

# 氢化物—非色散原子荧光法 测定作物样品中微量砷

李 勋 光

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文采用氢化物—非色散原子荧光法测定作物样品中微量砷。对实验的最佳条件、共存元素的影响与样品消化残留酸的干扰及其排除等进行了研究。方法的稳定性好；砷回收率为96—100%（平均98%），砷最低检出限为 $5 \times 10^{-9}$ 克，操作简便快速。

测定作物样品中砷，一般用吸光光度法和原子吸收光谱法。吸光光度法有银盐法和钼兰法，前者是吸光光度法测砷的经典方法，最低检出量为0.5微克<sup>[1]</sup>，后者的检出限接近0.1微克<sup>[2]</sup>，但不如银盐法稳定。由于作物籽实中砷的自然含量比较低，其范围通常在0.01—0.9毫克/公斤，用吸光光度法测定如此低的含量是比较困难。原子吸收光谱法虽操作简易而快速，但由于As元素的共鸣线在200纳米以下，普通火焰型(AAS)测砷灵敏度比较低，检出限为0.5—1毫克/公斤<sup>[3,4]</sup>，直接测定很微量砷灵敏度不够，而且需要配备特殊装置，使用上受到一定限制。

近年来，氢化物原子荧光法技术和应用得到发展<sup>[5]</sup>，但应用于作物样品砷的分析尚很少报道。本文用氢化物—非色散原子荧光法测定作物中微量砷，具有设备简单、方法灵敏、准确和快速的优点。

## 一、实 验 部 分

### (一)仪器与设备

1. WYD—2型氢化物—非色散原子荧光分析仪；2. 砷无电极灯；3. WB—2无电极灯微波发生器。

### (二)试剂与配制

1. 砷标准贮备液：称取 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  4.1647克溶于水，转入1000毫升容量瓶中，加40毫升浓盐酸，用水稀释至刻度，摇匀备用。此浓度为1毫克/毫升。

2. 砷标准溶液(Ⅰ)：吸取砷贮备液25毫升于250毫升容量瓶中，加10毫升浓盐酸，用水定容。此溶液浓度为100微克/毫升。

3. 砷标准溶液(Ⅱ)：吸取标准液(Ⅰ)5毫升于200毫升容量瓶中，加入10毫升浓盐酸，用水定容。此溶液浓度为2.5微克/毫升。

4. 10克/升的硼氢化钾溶液：称取1克 $\text{KBH}_4$ 溶于100毫升0.1摩尔/升 $\text{NaOH}$ 溶液中，过滤，须现配现用。

5. 100克/升及150克/升的 $\text{KI}$ 水溶液(W/V)。

6. 高氯酸、硝酸、盐酸均用优级纯。

7. 无离子水。

### (三)实验方法

1. 仪器工作条件：选择好仪器工作条件，可提高分析的灵敏度和重现性，尤其选择好优质无电极灯是进行条件实验的关键。仪器的最佳工作条件列于表 1。

表1 仪器最佳工作条件

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| 输入功率                  | 30w      |
| 反射功率                  | 1—3w     |
| 光电倍增管负高压              | 240—300V |
| 原子化器温度                | 900℃     |
| 增益                    | 0        |
| 载气流速                  | 1.2L/min |
| KBH <sub>4</sub> 溶液流速 | 1.2ml/s  |

2. 分析操作：称取 0.50—1.00 克磨细作物样品，置于 100 毫升高型硬质玻璃烧杯中，加30毫升HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub>(5:1)混合酸(同时做空白试验)，盖上表面皿，在砂浴上低温消化约45分钟，升高温度，消化液呈清亮透明，打开表面皿，待冒出的白烟消失后立即取下冷却；再准确加入 4 毫升HCl(1:1)，试样溶解毕，再准确加入 6 毫升100克/升的K溶液，摇匀，静止10分钟。按照表 1 条件调整好仪器，用注射器将 2 毫升待测液注入发生瓶中，按下电磁阀开关，使硼氢化钾液自动定时定量注入发生瓶。荧光信号通过记录仪显示峰值。用工作曲线法计算结果。

3. 工作曲线：于一系列50毫升比色管中，加入 0—5.00 微克As，加20毫升 HCl(1:1)和20毫升 150克/升的KI溶液，定容至刻度。然后按分析操作方法进行测定。对照试剂空白进行测量。如图 1 所示，As 在 0—0.20微克/2 毫升的量与相对荧光强度呈线性关系。

