

· 监测技术 ·

便携式分光光度计法快速测定水中砷方法研究

郑浩¹, 郭阳洋¹, 周伟峰¹, 王玲玲², 刁谥³

(1. 郑州市环境保护监测中心站, 河南 郑州 450007; 2. 河南省环境监测中心, 河南 郑州 450000; 3. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要:通过研究各仪器性能指标以及测定实际水质样品,对3种便携式分光光度计快速测定水中砷的方法进行了优化和对比研究。结果表明,ZZW-Ⅱ测试仪快速测定水中砷的方法检出限(0.2 mg/L)高于JH 916检测仪和PORS-15 V光谱仪的方法检出限(0.008和0.009 mg/L),在突发性环境污染事故应急监测中,JH 916检测仪和PORS-15 V光谱仪具有相对较高的灵敏度。ZZW-Ⅱ测试仪和JH 916检测仪快速测定水中砷的方法精密密度相近,其测定结果相对标准偏差均未超过5.7% ($n=6$),PORS-15 V光谱仪快速测定水中砷的方法精密密度稍差,其相对标准偏差最大值为17%。测定实际样品时,加标回收率分别为110%~126%(ZZW-Ⅱ测试仪),63%~108%(PORS-15 V光谱仪),78%~101%(JH 916检测仪)。3种便携式分光光度计与实验室分析方法相比,测定结果精密密度均存在显著性差异,测定结果相对偏差亦较大,相对偏差最大值分别为-19.0%(ZZW-Ⅱ测试仪),17.0%(PORS-15 V光谱仪),-15.0%(JH 916检测仪)。

关键词:便携式分光光度计;快速测定;砷;应急监测

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1674-6732(2014)06-0019-06

Research on Rapid Determination of Arsenic in Water Samples by Using Portable Spectrophotometers

ZHENG Hao¹, GUO Yang-yang¹, ZHOU Wei-feng¹, WANG Ling-ling², DAO Xu³

(1. Zhengzhou Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450007, China; 2. Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450000, China; 3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: Methods of rapid determination of arsenic in water samples by using three kinds of portable spectrophotometer were optimized and the contrast research on these methods was carried out in this paper. By testing the performance indexes of different instrumental methods and determining the arsenic in actual water samples, the advantages of different portable spectrophotometers were compared. The research result would be able to provide a reference for choosing the suitable monitoring instruments used in sudden environmental pollution accident. The experimental results showed: the detection limit of ZZW-II portable spectrophotometer (0.2 mg/L) was higher than that of JH 916 portable spectrophotometer (0.008mg/L) and PORS-15 V portable spectrophotometer (0.009 mg/L), it meant that the PORS-15 V portable spectrophotometer and JH 916 portable spectrophotometer had higher sensitivity in monitoring sudden environmental pollution accident than ZZW-II portable spectrophotometer. The method precision of JH 916 portable spectrophotometer and ZZW-II portable spectrophotometer were similar and the *RSDs* (relative standard deviation) were all below 5.7% ($n=6$). The method precision of PORS-15 V portable spectrophotometer was not better than the other two spectrophotometers, the maximal *RSD* was 17%. The recoveries were 110%~126% (ZZW-II portable spectrophotometer), 63%~108% (PORS-15 V portable spectrophotometer), 78%~101% (JH 916 portable spectrophotometer) for the actual water samples. There was significant difference between the precision of standard method in lab and the precision of the three kinds of portable spectrophotometer, the maximal relative deviations were -19.0% (ZZW-II portable spectrophotometer), 17.0% (PORS-15 V portable spectrophotometer), -15.0% (JH 916 portable spectrophotometer).

