

水中砷快速检测方法研究

胡伟¹, 杜娟², 曹军³, 钱新^{1*}

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210023; 2. 徐州市环境监测中心站, 江苏 徐州 221000; 3. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:采用实验室与现场相结合的方法对砷快速测定方法的可靠性和应用价值进行研究。研究显示, 该法检出限为 $2\ \mu\text{g/L}$, 具有较好的准确度, 对于砷质量浓度 $>5\ \mu\text{g/L}$ 的水样, 相对误差为 $1.00\% \sim 10.00\%$, 对于砷质量浓度为 $5\ \mu\text{g/L}$ 的水样, 虽然相对误差较大, 为 22.40% , 但其测定结果在砷污染快速监测可接受的结果范围内; 精密度较高, 相对标准差为 $5.27\% \sim 16.54\%$; 同时具有较好的再现性。该方法能减少砷污染筛查的工作量, 可满足应对砷污染突发事件应急监测的需求。

关键词:砷; 快速检测; 可靠性

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2016)04-0028-03

Study on the Rapid Detection Method of Arsenic in Water

HU Wei¹, DU Juan², CAO Jun³, QIAN Xin^{1*}

(1. *The State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China*; 2. *Xuzhou Environmental Monitoring Central Station, Xuzhou, Jiangsu 221000, China*; 3. *Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China*)

Abstract: The study was conducted to evaluate the reliability and practical value of rapid arsenic detection method using both laboratory and locale experiments. The study showed that the method detection limit was $2\ \mu\text{g/L}$. The method had good accuracy, the RE was in the range of $1.00\% \sim 10.00\%$ when the concentration of arsenic was over $5\ \mu\text{g/L}$ in water. Though the RE was a little high which was 22.40% , when the concentration of arsenic was $5\ \mu\text{g/L}$, it was acceptable for the rapid detection of arsenic pollution. The method had a good precision and the RSD was in the range of $5.27\% \sim 16.54\%$, and also had a good reproducibility. The method could reduce the workload of pollution screening on arsenic and meet the needs of arsenic pollution incidents.

Key words: Arsenic; Rapid detection; Reliability

砷是环境有毒污染物之一^[1], 广泛分布于自然界的空气、水和土壤等介质中, 严重威胁着人类的健康^[2-5]。近年来砷污染事件频发, 迫切需要一种能够针对突发污染事件及地砷病病区筛查进行快速监测的方法。而常规的砷污染监测方法, 如银盐比色法、石墨炉原子吸收法、原子荧光等方法检测仪器笨重, 不易实现现场检测, 且测定周期长, 不能满足应急监测的需求。在地表水及地下水砷污染筛查工作中常用的半定量检测方法, 虽可实现现场的快速检测, 但其半定量的结果精度较差, 不能给出砷的准确含量, 对突发性污染事件的应急处置的参考价值低。

与水中砷的常规检测方法和半定量检测方法相比, UNICEF 和 WHO 推荐并广泛应用的砷的光

电比色检测法具有明显的优势, 可给出较准确的砷浓度数值。将其应用于水中砷污染筛查以及对突发性的砷污染事件进行快速监测、及时进行应急响应具有重要的意义。

1 检测原理

通过化学反应, 将水中砷统一到三价态, 生成气态的砷化氢, 气态的砷化氢与溴化汞反应, 生成棕色的砷的络合物, 颜色的深浅与砷的含量成正比。

收稿日期: 2015-12-21; 修订日期: 2016-05-15

基金项目: 江苏省环保科研基金资助项目(2008011; 2009018)

作者简介: 胡伟(1983—), 女, 博士在读, 主要从事水环境及大气环境研究。

* 通讯作者: 钱新 E-mail: xqian@nju.edu.cn

比,然后利用光电比色原理,在特定波长下,吸光度与砷浓度成正比。

其化学原理基于 Gutzeit 的比色反应理论,方程式如下:

