

刘景龙, 吴巧丽. 原子荧光光谱仪工作温度对水体中砷含量测定的影响[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 228 - 232.

LIU Jing-long, WU Qiao-li. Effect of Temperatures on Determination of Arsenic in Water by Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 228 - 232.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201804260052】

原子荧光光谱仪工作温度对水体中砷含量测定的影响

刘景龙, 吴巧丽

(铜陵市环境监测中心站, 安徽 铜陵 244000)

摘要: 氢化物发生-原子荧光光谱法受到仪器工作温度的影响主要来自于氢化物发生反应和仪器漂移, 工作温度升高会增加仪器的背景值, 而过低的工作温度又不利于氢化物发生反应进行。本文根据原子荧光光谱测定水体中砷的方法, 在 10℃、20℃ 和 30℃ 的工作温度条件下, 分别测试校准曲线、空白样品、自配质控样品和有证标准物质来确定最适宜的工作温度。结果表明: 三个温度条件下的校准曲线均具有较好的线性相关性; 仪器工作温度过高会引起空白荧光值变大、检出限升高, 同时会造成仪器灵敏度的降低, 增加了样品测试误差, 测试结果不能满足准确度的要求。本文提出, 利用原子荧光光谱法测定砷含量时, 应控制仪器工作温度在 10~20℃, 并且保证温度变化相对稳定。

关键词: 水体; 砷; 原子荧光光谱法; 氢化物发生; 工作温度; 灵敏度

要点:

- (1) 原子荧光光谱仪的工作温度影响其氢化物发生反应及仪器的背景值。
- (2) 随着工作温度的升高, 原子荧光光谱仪对砷元素的检出限会随之升高。
- (3) 随着工作温度的升高, 原子荧光光谱仪对砷元素的灵敏度会随之下降, 甚至影响准确度。

中图分类号: O657.31; O613.63

文献标识码: B

砷是一种富集性很强的有毒元素, 其污染主要来自矿山、肥料、煤矿、农药和电池工业, 致使有毒元素在环境水体和土壤中扩散, 再通过食物链传递至人体, 人体长期摄入会引起较严重的砷中毒, 因此砷是水质和土壤质量评价的必测元素。砷元素的分析主要面临着分析浓度低、干扰因素多和有机砷的氢化物发生率不高等问题^[1], 目前砷的测试方法有石墨炉原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)、电感耦合等离子体质谱法等。其中 HG-AFS 法具有高灵敏度、低检出限、线性范围宽等优点^[2-3], 在矿物分析^[4-5]、水质监测^[6-8]、土壤分析^[9-11]等领域得到了广泛应用。为提高 AFS 法测定水质中砷含量的准确性, 多家实验室和监测机构对测量条件进行了探究, 例如齐素芬^[12]从仪器操作角度获得了低而稳定的空白值, 李学文等^[13]也通过实验讨论了仪器工作条件的选择, 岳宇超等^[14]通过软件设计正交实验研究了最佳测试砷的实验条件。

原子荧光光谱仪除了对仪器自身的工作条件要求非常严格, 对仪器使用的外部环境温度同样有较高要求, 环境温度不但影响仪器对原子荧光强度的稳定检测, 而且对被测元素氢化物发生反应过程有较为明显的影响。目前根据国家标准 GB/T 21191—2007《原子荧光光谱仪》的规定, 仪器的正常工作温度应在 15~30℃, 但是我国很多地区如长江中下游地区的早晚温差较大, 很难保证仪器工作温度的稳定, 导致在测量过程中仪器漂移, 背景值波动大, 氢化物发生反应程度发生变化, 进而造成测量的不准确。本文根据 AFS 法测定水体中砷含量的环保行业标准 HJ 694—2014《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》, 通过砷校准曲线的绘制、空白样品、自配质控样品、砷有证标准物质样品测试等实验, 探究了不同室温条件下 AFS 法测定砷含量的检出限、精密度和准确度, 得到了更为合适的仪器工作温度条件。

收稿日期: 2018-04-26; 修回日期: 2018-08-13; 接受日期: 2019-01-04

作者简介: 刘景龙, 硕士, 工程师, 从事环境监测分析工作。E-mail: ljlby@126.com。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

