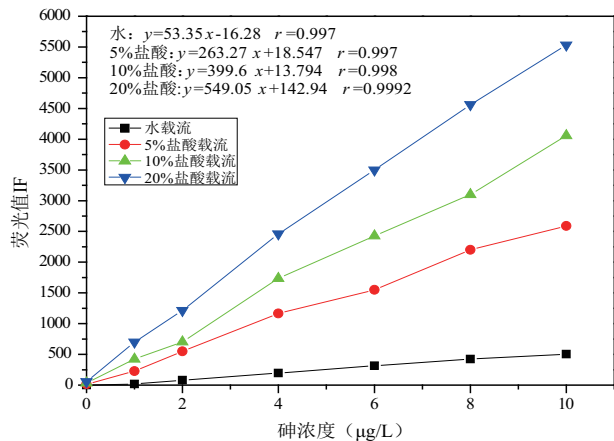


图 1 不同载流绘制的标准曲线

通过图 1 可以看出,水和不同浓度盐酸做载流对曲线相关系数的影响不大,相关系数都可以达到 0.995 以上。

以水和不同浓度盐酸做载流,在 1% 硼氢化

钾-0.5% 氢氧化钾还原体系与表 1 的仪器工作条件下上机分别连续测定 7 次空白溶液与 4.0 $\mu\text{g/L}$ 砷溶液。测试结果如图 2、图 3。

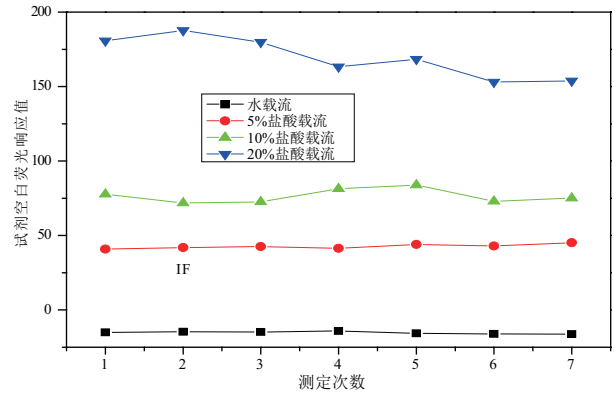


图 2 不同载流下空白溶液的原子荧光强度

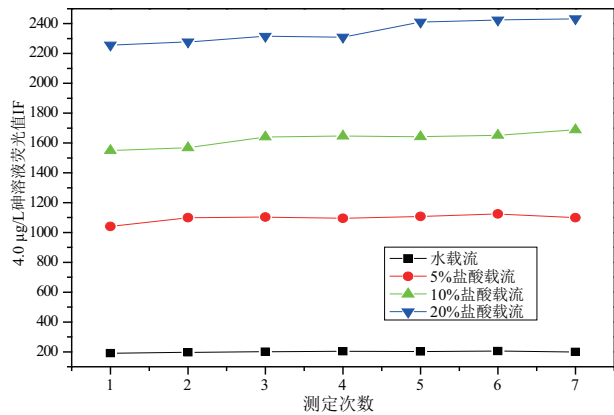


图 3 不同载流下砷溶液的原子荧光强度

通过图 2 与图 3 结果可以看出,盐酸浓度越高,空白溶液与 4.0 $\mu\text{g/L}$ 砷溶液的荧光值越大,且荧光值的波动较大。如果空白值过高,将影响工作曲线的线性、测量的准确度^[7]。结合图 2 与图 3 的结果,本实验进一步对比水和 5% 盐酸作载流时管路的记忆效应^[9-10]。

分别以水作载流和 5% 盐酸作载流,交替测定 6.0 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液和试剂空白,对比管路的记忆效应情况,结果见表 4。

从表 4 结果可以看出,以水作载流测定砷标准溶液和试剂空白,两者的原子荧光强度 RSD 比 5% 盐酸做载流时更小。水做载流不仅可以减少试剂用量而且在消除管路的记忆效应方面优于 5% 盐酸做载流。考虑市面上大多数原子荧光仪器进样采用的是 5% 稀盐酸作为载流断续流动式进样,用量很大,易造成试剂的浪费。从节约试剂和消除记忆效应的角度选择用水作载流。