Key words: Portable spectrophotometer; Rapid determination; Arsenic; Emergency monitoring

收稿日期:2014-04-02;修订日期:2014-05-20

基金项目:中国环境监测总站2011年转型发展科技项目(2011ZX-FX001)。

作者简介:郑浩(1979—),男,工程师,硕士,主要从事环境应急监测工作。

砷的化合物均有毒性,其中三价砷比五价砷的毒性更强,砷化物多经消化道进入人体,引起四肢无力、腿反射迟钝、肌肉萎缩、皮肤角质化、黑色素沉积等全身中毒症状^[1]。砷的污染主要来源于染料、制革、制药等产生的废渣或废水。

便携式分光光度计法具有可测参数多、方便操作、检测快速等优点,是水质应急监测中的一项关键技术方法。但是,由于各种便携式分光光度计的设计差异,造成监测结果可比性较差,数据的准确性也难以保证。选择3种有代表性的便携式分光光度计开展系统研究,通过研究反应温度和显色时间对测试结果的影响,优化分析方法,并将该方法与实验室标准方法进行对比,分析说明该方法的准确性与适用性,对指导实际应急监测工作有重要参考意义。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

ZZW-II测试仪, PORS-15 V 光谱仪及配套砷化氢发生器, JH 916 检测仪及配套消解装置(消解模块及消解管), MH 2802 D 型金属浴加热器(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 试剂和材料

(1) ZZW-II 测试仪配套试剂和材料: 砷水质分析测试管、砷专用助剂。

(2) PORS-15 V 光谱仪配套试剂和材料: 砷测试剂 1#(硫酸)、砷测试剂 2#(碘化钾)、砷测试剂 3#(氯化亚锡)、砷测试剂 4#(乙酸铅棉)、砷测试剂 5#(无砷锌粒)、砷测试剂 6#(吸收液)、砷测试剂 7#(三氯甲烷)。

(3) JH 916 检测仪配套试剂和材料: 砷缓冲试剂(浓硫酸溶液)、砷显色试剂(二硫代比邻甲烷溶液)、砷消解液($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{硝酸}}:V_{\text{高氯酸}}=3:1:1$)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集、保存

采集后的水样,贮存于聚乙烯瓶中,应尽快测定,否则,用硝酸酸化使 pH 值至 1~2,冷藏保存。

1.3.2 样品预处理

(1) ZZW-II 测试仪对样品预处理要求: 样品测试前,向被测样品中加入少量高锰酸钾,使样品显微红色,并调 pH 值至 5~7。

(2) PORS-15 V 光谱仪对样品预处理要求: 向砷化氢发生器锥形瓶中加入水样 50 mL,然后依次缓慢加入 5 mL 硫酸、2 mL 碘化钾、2 mL 氯化亚

锡,摇匀,放置 15 min。取 5 mL 吸收液于干燥吸收管中,插入导气管,然后向锥形瓶中迅速加入 4 g 无砷锌粒,并立即将导气管与锥形瓶连接(保证连接处不漏气),反应完毕(约 30 min)后,取下吸收管,补加三氯甲烷至 5 mL,待测。

(3) JH 916 检测仪对样品预处理要求: 向消解管中依次加入 4 mL 待测水样和 4 mL 消解液,然后将消解管插入消解模块插孔中,于 160 °C 下,加热 10 min,消解完毕后取出消解管,冷却至室温,待测。

1.3.3 样品测试

打开仪器,调出测定砷的程序。依据仪器操作手册,分别向待测样品中添加各种测定试剂,摇匀使之充分反应,同时用纯水做空白。反应完成后,及时将比色管插入比色槽,进行样品测量。