PF7 原子荧光分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司研制)。工作条件为:负高压 270V,灯电流 40mA,原子化器高度 8mm,加热温度 200℃,载气流量 300mL/min,屏蔽气流量 600mL/min,读数方式为峰面积,读数时间 15s,自动稀释,自动进样。

1.2 主要试剂

载流液:5% 盐酸(优级纯)。

还原剂:1.5g 硼氢化钾(纯度 95% 以上)溶于 100mL 的 0.5% 氢氧化钠溶液中。

硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取硫脲(分析纯)和抗坏血酸(分析纯)各 5g 溶于 100mL 水中,溶解并混合均匀,临用现配。

所用仪器均用 50% 的硝酸浸泡 48h 后用纯水冲洗干净。

1.3 实验步骤

1.3.1 校准曲线的绘制

采用 5.0% 盐酸作载流,硼氢化钾溶液(1.5% 硼氢化钾+0.5% 氢氧化钠)作还原剂,砷标准系列浓度为 0.00、4.00、8.00、12.0、16.0、20.0 $\mu\text{g/L}$,分别在 10℃、20℃、30℃ 的温度条件下上机测试,得到三组校准曲线方程。

1.3.2 空白样品的测定

取 5mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,用 10% 盐酸定容至 50mL 比色管中。分别在 10℃、20℃、30℃ 的温度条件下稳定 30min 以上,然后在对应的温度条件下,以测定校准曲线时相同的测试条件,分别对空白样品进行 11 次连续测定。

1.3.3 标准样品的测定

对三个浓度的自配质控样品和水质砷有证标准样品 200446(GSB 07-3171-2014),在 10℃、20℃、30℃ 的温度条件下,采用对应的校准曲线进行测定。

2 结果与讨论

2.1 线性相关性和灵敏度的比较

通过对同一校准系列溶液在不同温度下测试并绘制的校准曲线,来考察不同温度下曲线的线性相关性,并为空白样品和标准样品的测量提供对应的测试基准和曲线方程。标准溶液分别在 10℃、20℃、30℃ 的工作温度下,利用仪器自动稀释功能,测定 6 个浓度的校准系列溶液对应的荧光强度值,并绘制对应三组校准曲线,如图 1 所示。

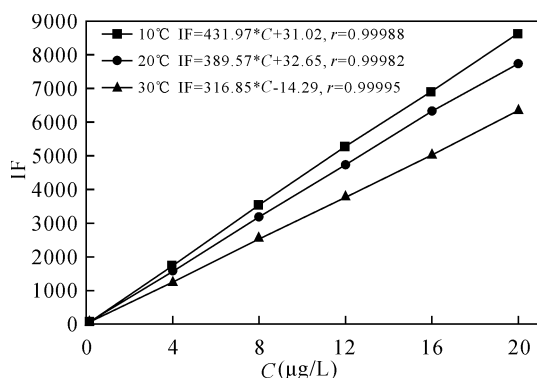


图1 不同工作温度条件下校准曲线

Fig. 1 Standard curves in different working temperatures

由图 1 可知,在不同工作温度条件下,三组校准曲线均具有较高的线性相关性,符合测试对曲线线性要求,可以在对应温度的校准曲线方程下进行空白试验和样品试验。在 10℃、20℃、30℃ 条件下绘制的校准曲线斜率分别为 431.97、389.57 和 316.85,说明仪器的工作温度越高,获得的校准曲线方程的斜率反而越低,表明仪器测试的灵敏度越低,进而可能影响测试结果的稳定性和准确性。以下通过空白样品、质控样品和标准样品的测定,进一步探究不同工作温度下的检出限、准确度和精密度。

2.2 检出限的比较

在绘制完成的校准曲线基础上,分别于 10℃、20℃、30℃ 三个室温条件下连续 11 次测定不同温度下的空白样品,计算各温度条件下仪器的检出限。空白样品测得荧光强度算术平均值分别为 30.39、28.73 和 42.91,标准偏差为 2.56、4.92 和 4.57(表 1);根据校准曲线计算出空白样品的浓度,三个温度下的算术平均值分别为 0.0010 $\mu\text{g/L}$ 、0.0015 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1805 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 0.0022、0.0033 和 0.0144。可见,温度条件的变化会对空白样品的测试浓度产生明显的影响,即仪器的工作环境温度影响氢化物发生反应和雾化温度,高的环境温度会使得热噪声升高,测得空白样品的值升高^[15]。

