

氢化物发生—原子荧光光谱法 测定脱硫废水中的砷

赵 毅, 杨春燕, 仇 稳

(华北电力大学 环境科学与工程学院, 河北 保定 071000)

摘要:研究了以稀盐酸为介质、硫脲+抗坏血酸为预还原剂,用氢化物发生—原子荧光光谱法测定脱硫废水中砷的可行性,着重优化了载液盐酸的浓度、载气流量、原子化器高度、灯电流以及硼氢化钾浓度等条件。研究发现,脱硫废水中的砷测定的最佳条件是:盐酸浓度为 10%,载气流量为 500 mL/min,原子化器高度为 6 mm,灯电流为 70 mA,硼氢化钾浓度为 20 g/L。

关键词:氢化物发生—原子荧光光谱法;脱硫废水;砷的检测

中图分类号:X707.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2016)06-0017-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2016.06.005

On the Determination of Arsenic in Desulfurization Waste Water by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHAO Yi, YANG Chun-yan, QIU Wen

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The authors of this paper have examined the feasibility of determining the arsenic in desulfurization water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, with dilute hydrochloric acid as medium and thiourea ascorbic acid as pre-reducing agent, and optimized such conditions as the concentration of hydrochloric acid as carrier liquid, the carrier gas flow, the height of atomizer, the lamp current and the concentration of potassium borohydride. The results show the best conditions are as follows: the concentration of hydrochloric acid is 10%, the carrier gas flow 500 mL/min, the height of atomizer 6 mm, the lamp current 70 mA and the concentration of potassium borohydride 20 g/L.

Key Words: hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; arsenic; optimum condition

0 引言

砷是有毒的微量元素,对人体有很大的毒害性,砷中毒已经成为中国最严重的地方病之一^[1-3]。鉴于砷的毒害之大,我国规定生活饮用水中砷的限值为 0.05 mg/L。《污水综合排放标准》(GB8978—1996)规定排放的污水中砷最高允许浓度为 0.5 mg/L。为了更好地对饮用水、污水及其他水质中的砷进行监测,寻找一种灵敏度高、检出限低、操作简单的检测方法是必要的。目前测定水中砷的方法有

很多,常见的有电感耦合等离子体质谱法^[4]、原子吸收法^[5]和原子荧光法^[6]。而氢化物发生—原子荧光光谱法(HG-AFS)因其具有检出限低、选择性好、线性范围宽、抗干扰性强、精密度高、操作简单、经济性好等诸多优点被广泛应用于食品安全、冶金、环境监测、医药等领域中砷的检测^[7-8]。水中砷含量测定结果不确定度主要受水样量取、标准物质、标准曲线校准、配置过程和测量仪器精密度的影响^[9-10]。本文研究的目的是通过实验方式确定氢化物发生—原

基金项目:国家 863 计划资助项目(2013AA065403);华北电力大学中央高校基金(2016XS114)

作者简介:赵毅(1956—),男,河北秦皇岛人,教授,硕士,主要从事大气污染控制研究。

子荧光光谱法测定脱硫废水中砷的最佳实验条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器: AFS-933 型原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司), As 的检出限 $< 0.08 \mu\text{g/mL}$; 砷空心阴极灯。

工作条件: 负高压(V), 灯电流 70 mA, 原子化器高度 6 mm, 载气流量 500 mL/min, 屏蔽气流速 (mL/min), 注入量 0.5 mL。测量方式: 标准曲线。读数方式: 峰面积/峰高。

主要试剂: 浓盐酸; 硼氢化钾; 体积比为 10% 的盐酸溶液; 0.1 g/mL 的硫脲+抗坏血酸溶液(现用现配)。砷标准贮备液: 将 1.32 g As_2O_3 溶解于 25 mL 20% (w/v) KOH 溶液中, 用 20% (v/v) 硫酸稀释至 1 000 mL 摇匀, 此溶液浓度值为 $\text{As} = 1 \text{ mg/mL}$ 。砷标准使用液: 移取砷标准贮备液(1 mg/mL)按照 10 倍的体积关系(最大不超过 100 倍)逐级稀释至 $\text{As} = 0.1 \text{ g/mL}$ 。

1.2 实验方法

确定标准曲线: 分别取砷标准使用液 0 mL, 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 4 mL, 5 mL 置于 50 mL 的比色管中, 再分别加入 5 mL 的浓盐酸和 5 mL 浓度为 0.1 g/mL 的硫脲+抗坏血酸溶液, 最后用高纯水定容至 50 mL, 摇匀待测。