表4 记忆效应

类型	荧光强度值(水做载流)							RSD/%
6.0 $\mu\text{g/L}$ 砷溶液	1 643.63	1 649.63	1 628.71	1 644.22	1 628.83	1 638.66	1 616.55	11.6
试剂空白	354.69	358.91	352.66	357.26	358.91	350.44	343.57	5.51
类型	荧光强度值(5% 盐酸做载流)							RSD/%
6.0 $\mu\text{g/L}$ 砷溶液	1 805.85	1 811.28	1 786.27	1 785.65	1 807.28	1 748.41	1 781.27	21.8
试剂空白	429.12	432.18	435.22	421.23	457.52	449.99	448.77	13.1

2.3 不同水浴温度与放置时间的影响

取7支50 mL比色管,各向其中分别加入2 mL质控样(有证标准物质编号208401, $8.35 \pm 0.46 \mu\text{g/L}$)、5 mL 10% 硫脲溶液、2.5 mL 盐酸后定容至刻度线,盖上塞子摇匀。考虑南方气温情况,设置15 $^{\circ}\text{C}$ 、22 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 七个水浴温度的梯度。将上述7支配好溶液的比色管分别放入15 $^{\circ}\text{C}$ 、22 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 七个水浴锅中,依次放置5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min后在水做载流、1% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾还原体系与表1的仪器工作条件下上机测定。具体测定结果见图4。

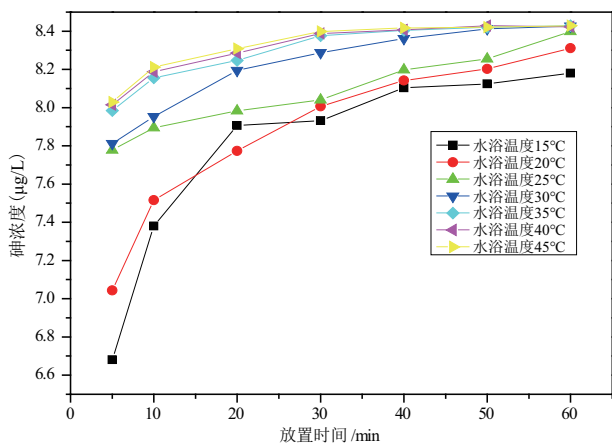


图4 不同水浴温度下不同放置时间的测定结果

从图4可以看出水浴温度越低需要放置时间越长才能达到理想的还原效果。尤其在春季、冬季实验室温度较低,若想快速得到实验分析结果,需要对水样进行水浴加热恒温一定时间。在水浴温度15 $^{\circ}\text{C}$ 下放置至少50 min,硫脲能将质控样中五价砷还原97%以上;在水浴温度20 $^{\circ}\text{C}$ 下放置约40 min,硫脲能将质控样中五价砷还原97%以上;在水浴温度25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置约30 min,硫脲能将质控样中五价砷还原96%以上;在水浴温度30 $^{\circ}\text{C}$ 下放置约20 min,硫脲能将质控样中五价砷还原97%以上;在水浴温

度35 $^{\circ}\text{C}$ 下放置约10 min,硫脲能将质控样中五价砷还原97%以上;在水浴温度40 $^{\circ}\text{C}$ 下放置约10 min,硫脲能将质控样中五价砷还原97%以上;在水浴温度45 $^{\circ}\text{C}$ 下放置约10 min,硫脲能将质控样中五价砷还原98%以上。

通过实验得出单独使用硫脲做预还原剂还原五价砷溶液的最佳分析条件为样品在水浴温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 下放置10 min后再上机分析,这样在满足实验质量保证前提下节约实验时间,节省实验试剂的使用,也避免了抗坏血酸保存不当引起的不确定干扰。