2 结果与讨论

2.1 条件参数优化

2.1.1 反应温度对测试结果的影响

在只改变反应温度的情况下,对砷标准溶液进行测试,测试结果见图 1—3。

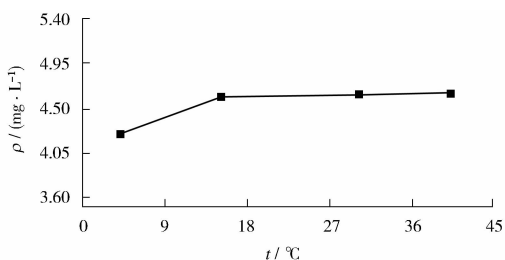


图 1 反应温度对 ZZW-II 测试仪测试结果的影响

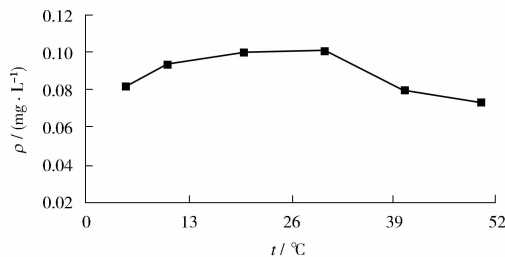


图 2 反应温度对 PORS-15 V 光谱仪测试结果的影响

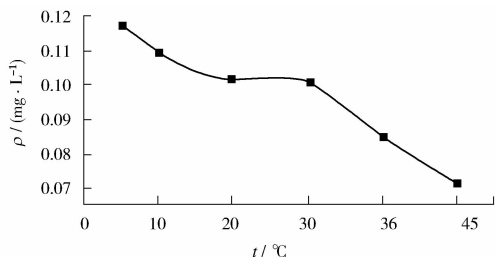


图 3 反应温度对 JH 916 检测仪测试结果的影响

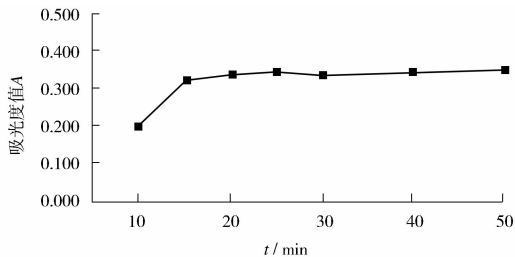


图 5 显色时间对 PORS - 15 V 光谱仪测试结果的影响

由图 1—3 可知,随着反应温度的增加,ZZW - II 测试仪的测定值先增加而后趋于稳定,当反应温度在 15 ~ 40 °C 之间改变时,测定结果变化不大;PORS - 15 V 光谱仪的测定值随反应温度的增加先增加后逐渐降低,在 20 ~ 30 °C 附近相对稳定;当其他条件不变,反应温度在 5 ~ 50 °C 时,JH 916 检测仪的测试结果随反应温度增加逐渐减小,在 20 ~ 30 °C 附近,测试结果更接近理论值(0.1 mg/L)且变化不大。3 种仪器均选择 25 °C 作为反应温度。

2.1.2 显色时间对测试结果的影响

在只改变显色时间的情况下,对砷标准溶液进行测定,测试结果见图 4—6。

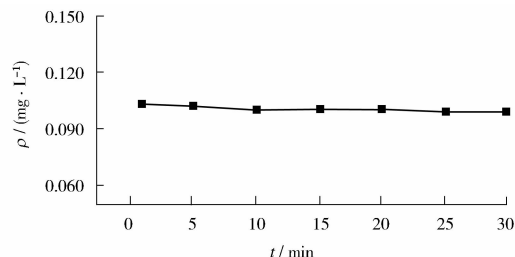


图 6 显色时间对 JH 916 检测仪测试结果的影响

由图 4—6 可知,当其他条件不变,显色时间在 0.5 ~ 5 min 时,ZZW - II 测试仪的结果随时间增加逐渐增大,在 3 min 前后,测试结果变化不大且更接近理论值(2.0 mg/L),选择 3 min 作为显色时间;PORS - 15 V 光谱仪的显色时间达到 20 min 后,显色反应已经完成,延长显色时间至 60 min,吸光度值变化不显著,选择 30 min 作为显色时间;JH 916 检测仪的显色反应比较迅速,且反应产物在 30 min 内比较稳定,选取 5 min 作为显色时间。

2.2 方法性能指标

2.2.1 方法检出限和测定下限

按照样品分析步骤,对砷标准溶液进行 7 次平行测定,根据文献[2],计算方法的检出限及测定下限,测试结果见表 1。

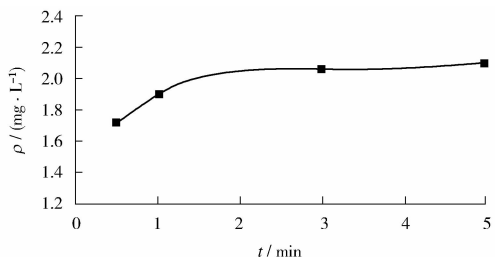


图 4 显色时间对 ZZW - II 测试仪测试结果的影响

表 1 方法检出限及测定下限

仪器	结果均值	标准偏差	检出限	测定下限	理论值
ZZW - II 测试仪	0.580	0.049 0	0.200	0.800	0.60
PORS - 15 V 光谱仪	0.025	0.002 7	0.009	0.036	0.05
JH 916 检测仪	0.046	0.002 5	0.008	0.032	0.05