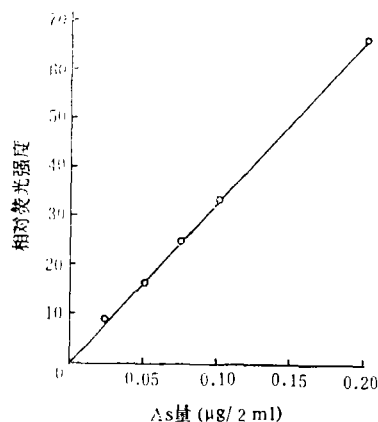


图1 测定As的工作曲线

## 二、结果与讨论

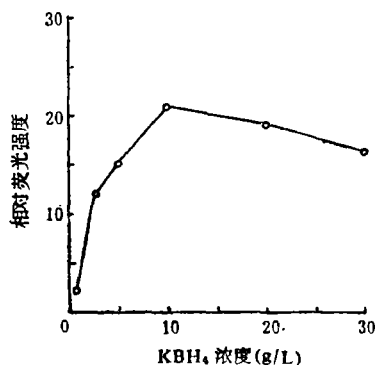


图2 硼氢化钾浓度与荧光信号关系

### (一)硼氢化钾浓度的影响

图 2 表明，硼氢化钾浓度以10克/升，注入时间以 6 秒钟为宜。当硼氢化钾浓度较高时，产生过量的氢气冲稀火焰中砷原子蒸汽浓度，引起荧光信号减弱，同时由于反应剧烈而引起发生瓶中溶液冲入原子化器，从而影响测定；低时，反应不完全，也会引起荧光信号的减弱。

### (二)载气流速的影响

采用氮气作载气。随着载气流速增加，荧光信号增强，但流速>1.6升/分时，荧光

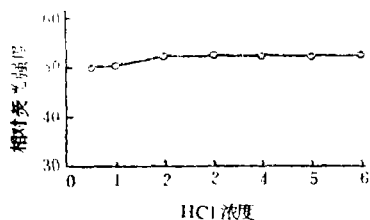


图3 氮气流速与荧光信号关系

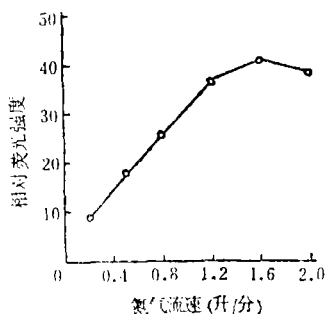


图4 介质酸的浓度与荧光信号关系

表2 测定As时共存元素的加入量 (微克/毫升)

| 元 素               | 加 入 量 |
|-------------------|-------|
| Ca、Al、Fe          | 5000  |
| Mg                | 3000  |
| Cr、Cd、Ni、Cu、Zn、Mn | 500   |
| Ce、Zr             | 200   |
| Pb、V、Co、Mo        | 100   |
| Sn、Te、Se、Bi       | 20    |
| Ge、He、Sb          | 4     |
| Ag                | 2     |
| Au                | 1     |
| Pt                | 0.5   |

信号则出现减弱(图3),若再进一步加大流速则会导致荧光信号消失。实验证明,流速为1.2—1.4升/分时可得到满意结果。

### (三)消化残留酸的影响

作物样品前处理为湿化法,即用 $\text{HNO}_3$ — $\text{HClO}_4$ (5:1)混合酸处理样品,以使作物有机体消解,但残留酸对测定有严重干扰。实验表明,当残留的 $\text{HNO}_3$ 与还原剂作用时,硝酸将缓慢分解,并产生棕色气体,当它被载气带入原子化器时,将严重干扰荧光信号。同时残留的 $\text{ClO}_4^-$ 与 $\text{K}^+$ 作用,而产生 $\text{KClO}_4$ 白色沉淀,导致结果偏低。因此,在植物样品进行消化过程中,尤其对含砷很低的样品,必需较彻底赶除消解时所残留酸才能取得满意的结果。

### (四)介质酸度的影响

本实验选用盐酸作介质,其酸度适应范围较宽,在2—6摩尔/升HCl浓度范围内都不影响结果(图4)。我们选用的盐酸浓度为3摩尔/升左右。

### (五)共存元素的影响

实验表明,表2中所列的元素及其加入量对As的测定不产生任何干扰。而多数作物样品中某些元素的含量<sup>[6]</sup>都明显低于表2中所列的加入量。

### (六)检出限、精密度和准确度

1. 检出限:按表1仪器工作条件进行检出限实验,得出结果:As检出限(DL) =  $5.0 \times 10^{-9}$ 克

2. 国家一级标准参考样的测定:在不

同季节进行26次的国家一级标准参考植物样GBW-08501的测定,获得平均测定值为0.35(微克/克),其标准偏差0.014,变异系数3.9%,测定值与标准值 $0.34 \pm 0.06$ (微克/克)相接近。