水样预处理: 水样 S1—S5 为取自河北省 5 个电厂的脱硫废水。取 5 个 50 mL 具塞比色管, 分别加入水样 S1—S5 各 10 mL。将盛有待测样品的具塞比色管在低于沸点温度下加热 1 h, 加入 15 mL 50% HNO_3 , 在沸点温度下加热 30 min, 再加 5 mL 3% H_2O_2 , 加热 10 min, 冷却, 加入 5 mL 浓盐酸, 加入 5 mL 0.1 g/mL 的硫脲+抗坏血酸混合溶液(现用现配), 最后加水定容至 50 mL, 摇匀并放置 15 min 后, 供测定时用。

水样测定: 打开原子荧光光谱仪, 预热 30 min, 调至上述工作条件进行测定。移取 0.5 mL 试液置于氢化物发生器中, 以 1.5% 盐酸作载流, 以硼氢化钾作还原剂, 开始测定砷。

2 结果与讨论

2.1 载液盐酸浓度的选择

检测时载液盐酸浓度的选择有着重要的意义,

如果盐酸浓度过低会增加其他离子的干扰; 若盐酸浓度过高, 硼氢化钾会分解出更多的氢气, 影响测定。从图 1 可以看出, 当盐酸浓度在 5%~25% 之间时, 砷的荧光强度先增大后减小, 在盐酸浓度为 10% 时荧光强度达到最大值, 因此本实验选择 10% 的盐酸浓度。

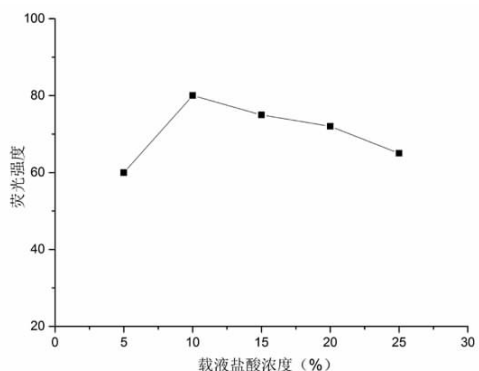


图1 载液盐酸浓度对荧光强度的影响

2.2 载气流量的选择

样品经 KBH_4 还原后, 生成的氢化物将由载气带入, 若载气流量太小, 带入的氢化物量有限, 会使荧光强度不明显, 但如果载气流量过大, 又会稀释氢化物的浓度, 导致荧光强度下降^[11]。如图 2 所示, 载气流量在 100~200 mL/min 范围内时, 砷的荧光强度迅速增强, 在 200~600 mL/min 范围内时, 呈现先增加后降低的趋势, 其中 500 mL/min 时砷的荧光强度最大。因此本实验选择 500 mL/min 的载气流量。

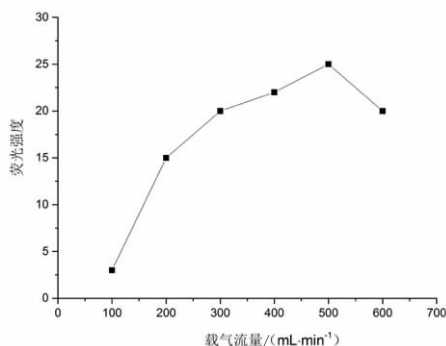


图2 载气流量对荧光强度的影响

2.3 原子化器高度的选择

原子化器高度也会对砷的荧光强度产生一定的影响, 如果原子化器高度过低可能会导致气相干扰, 但原子化器的高度若过高又会使测定的精确度下

降。如图3所示,原子化器高度在5~9 mm范围内时砷的荧光强度先增强后减弱,当原子化器高度为6 mm时砷的荧光强度最大,而大于7 mm以后砷的荧光强度下降速度明显加快。因此本实验中选择原子化器高度为6 mm。