由表 1 可知,ZZW - II 测试仪方法检出限为 0.200 mg/L,测定下限为 0.800 mg/L;PORS - 15 V 光谱仪方法检出限为 0.009 mg/L,测定下限为 0.036 mg/L;JH 916 检测仪方法检出限为 0.008 mg/L,测定下限为 0.032 mg/L。

2.2.2 方法精密度

参考 3 种仪器推荐的测定上限,分别配制 3 种不同浓度的标准溶液,平行测定 6 次,计算其相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 方法精密度测试结果

仪器		测试结果/(mg · L ⁻¹)						平均值/ (mg · L ⁻¹)	标准偏差/ (mg · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	理论值/ (mg · L ⁻¹)
		1	2	3	4	5	6				
ZZW - II 测试仪	1#	1.000	0.900	1.000	1.000	0.950	0.950	0.970	0.040 0	4.20	1.00
	2#	5.000	4.750	4.500	5.000	4.750	4.500	4.750	0.220 0	4.70	5.00
	3#	8.800	8.750	8.750	8.750	8.750	8.750	8.760	0.020 0	0.23	9.00
PORS - 15 V 光谱仪	1#	0.098	0.096	0.097	0.079	0.098	0.099	0.095	0.008 0	8.10	0.10
	2#	0.159	0.158	0.153	0.154	0.150	0.145	0.153	0.005 0	3.40	0.20
	3#	0.282	0.270	0.382	0.282	0.381	0.281	0.313	0.053 0	17.00	0.30
JH 916 检测仪	1#	0.052	0.046	0.045	0.048	0.046	0.045	0.047	0.002 7	5.70	0.05
	2#	0.106	0.097	0.103	0.102	0.100	0.098	0.101	0.003 4	3.30	0.10
	3#	0.204	0.202	0.196	0.202	0.201	0.199	0.201	0.002 8	1.40	0.20

由表 2 可见,ZZW - II 测试仪测定标准样品时,精密度较好,相对标准偏差最大值为 4.70%; PORS - 15 V 光谱仪测定标准样品时,精密度稍差,相对标准偏差最大值为 17.00%; JH 916 检测仪测定含砷样品时,相对标准偏差最大值为

5.70%。

2.3 实际样品测定

选取郑州市有代表性的 3 个地表水水样和 3 个废水水样,分别对水样及水样加标样品进行了测试,结果见表 3 和表 4。

表 3 地表水水样测试结果

仪器名称	样品名称	测试结果/(mg · L ⁻¹)	加标质量浓度/(mg · L ⁻¹)	加标回收率/%
ZZW - II 测试仪	地表水 1# ^①	加标前	0	/
		加标后	0.580	0.500
	地表水 2# ^②	加标前	0	/
		加标后	0.590	0.500
	地表水 3# ^③	加标前	0	/
		加标后	1.120	1.000
PORS - 15 V 光谱仪	地表水 1#	加标前	0	/
		加标后	0.216	0.200
	地表水 2#	加标前	0	/
		加标后	0.063	0.100
	地表水 3#	加标前	0	/
		加标后	0.168	0.200
JH 916 检测仪	地表水 1#	加标前	0.012	/
		加标后	0.041	0.030
	地表水 2#	加标前	0.012	/
		加标后	0.040	0.030
	地表水 3#	加标前	0.050	/
		加标后	0.151	0.100

①地表水 1#取自郑州市柿园水厂;②地表水 2#取自郑州市西流湖;③地表水 3#取自郑州市白沙水库。

由表 3 可知,ZZW - II 测试仪对 3 个地表水水样的加标回收率分别为 116%, 118% 和 112%; PORS - 15 V 光谱仪对 3 个地表水水样的加标回收率分别为 108%, 63% 和 84%; JH 916 检测仪对 3 个地表水水样的加标回收率分别为 97%, 93% 和 101%。

