

# 原子荧光光度法测定土壤中砷

戎 捷

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

作者推荐的方法用于测定土壤中痕量砷(As), 有较好的检出极限和一定的精密度、准确度及抗多种共存元素干扰的优点, 而且仪器装置简单, 操作简便, 价格低廉。

砷是环境中有害元素之一, 测定微量砷的方法一直受到人们的关注。因为在评价环境质量和研究环境中砷的化学形态, 迁移规律及其毒理时, 都要求有一个准确、快速的分析方法。

SDDC比色法是测定土壤中微量砷最常用的方法。但由于该方法手续冗繁并要使用有毒的氯仿作为吸收液, 极为不便, 而且灵敏度也不高。若用原子吸收法测砷, 则由于砷的共振线为193.7和197.2nm, 位于真空紫外区的开始; 另一方面, 目前所用的空心阴极砷灯寿命甚短; 许多光电倍增管在200nm时灵敏度很低; 透镜吸收的增加, 镜子的低反射率都使光受到损失等原因, 使用普通的原子吸收分光光度计是难以得到满意的结果, 除非使用最好的原子吸收分光光度计。

本文介绍用盐酸浸提土壤, 用碘化钾将五价砷还原成三价砷, 加入硼氢化钾, 生成砷化氢, 过剩的氢气作为燃料与砷化氢混合由载气送入电加热的石英管中燃烧原子化, 用砷无电极灯作为光源, 测定原子荧光强度。

原子荧光光度法是在原子吸收光谱法之后发展起来的一种新的微量分析技术, 用它来测定土壤中微量砷, 具有简单、快速、易掌握、有较好的检出极限以及一定的精密度和准确度。

## 一、试验部分

### (一) 仪器

WFY-3型原子荧光仪(温州仪器厂生产);

砷无电极灯(西北冶金地质研究所生产); 50ml容量瓶若干。

### (二) 试剂

盐酸: GR级。

碘化钾溶液: 称15.0克碘化钾(AR级)溶于100ml蒸馏水中。

硼氢化钾溶液: 称取7.0克硼氢化钾(AR级)溶于1000ml 0.1N NaOH溶液中。

砷标准储备液: 称取三氧化二砷(AR级)0.132g于小烧杯中, 加5ml浓盐酸使其溶解, 然后转入1000ml容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度, 此砷标准液的浓度为100ppm。

载气：氮气或氩气。

### (三)测定条件

微波功率：20W；反射功率：15W；氮气流量：1.2升/分；石英炉温度：800℃；负高压：250V；无电极灯点亮30分钟后即可测定。

### (四)样品溶液的制备

称0.1000g样品于50ml容量瓶中，加浓HCl 10ml摇匀放置过夜(20小时)。次日加2ml KI溶液于50ml容量瓶中，定容摇匀，5分钟后即可测定。

### (五)样品溶液的测定

吸取样品溶液5ml于氢化物发生器内，盖上磨口塞，按动电磁阀控制开关，加入硼氢化钾，待电磁阀自动断开后测定即告完毕。由记录仪或显示装置记下读数。打开排水阀，放出废液，用少量水洗净发生器后即可进行下一次测定。测定的灵敏度可用升降负高压来调节。

### (六)工作曲线的制备

将100ppm的砷标准储备液逐步稀释至0.5ppm浓度。吸取此稀释液1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml分别移入50ml的容量瓶中加1:1盐酸溶液20ml，15%KI 2ml然后定容测定。以荧光强度为纵坐标；以As的浓度为横坐标，在方格纸上作标准曲线。

### (七)结果计算

$$\text{土壤中的As(ppm)} = \frac{A \times \frac{50}{5}}{W}$$

式中：A：由标准曲线查得的5ml待测液中As的微克数；W：标本重(克)；50：定容的体积(毫升)；5：为吸取待测液的毫升数。

## 二、试验结果

### (一)关于共存元素的干扰

在采自天津静海县的8个含砷量不同的土壤样品中，同时加入不同量的14个共存元素，以检测共存元素对砷的测定结果的影响。由表1可知土壤中砷含量在9.37—20.83ppm之间，有400μg Fe, 400μg Mn, 100μg Ca, 100μg K, 100μg Na, 20μg Cu, 10μg Li, 20μg Ba, 20μg Zn, 20μg Ti, 0.8μg Pb, 20μg Co, 4μg Ni, 2μg Cd同时存在时对As的测定结果无明显影响。

### (二)关于精密度的

对上述8个土壤样品，进行4次测定计算，计算标准差及变异系数，结果列于表2。从标准差和变异系数可知，本方法具有较高的精密度。

### (三)关于准确度的

1. 本方法与SDDC比色法测定土壤中

表1 共存元素对测定砷的影响

标本号	加入共存元素时砷的测定结果(As ppm)	未加共存元素时砷的测定结果(As ppm)
静1-1	9.37	9.37
1-2	8.8	9.69
1-3	11.95	12.68
静2-1	11.87	11.87
2-2	18.98	17.85
静3-1	11.06	11.47
3-2	16.15	16.64
3-3	20.51	20.83

表 2 原子荧光光度法测定砷的结果 (ppm)

测定次数	静1-1	静1-2	静1-3	静2-1	静2-2	静3-1	静3-2	静3-3
1	9.0	9.0	11.9	11.1	18.6	10.3	—	18.6
2	9.2	9.6	12.5	11.4	17.6	10.6	14.7	20.4
3	8.0	8.4	11.4	11.8	18.8	9.7	12.6	19.0
4	9.4	9.7	12.7	11.9	17.9	11.5	16.6	20.8
标准差	0.54	0.52	0.51	0.32	0.49	0.65	1.63	0.92
变异系数%	6.1	5.7	4.2	2.8	2.7	6.1	11.1	4.7

表 3 测定土壤中微量砷的两种方法比较 (ppm)

样品号	静1-1	静1-2	静1-3	静2-1	静2-2	静3-1	静3-2	静3-3
比色测定结果	8.4	8.8	12.3	12.4	17.6	11.0	14.9	21.5
原子荧光法测定结果	8.9	9.2	12.1	11.5	18.2	10.5	14.6	19.7

微量砷的结果比较见表 3。

2. 与地球化学标准参考样测定结果比较。

我们将此法用于测定 8 个地球化学标准样, 列于表 4。

由表可见, 原子荧光法测定值与标准值相比, 其相对误差在 2—13.4% 之间, 除个别者外, 相对误差多为负值即较标准值低。

3. 回收率。

8 次加标测定的回收率分别在 92.9—110% 之间。

综上所述, 本方法用于测定土壤中微量 As 时, 在精密度、准确度以及抗多种共存元素干扰等方面均能满足要求。而仪器装置简单, 价格低廉, 操作方便, 快速, 则是此法的另一个重要优点。

表 4 原子荧光光度法测定的结果与标准值的比较

样品号	标准值	原子荧光法测定值	相对误差 %
GSD1	1.98 ± 0.2	1.76	11.1
GSD2	6.38 ± 0.3	6.26	1.90
GSD3	17.58 ± 1.0	15.22	13.4
GSD4	19.70 ± 1.0	17.85	9.4
GSD5	73.85 ± 3.5	66.72	9.7
GSD6	13.39 ± 0.6	12.64	5.6
GSD7	82.74 ± 3.8	84.43	2.0
GSD8	2.46 ± 0.2	2.55	3.7

### 参 考 文 献

余国辉译, 原子吸收光谱法, 100-101页, 海洋出版社, 1980。