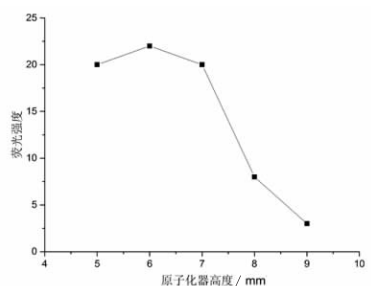


图3 原子化器高度对荧光强度的影响

2.4 灯电流的选择

灯电流的大小决定了激发光源的强弱。从图4可以看出,灯电流在20~90 mA范围内,灯电流越大,砷的荧光强度也越高,但当灯电流达到70 mA之后,砷的荧光强度变化非常微弱。增加灯电流,荧光强度增大,不利于测定的稳定性及提高方法的灵敏度,同时有损空心阴极灯和仪器光电倍增管的使用寿命^[12]。本实验在灵敏度可达到的情况下尽量使用低电流,权衡利弊后选择灯电流为70 mA。

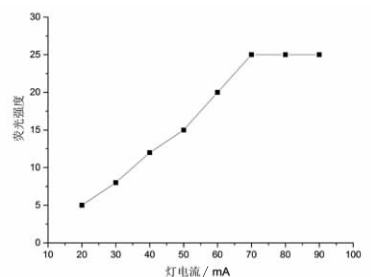


图4 灯电流对荧光强度的影响

2.5 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾的浓度对测定砷的灵敏度有一定的影响,若硼氢化钾浓度过低,可能无法将砷全部还原,会直接影响到砷的测定;如果浓度过高又会产生大量的氢气稀释 AsH_3 的浓度,使测定结果不准确。如图5所示,硼氢化钾浓度在5~25 g/L范围内时,砷的荧光强度整体呈上升趋势,但浓度在5~10 g/L之间上升的比较缓慢,在10~20 g/L之间上升迅速,20 g/L之后上升又变缓慢。考虑到硼氢化钾过多可能会导致氢气增多,从而影响到测定结果,同时出于

节省试剂的考虑,最终选择硼氢化钾浓度为20 g/L。

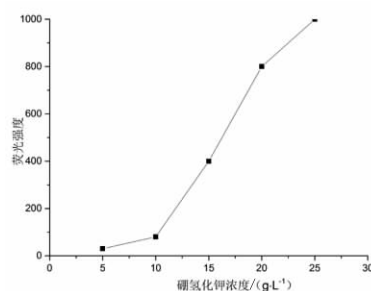


图5 硼氢化钾浓度对荧光强度的影响

2.6 样品的测定结果

在最佳工作条件下,砷质量浓度在0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内,荧光强度(I)与质量浓度(C)有良好的线性关系,线性方程为: $I=223.7587C+28.7798$,相关系数 $R=0.9999$ 。按照实验方法测定河北省5个电厂的脱硫废水水样,结果见表1。

表1 标准曲线参数

样品 编号	浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	荧光 强度	回算浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对 误差(%)
S1	2.000	482.95	2.030	1.488
S2	4.000	922.81	3.996	-0.112
S3	8.000	1 840.41	8.096	1.205
S4	10.000	2 287.67	10.095	0.952
S5	20.000	4 484.21	19.912	-0.441

标准样与待测样均需用硫脲+抗坏血酸混合溶液预还原,还原时间以15 min以上为宜。还原速度受温度影响较大,如室温低于15 $^{\circ}\text{C}$ 时,应延长放置时间或置于60 $^{\circ}\text{C}$ 以上的水浴中适当保温,以加速还原。由于硫脲+抗坏血酸混合溶液的存在,30余种共存元素在其通常的含量范围内均不会对 AsH_3 的生成产生干扰。

3 结论

本文对氢化物发生-原子荧光光谱法测定脱硫废水中的砷所需的一些条件进行了优化,确定了最优测定条件的参数,分别为盐酸浓度10%,载气流量500 mL/min,原子化器高度6 mm,灯电流70 mA,硼氢化钾浓度20 g/L。

应当注意的是:原子荧光光度计属于痕量检测仪器,而所用到的酸(不同种类、不同厂家、不同批次)均不同程度地含有其可检测元素,会产生背景干扰。因此尽可能地选用正规厂家生产的优级纯酸,且所用玻璃器皿均应用 HNO_3 (1:9) 浸泡,并用去

离子水清洗干净后再用,以免污染,从而降低试剂空白值,以提高测量的稳定性。

参考文献:

- [1] 李美筠. 砷的毒性及排砷研究进展[J]. 职业与健康, 2012, 28(6): 742 - 744.
- [2] 吴璇, 巫柳彬, 边智勤, 等. 新银盐法、银盐法测定生活饮用水中砷的效果比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2013 (18): 3496 - 3497.
- [3] Sun G. Arsenic contamination and arsenicosis in China [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2004, 198 (3): 268 - 71.
- [4] 蒋励, 殷忠. 电感耦合等离子体质谱法测定水中砷的方法改进[J]. 环境卫生学杂志, 2013, 3(4): 369 - 372.
- [5] Shamsipur M, Fattahi N, Assadi Y, et al. Speciation of As (III) and As (V) in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop[J]. Talanta, 2014, 130: 26 - 32.