由表 4 可知,ZZW - II 测试仪对 3 个废水水样加标回收率分别为 126%, 116% 和 110%; PORS - 15 V 光谱仪对 3 个废水水样加标回收率分

别为 67%, 83% 和 74%; JH 916 检测仪对 3 个废水水样加标回收率分别为 88%, 82% 和 78%。

2.4 与实验室分析方法比对

分别选取地表水和废水 2 种不同水样,与实验室分析方法进行比对,每类样品平行测试 6 次,测试结果见表 5。实验室分析方法采用电感耦合等离子体发射光谱法^[3],实验结果检验方法采用 F 检验法和 t 检验法^[4]。

表4 废水水样测试结果

仪器名称	样品名称	测试结果/(mg·L ⁻¹)	加标质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%	
ZZW - II 测试仪	废水 1# ^①	加标前	0.170	/	
		加标后	0.800	0.500	126
	废水 2# ^②	加标前	0.240	/	/
		加标后	0.820	0.500	116
	废水 3# ^③	加标前	0.210	/	/
		加标后	0.760	0.500	110
PORS - 15 V 光谱仪	废水 1#	加标前	0.142	/	/
		加标后	0.209	0.100	67
	废水 2#	加标前	0.213	/	/
		加标后	0.376	0.200	83
	废水 3#	加标前	0.185	/	/
		加标后	0.259	0.100	74
JH 916 检测仪	废水 1#	加标前	0.165	/	/
		加标后	0.297	0.150	88
	废水 2#	加标前	0.208	/	/
		加标后	0.331	0.150	82
	废水 3#	加标前	0.168	/	/
		加标后	0.325	0.020	78

①废水 1#取自某汽车制造厂排水;②废水 2#取自某电镀厂污水处理站排水;③废水 3#取自某机械公司污水处理站排水。

表5 便携式分光光度计法和实验室分析方法结果比对

仪器名称	样品名称	分析方法	测试结果/(mg·L ⁻¹)	相对标准偏差/%	相对偏差/%	$F_{\text{计}}$	$t_{\text{计}}$
ZZW - II 测试仪	地表水 ^① 1#	ZZW - II 测试仪方法	0.170	6.3	-19.0	23.60	8.77
		实验室分析方法	0.210	2.2			
	废水 ^② 1#	ZZW - II 测试仪方法	5.330	11.0	7.0	68.40	1.58
		实验室分析方法	4.980	2.2			
PORS - 15 V 光谱仪	地表水 1#	PORS - 15V 光谱仪方法	0.216	6.2	8.5	5.46	3.22
		实验室分析方法	0.199	2.7			
	废水 1#	PORS - 15V 光谱仪方法	4.710	4.3	17.0	7.39	8.35
		实验室分析方法	4.030	2.2			
JH 916 检测仪	地表水 2#	JH 916 检测仪方法	0.104	3.4	-15.0	11.00	3.54
		实验室分析方法	0.120	9.6			
	废水 2#	JH 916 检测仪方法	5.290	9.8	-4.0	18.90	1.09
		实验室分析方法	5.510	2.7			

①地表水样品是以郑州市金水河帝湖水库湖水为本底配制的模拟样品;②废水样品为郑州市某汽车制造厂排水水样;③经查表,当 $f_{\text{大}} = n - 1 = 5, f_{\text{小}} = n - 1 = 5$ 时,对应的 $F_{\text{表}} = 5.05$,查相应的 t 值表, $t_{\text{表}} = 2.23$ 。

经 F 检验,3种便携式分光光度计和实验室分析方法对地表水和废水的测试结果精密度均存在显著性差异。3种便携式分光光度计和实验室分析方法相比,测试结果相对偏差最大值分别为-19.0%(ZZW - II 测试仪),17.0%(PORS - 15 V 光谱仪),-15.0%(JH 916 检测仪)。

3 结论

通过研究反应温度和显色时间对测试结果的影响,优化了3种便携式分光光度计快速测定水中砷的分析方法。研究表明,ZZW - II 测试仪快速测定水中砷的方法检出限为0.200 mg/L 高于