根据 GB/T 21191-2007 中计算检出限的方法,即空白溶液荧光强度的 3 倍的标准偏差与校准曲线斜率的比值。可得三个温度下,检出限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04 $\mu\text{g/L}$,虽然均低于 HJ 694-2014 中的检出限 0.3 $\mu\text{g/L}$,但根据近年来的文献报道^[16-17],AFS 法测定砷含量在一定的线性范围内完全可以达到 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。可见仪器工作温度上升,造成空白样品测试的不稳定,标准偏差增大,检出限也相应地变高,因此可以通过适当地降低仪器的工作温度来降低仪器的检出限。

表1 不同室温条件下空白样品的荧光强度

Table 1 Intensity of blank samples in different room temperature

室温 (°C)	连续 11 次空白荧光强度 测量值				测量 均值	标准 偏差	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
10	31.73	28.86	34.15	26.28	30.39	2.56	0.02
	30.24	30.52	31.09	30.27			
	26.05	33.53	31.56				
20	35.73	35.99	30.07	32.04	28.73	4.92	0.04
	32.40	25.80	27.10	22.78			
	28.58	22.21	23.78				
30	44.75	46.10	50.32	41.61	42.91	4.57	0.04
	42.09	41.38	36.10	43.51			
	34.72	44.03	47.44				

2.3 准确度和精密度的比较

利用不同工作温度下的校准曲线,通过对浓度分别为 $2\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$ 、 $15\mu\text{g/L}$ 的自配质控样品 1#、2#和 3#进行准确度验证,计算相对误差;再用三条校准曲线分别对砷水质标准样品进行连续 9 次测试,计算相对标准偏差,以验证其精密度。

由表 2 可知,三个高、中、低浓度的自配质控样在 10°C 和 20°C 的工作温度下测试结果的相对误差明显低于 30°C 的测试结果。 30°C 的工作温度下,从三个浓度的测试结果来看,高浓度样品测试结果偏高,低浓度样品测试结果偏低,尤其是低浓度样品误差高达 7.7%。由于 30°C 条件下获得的校准曲线斜率偏低,灵敏度较低,较小的荧光值波动便会引起测试浓度较大的偏差。低浓度样品测试时,较高的温度使得氢化物发生反应剧烈产生大量氢气,稀释了氩氢火焰,使得测试结果偏低^[4];而高浓度样品测试时,充分的氢化物发生反应使得样品中砷元素最大限度地转化为砷化氢,加上持续的高温工作条件,仪器背景值的增加,从而使得测试结果偏高^[18]。

由表 3 可知,在三次不同工作温度下,标准样品的 9 次测定均值分别为 $27.1\mu\text{g/L}$ 、 $25.7\mu\text{g/L}$ 和 $28.5\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 0.96%、0.86% 和 0.64%。虽然在不同仪器工作温度下,样品的测试结果均具有良好的精密度,并且在 10°C 和 20°C 室温下,标准样品连续 9 次的测定值及算术平均值均满足标样认定值的质控范围 $26.0 \pm 2.0\mu\text{g/L}$;但是在 30°C 工作温度下,连续 9 次测试结果的相对误差达到 9.6%,并且超出了标样认定值的合格范围,判定为不合格。可以看出,高温条件下,仪器灵敏度下

表2 不同工作温度条件下测定自配质控样品的浓度

Table 2 Concentration of QC samples at different working temperatures

室温 (°C)	质控 1# ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	质控 2# ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	质控 3# ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
10	2.06	3.0	10.3	3.0	15.2	1.3
20	1.90	4.5	10.4	4.0	15.4	2.7
30	1.85	7.7	9.63	3.7	15.8	5.6