- [6] Wang N, Tyson J. Non-chromatographic speciation of inorganic arsenic by atomic fluorescence spectrometry with flow injection hydride generation with a tetra-hydroborate-form anion-exchanger[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(4): 665 - 673.
- [7] 刘斌. 氢化物发生-原子荧光光谱法的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(5): 18 - 22.
- [8] 肖丹萍. 生活饮用水中的砷含量测定方法探讨[J]. 科技创新与应用, 2016(8): 160.
- [9] 张杉, 王伟. 氢化物原子荧光法测定生活饮用水中砷含量的不确定度评定[J]. 环境卫生学杂志, 2012(4): 182 - 186.
- [10] 李力军, 李鹏, 姜延国, 等. 氢化物原子荧光法测定生活饮用水中砷含量的不确定度评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2011(6): 1382 - 1384.
- [11] 韩梅, 贾娜, 张威, 等. 原子荧光光谱法与电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中砷含量的比较[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1094 - 1098.
- [12] 纪万玲, 曹慧. 原子荧光法测定生活饮用水中的砷[J]. 环境卫生学杂志, 2012(3): 134 - 136.

(责任编辑: 李秀荣)

(上接第 8 页)

符号化为 $\forall A \forall B E(\varphi(f(A, B)), h(\varphi(A), \varphi(B), \varphi(g(A, B)))$ 。

此谓词符号化错误在于个体域发生了变化, 量词约束的变量 A, B 是随机事件, 因而个体域自然是所有随机事件组成的集合。而函数 $\varphi(t)$ 的值域是 $[0, 1]$, 前后不一致。与定义矛盾。

命题 8 在 xoy 平面内, 存在函数 $u(x, y)$, 使得 $du(x, y) = (x + 2y)dx + (2x + y)dy$ 。

将命题 8 翻译成谓词公式, 涉及一元谓词和二元函数, 其中“=”需引入谓词, “ $du(x, y)$ ”“ $(x + 2y)dx + (2x + y)dy$ ”需引入函数。为此, 取字头 E 表示“=”。令 $E(x, y): x = y, f(t) =$ “计算 t 的全微分”, $g(x, y) = (x + 2y)dx + (2x + y)dy$ 。

符号化为 $\forall x \forall y \exists u(x, y) E(f(u(x, y)), g(x, y))$ 。

此谓词符号化错误在于两个个体域, 量词约束的变量 x, y 和 $u(x, y)$ 分别是实数和二元函数, 因而 x, y 的个体域自然是实数的集合, 函数 $f(t)$ 的个体域是二元函数的集合。一个谓词公式, 解释在两个不同的个体域中, 产生了矛盾。

3 结语

本文讨论了“离散数学”课程中谓词逻辑符号化时函数的应用, 将一般命题在谓词逻辑中符号化是教学的难点。数学中很多概念、定理都不能死记硬背, 只有学生对这些概念有更深刻的理解, 才能抽象出谓词公式, 而数理逻辑的学习能培养和训练学生的抽象思维能力和严格的逻辑推理能力。

参考文献:

- [1] 耿素云, 屈婉玲. 离散数学[M]. 修订版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 58.
- [2] 张微. 数理逻辑中谓词逻辑推理错误的分析[J]. 合肥学院学报: 自然科学版, 2012, 22(4): 1 - 7.
- [3] 王敏. 数理逻辑中的命题符号化的几个值得注意的问题[J]. 科技信息, 2010(9): 196.
- [4] 刘云霞. 数理逻辑翻译中的几个因素[J]. 天中学刊, 2003(4): 24 - 25.
- [5] 朱寿华. 关于分析中的命题演算[J]. 扬州师院学报: 自然科学版, 1989, 9(4): 13 - 18.
- [6] 孙吉贵, 杨凤杰, 欧阳丹彤, 等. 离散数学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 58.

(责任编辑: 夏玉玲)