JH 916 检测仪和 PORS - 15 V 光谱仪的方法检出限(分别为0.008 和 0.009 mg/L),在突发性环境污染事故应急监测中,JH 916 检测仪和 PORS - 15 V 光谱仪具有相对较高的灵敏度。ZZW - II 测试仪和 JH 916 检测仪快速测定水中砷的方法精密度相近,其测定结果相对标准偏差均未超过5.7%;PORS - 15 V 光谱仪快速测定水中砷的方法精密度稍差,其相对标准偏差最大值为17.0%。3种便携式分光光度计测定实际样品时,加标回收率分别为111% ~ 127%(ZZW - II 测试仪),63% ~ 103%(PORS - 15 V 光谱仪),78% ~ 101%(JH 916 检测仪)。

(下转第29页)

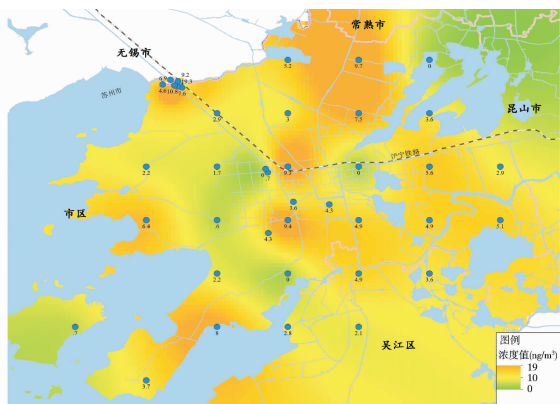


图2 苏州市区空气中汞分布

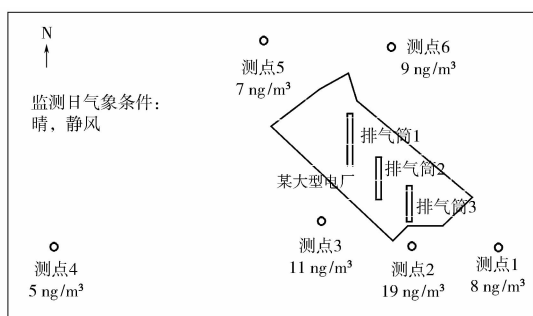


图3 某电厂周边汞分布

2.5 注意事项

(1) 取样时注意环境温度的变化,必要时记录每次取样测定时的环境温度。

(2) 测定标准曲线时,精确测量汞蒸气气源温度,应将汞蒸气气源放置在测试环境中 60 min 以

上,保证气源温度与环境温度相同。取样时,不要用手长时间握持汞气瓶,避免汞气瓶温度变化。

(3) 仪器采样和测量阶段应在静止状态下进行,避免因仪器振动造成测量结果产生误差。

3 结语

实验表明,采用金汞齐富集-便携式测汞仪直接测定环境空气中的汞,操作简便、快捷,无需制备采样管,可现场直接测定,是直接测定环境空气中汞蒸气浓度的理想方法。

[参考文献]

- [1] 刘继峰. 汞污染不容忽视 荧光灯低汞化迫在眉睫 [N/OL]. 中国高新技术产业导报, 2013-11-04 [2014-02-21]. http://paper.chinahightech.com.cn/html/2013-11/04/content_4064.htm.
- [2] 路文芳, 田宇, 战景明, 等. 我国大气汞污染对人体健康的影响 [J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(8): 761-763.
- [3] 环境保护部. HJ 542-2009 环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法(暂行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [4] 卫生部. GB 8914-88 居住区大气中汞卫生标准检验方法 金汞齐富集-原子吸收法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- [5] 卫生部. GBZ/T 160.14-2004 工作场所空气中汞及其化合物的测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [6] 查河霞, 于平胜. 工作场所空气中汞及其化合物的直接汞测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25(11): 684-685.
- [7] 刘燕, 罗津晶. 大气汞形态分布的研究进展 [J]. 环境科学导刊, 2012, 31(6): 9-12.
- [8] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [9] 库 [Z]. 2001.
- [10] HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则 [S].
- [11] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 291-298.
- [12] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[参考文献]

- [1] 刘建琳, 袁力, 周胜, 等. 突发性污染事故中常见危险品档案