表3 不同工作温度条件下测定标准样品的浓度

Table 3 Concentration of standard samples at different working temperatures

室温 (°C)	标准样品 9 次测试值 ($\mu\text{g/L}$)					平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差(%)	相对误差 (%)
10	27.4	27.1	27.1	27.5	27.0	27.1 (合格)	0.96	4.2
	27.5	27.0	26.9	26.8				
20	25.9	26.0	25.9	25.8	25.6	25.7 (合格)	0.86	1.2
	25.6	25.5	25.5	25.3				
30	28.4	28.5	28.8	28.6	28.7	28.5 (不合格)	0.64	9.6
	28.3	28.7	28.6	28.3				

降的同时,高浓度样品测试结果偏高。因此,仪器工作温度对 AFS 法测试砷具有较大的影响,虽然在不同工作温度条件下可以得到良好的线性、满足要求的检出限和良好的精密度;但是在准确度实验中,工作温度过高时会引起样品的误差较大,甚至在标准样品测定过程中不能获得符合质控范围的结果,不能满足准确度的要求。

3 结论

AFS 仪器的工作温度影响氢化物发生过程和仪器漂移,对砷含量测定的准确性具有较大影响。在低温条件下可以获得更低检出限,而适当提高工作温度可以使得氢化物反生反应过程充分,被测样品中的砷元素完全转化为砷化氢,测试结果具有更高的稳定性和精密度。但是,工作温度 30°C 实验结果表明仪器工作温度过高会引起原子荧光强度降低,降低仪器的灵敏度,不但提高了仪器检出限,而且容易造成较大的实验误差,甚至不能满足准确度的要求。因此,在使用 AFS 测定水质监控样品中的砷含量时,应特别注意室内工作温度的变化范围和稳定程度,控制在 $10 \sim 20^\circ\text{C}$,并且最大限度地减少温度的波动,以保障测定的准确性。

4 参考文献

- [1] 杨常青,张双双,吴楠,等.微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法和质谱法测定高有机质无烟煤中汞砷的可行性研究[J].岩矿测试,2016,35(5):481-487. Yang C Q, Zhang S S, Wu N, et al. Feasibility study on content determination of mercury and arsenic in high organic anthracite by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5):481-487.
- [2] 李刚,胡斯宪,陈琳玲.原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J].岩矿测试,2013,32(3):359-376. Li G, Hu S X, Chen L L. Innovation and development for atomic fluorescence spectrometry analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3):359-376.
- [3] 张锦茂,梁敬,董芳.中国30多年来原子荧光光谱仪器的发展与应用[J].中国无机分析化学,2013,3(4):1-10. Zhang J M, Liang J, Dong F. Development of vapor generation-atomic fluorescence spectrometer and its applications in China in last more than thirty years[J]. Inorganic Analytical Abstracts of China, 2013, 3(4):1-10.
- [4] Li Z X, Yang X M, Guo Y A, et al. Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry [J]. Talanta, 2008, 74:915-921.
- [5] 刘曙,华若男,朱志秀,等.原子荧光光谱法测定萤石中砷含量:实验室内验证[J].分析试验室,2015,34(8):939-943. Liu S, Hua R N, Zhu Z X, et al. Determination of arsenic content in fluorite by atomic fluorescence spectrometry: In-house validation [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(8):939-943.
- [6] 何军,冯伟.氢化物发生-原子荧光法同时测定水中的砷和铅的研究[J].中国环境监测,2011,27(5):30-32. He J, Feng W. Simultaneous determination of trace amount of As and Pb in water by HG-AFS[J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(5):30-32.
- [7] Yang X A, Lu X P, Zhang W B, et al. Selective determination of four arsenic species in rice and water samples by modified graphite electrode-based electrolytic hydride generation coupled with atomic fluorescence spectrometry [J]. Talanta, 2016, 159:127-136.
- [8] Carolina L T, Rodrigo A G, Marlo S A, et al. Determination of total arsenic in seawater by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2010, 96:157-160.
- [9] 张庆建,丁仕兵,郭兵,等.原子荧光光谱法测定固体废物——氧化皮中的砷[J].中国无机分析化学,2013,3(2):25-27. Zhang Q J, Ding S B, Guo B, et al. Determination of arsenic in mill scale solid waste by atomic fluorescence spectrometry [J]. Inorganic Analytical Abstracts of China, 2013, 3(2):25-27.
- [10] 张洪文,张永辉,韩康琴,等.多道全自动原子荧光光谱法测定土壤中的砷和汞[J].中国无机分析化学,2014,4(1):18-21. Zhang H W, Zhang Y H, Han K Q, et al. Determination of arsenic and mercury in soils by multi-channel automatic atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(1):18-21.
- [11] Duan X C, Zhang J Y, Bu F L. Direct determination of arsenic in soil samples by fast pyrolysis-chemical vapor generation using sodium formate as a reductant followed by nondispersive atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 111:87-91.
- [12] 齐素芬. AFS-2202 双道原子荧光计测定砷锡铋汞中应注意的几个问题 [J]. 岩矿测试, 2006, 25(2):197-198. Qi S F. Discussion on some problems in determination of As, Sn, Bi and Hg by AFS-2202 double-channel atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(2):197-198.
- [13] 李学文,金兰淑,李会杰,等.氢化物发生-原子荧光光谱法测定痕量砷时仪器工作条件的选择[J].理化检验(化学分册),2009,45(1):73-74. Li X W, Jin L S, Li H J, et al. Choice of working condition of instrument in HG-AFS determination of trace amounts of arsenic [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2009, 45(1):73-74.
- [14] 岳宇超,常恺,唐志华.原子荧光仪测定砷实验条件的优化[J].分析仪器,2018(1):167-173. Yue Y C, Chang K, Tang Z H. Optimization of experimental conditions for determination of arsenic by atomic fluorescence spectrometry [J]. Analytical Instrumentation, 2018(1):167-173.
- [15] Cabon J Y, Giamarchi P, Bihan A L. Determination of iron in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry: A comparative study [J]. Analytica Chimica Acta, 2010,