2.4 实际样品及加标样品测定

采用电热板对海水、生活污水、工业废水实际样品进行消解。各取两份消解后的同一样品25 mL于50 mL的比色管中(一份为实际样品测定,另一份为加标样品测定),再依次向比色管中加入5 mL 10% 硫脲、2.5 mL 盐酸,加水定容至刻度线,摇匀后,放入35 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中放置10 min。利用HGF-S3型原子荧光光度计,在水做载流、1% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾还原体系与表1的仪器工作条件下上机分析测定。测定结果见表5。

从表5可以看出,实际样品的加标回收率都能满足实验质量控制的要求。进一步表明了本实验条件在环境监测中的适用性。

3 结论

本实验使用硫脲作为预还原剂并与经过前处理的待测溶液混合后再进行10 min的35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴恒温加热,以水做载流的进样方式、1% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾还原体系与250 V 负高压、30 mA 电流、300 mL/min 载流流量的仪器工作条件下上机分析测定,结果的准确度与精密度良好,能够满足HJ 694-2014《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》的要求,操作方便、节省试剂、节约时间,对于批

表5 不同实际样品的分析及加标回收测定情况

测定结果	海水		生活污水		工业废水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
第一次($\mu\text{g/L}$)	2.4	7.0	3.2	7.8	5.2	9.8
第二次($\mu\text{g/L}$)	2.4	7.0	3.2	7.9	5.3	9.7
第三次($\mu\text{g/L}$)	2.4	7.0	3.2	8.0	5.2	9.9
平均值($\mu\text{g/L}$)	2.4	7.0	3.2	7.9	5.2	9.8
加标量($\mu\text{g/L}$)	5.0		5.0		5.0	
加标回收率(%)	92.0		94.0		92.0	

量监测分析有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 高丽丽. 测定地下水中总砷含量的方法比较[J]. 当代化工研究, 2022, 16: 50-52.
- [2] 张春玲. 三种水中砷测定方法比较研究[J]. 资源节约与环保, 2017(09): 48-49.
- [3] 石远新. 原子荧光法测定农业土壤中总砷、总汞方法的改进[J]. 甘肃科技, 2023, 39(9): 44-50.
- [4] 丁冬梅, 杨华, 李炜. 原子荧光光谱法测定砷过程中还原反应条件的优化[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(3): 261-266.
- [5] 毛艳, 肖莹洁, 刘金霞, 等. 硫脲、抗坏血酸对原子荧光测定砷的影响[J]. 分析仪器, 2020, 5: 95-98.
- [6] 杨丽. 5% 硫脲+5% 抗坏血酸及 10% 硫脲对水中低浓度砷测定的影响[J]. 化学工程与装备, 2022, 5: 54-57.
- [7] 李文琦, 李自芹, 贾文婷. 不同酸载流对原子荧光测饮用水中砷的影响[J]. 新疆农业科技, 实验技术, 2022, 6: 53-57.
- [8] 王陈敏. 原子荧光三道同测汞砷的方法探究[J]. 当代化工研究, 2023(22): 62-64.
- [9] 杨珍, 贺攀红, 杨有泽, 等. 以水为载体—原子荧光光谱法测定大米中的痕量砷、汞[J]. 理化检验—化学分册, 2020, 56(9): 989-993.
- [10] 马琳, 杨珍, 贺攀红, 等. 水为载体—原子荧光光谱法测定不同部位茶叶中的砷[J]. 山东化工, 2022, 51(12): 127-129.

《福建分析测试》启用科技期刊学术不端文献检测系统 (AMLC)

为进一步提高期刊的审稿效率、确保稿件质量;避免抄袭、一稿多投、伪造等学术不端行为,《福建分析测试》编辑部从即日起对所有来稿采用中国知网(www.cnki.net)的“科技期刊学术不端文献检测系统”(简称“AMLC”)进行自动检测,检测结果作为稿件录用的参考依据。该系统以《中国学术文献网络出版总库》为全文比对数据库,可检测抄袭与剽窃、伪造、篡改、不当署名、一稿多投等学术不端文献。

《福建分析测试》编辑部
2026年1月