表3 回收实验

| 样 品  | 样品数(个) | 样品As含量( $\mu\text{g}$ ) | 标准As加入量( $\mu\text{g}$ ) | 测定值( $\mu\text{g}$ ) | 回收值( $\mu\text{g}$ ) | 回收率(%) | 变异系数(%) |
|------|--------|-------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|--------|---------|
| 小麦籽实 | 15     | 0.03                    | 0.25                     | 0.27                 | 0.25                 | 100    | 2.7     |
| 小麦籽实 | 15     | 0.03                    | 0.50                     | 0.51                 | 0.48                 | 96     | 1.2     |
| 小麦茎叶 | 15     | 0.38                    | 0.50                     | 0.87                 | 0.49                 | 98     | 2.8     |
| 稻 米  | 15     | 0.13                    | 0.25                     | 0.38                 | 0.25                 | 100    | 3.6     |
| 稻 米  | 15     | 0.13                    | 0.50                     | 0.62                 | 0.49                 | 98     | 2.0     |
| 水稻茎叶 | 15     | 0.72                    | 0.50                     | 1.22                 | 0.49                 | 98     | 3.0     |

## 《中国1:100万土壤图制图规范》出版

由中国科学院南京土壤研究所主持编写,中国1:100万土壤图试点幅编辑领导小组审定的“中国1:100万土壤图制图规范”已由南京出版社出版。

本“规范”吸取了国外土壤制图的先进经验,总结了我国土壤制图的实践,它对中国1:100万土壤图的性质、制图原则和依据,图幅内容、编制方法、制图精度和技术要求都作了较全面的阐述和明确的规定,并附有中国1:100万土壤图试点幅统一土壤单元系统、样图及其说明书以及图面整饰规格。对全国1:100万土壤图的编制具有指导意义,对全国和各省区中、小比例尺土壤制图,乃至地方性的大比例尺土壤制图都有参考价值。

本“规范”可供农、林、牧、水等生产部门以及从事土壤、资源、生态、环境、地理等科研和教学工作的专业人员使用和参考。每本定价24.00元。

3. 回收实验:表3结果表明,As回收率为96—100%,平均为98%;变异系数为1.2—3.6%。说明它是一种灵敏、稳定、准确和简便快速的方法,完全适用于测定作物体中的砷含量。

### (七)对8种作物的测定结果

表4为采自不同地区的8种作物中砷含量,砷是环境保护工作中检测重要有害元素之一。

表4 8种作物中砷的背景含量

| 作物   | As含量<br>(mgkg <sup>-1</sup> ) | 采集地点 | 作物  | As含量<br>(mgkg <sup>-1</sup> ) | 采集地点 |
|------|-------------------------------|------|-----|-------------------------------|------|
| 小麦籽实 | 0.03                          | 南京   | 白菜叶 | 0.03                          | 徐州   |
|      | 0.04                          | 盱眙   | 黄瓜  | 0.07                          | 徐州   |
|      | 0.04                          | 孝感   | 辣椒  | 0.02                          | 徐州   |
| 早稻糙米 | 0.21                          | 南京   | 蕃茄  | 0.05                          | 徐州   |
|      | 0.21                          | 盱眙   | 萝卜  | 0.04                          | 莱芜   |
|      | 0.10                          | 孝感   | 葡萄  | 0.03                          | 邵武   |

它在作物体中的含量可以反映土壤中砷存在水平、污染程度和作物吸收能力。

### 参 考 文 献

- [1] 《环境污染分析方法》科研协作组编著,环境污染分析方法(第一卷、第二版),284页,科学出版社,1987。
- [2] J. E. Portmann and J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, 31: 509—519, 1964.
- [3] W. Holak, Anal. Chem., 41: 1712—1713, 1969.
- [4] G. F. Kirkbright and L. Ranson, Anal. Chem., 43: 1238—1241, 1971.
- [5] 郭小伟、杨密云,分析化学,第8期,466页,1980。
- [6] 《环境科学》编辑部,环境中若干元素的自然背景值及其研究法,110页,科学出版社,1982。