664:114 – 120.

- [16] 赵如琳,王骏峰,孙梅,等. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定处理废水中砷[J]. 冶金分析,2013,33(1): 59 – 64.

Zhao R L, Wang J F, Sun M, et al. Determination of arsenic in treated sewage by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013,33(1):59 – 64.

- [17] 程新良,郭金鑫,高远. 双通道原子荧光法同时测定水中砷和硒[J]. 化学分析计量,2015,24(4):75 – 77.

Cheng X L, Guo J X, Gao Y. Simultaneous determination

of arsenic and selenium in water samples by double channel atomic fluorescence spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(4): 75 – 77.

- [18] 马旻,柴昌信,祝建国. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法的干扰及其消除[J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(3): 179 – 182.

Ma M, Chai C X, Zhu J G. Brief discussion on interference in hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and its elimination [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2011, 17 (3): 179 – 182.

Effect of Temperatures on Determination of Arsenic in Water by Atomic Fluorescence Spectrometry

LIU Jing-long, WU Qiao-li

(Tongling Environmental Monitoring Central Station, Tongling 244000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The operating temperature of AFS influences the HG – reaction and the background value of the instrument.
- (2) As the operating temperature increases, the detection limit of arsenic during AFS analysis will increase accordingly.
- (3) As the operating temperature increases, the sensitivity of arsenic during AFS analysis will decrease, affecting the accuracy.

ABSTRACT

BACKGROUND: The influence of the operating temperature on Hydride Generation – Atomic Fluorescence Spectrometry comes mainly from the hydride reaction and the drift of the instrument. An increase in operating temperature increases the background value of the instrument, while a low operating temperature is not conducive to hydride reaction.

OBJECTIVES: To investigate the effect of operating temperature on the determination of arsenic and to find the optimal temperature conditions.

METHODS: According to the standard method of Atomic Fluorescence Spectrometry for determination of arsenic in water, the calibration curves, the blank samples, the QC samples and the standard materials were analyzed at temperatures of 10°C, 20°C and 30°C, respectively.

RESULTS: The calibration curves in three temperature conditions had good linear correlation. However, when the operating temperature increased, the blank fluorescence value and detection limit increased accordingly, and the instrument sensitivity decreased. The analytical results cannot meet the accuracy requirement.

CONCLUSIONS: When the arsenic content is determined by Atomic Fluorescence Spectrometry, the working temperature of the instrument should be controlled at 10 – 20°C, where the temperature change is relatively stable.

KEY WORDS: water; arsenic; Atomic Fluorescence Spectrometry; hydride generation; operating temperature; sensitivity