(1) 氨基磺酸 + 硼氢化钠 → 初生态氢 + 副产物;

(2) 初态氢 + 砷(Ⅲ) → 砷化氢;

(3) 初态氢 + 砷(Ⅴ) → 砷(Ⅲ);

(4) 砷化氢 + 溴化汞 → 砷金属络合物。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

Arsenator 砷测定仪 (Wag - WE10500, wagtech 公司,英国), AFS - 610 原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)。

砷标准溶液 (GBW08611, 1 000 mg/L, 国家标准物质研究中心), 试验所用其他试剂均为分析纯, 试验用水为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 砷快速测定法

首先,分别将硫化氢去除过滤器和装有红色标志滤纸的红色过滤器滑片插入三通道过滤塞的底端和顶端凹槽,向锥形瓶中注入 50 mL 的水样;当砷测定仪显示“Insert Slide”时,将装有黑色标志滤纸的黑色砷过滤滑片插入凹槽;当仪器显示“Remove Slide”时,取出黑色砷过滤滑片,并将其插入备好的三通道过滤塞底部凹槽;此时向装有水样的锥形瓶加入 A1 试剂(粉末状,仪器自带)和 A2 片剂(仪器自带)各一份,并迅速将插好黑色过滤滑片的三通道过滤塞塞入烧瓶;20 min 后(仪器有显示),将黑色砷过滤滑片从三通道过滤塞中取出,

插入砷测定仪,读取砷浓度数据。

2.2.2 原子荧光法

水样经盐酸酸化后若含有悬浮颗粒,需过滤。取 10 mL 水样于比色管中,加入 5 mL 浓盐酸、2.5 mL 5% 的硫脲 - 抗坏血酸混合溶液,超纯水定容至 25 mL,摇匀,放置 15 min 后,采用原子发射光谱仪测量总砷,仪器工作参数及氢化物产生条件见表 1。

表 1 仪器工作参数及氢化物产生条件

	参数	数值
原光 子谱 荧 光	灯	空心阴极灯, 193.7 nm
	PMT 电压	280 V
	灯电流	50 mA
	原子化器高度	7 mm
	载气	氩气, 800 mL/min
	原子化器温度	室温
	分析信号	峰面积
氢生 化条 件 产	KBH ₄ 浓度	1.5% (m/V)
	HCl 浓度	5% (V/V)
	采样时间	8s
	氢化物发生时间	26s

3 结果与讨论

3.1 方法检出限

选择砷质量浓度约为方法检出限 2 ~ 5 倍的样品 (5 μg/L) 平行测定 10 次,得标准偏差 $S = 0.64 \mu\text{g/L}$, 根据公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算检出限^[6], $t = 2.998$, 得到方法检出限为 $1.919 \mu\text{g/L}$, 由于 Arsenator 砷测定仪的检测精度仅为 $1 \mu\text{g/L}$ 级, 因此砷快速测定法的检出限为 $2 \mu\text{g/L}$ 。

3.2 方法精密度、准确度和重复性

配置特定浓度的砷标准溶液,用砷测定仪分别平行测定 8 次,测定结果见表 2。

表 2 精密度和准确度测定结果

标准溶液 /(μg · L ⁻¹)	测定结果/(μg · L ⁻¹)								平均值 /(μg · L ⁻¹)	标准偏差 /(μg · L ⁻¹)	相对标 准偏差/%	相对误 差/%
	1	2	3	4	5	6	7	8				
5	3	4	4	4	4	4	5	3	3.88	0.64	16.54	22.40%
10	7	11	8	10	9	8	10	9	9.00	1.31	14.55	10.00%
25	30	30	27	25	25	24	28	29	27.25	2.38	8.72	9.00%
50	53	55	47	52	50	57	45	45	50.50	4.54	8.98	1.00%
100	100	93	93	100	86	89	91	92	93.00	4.90	5.27	7.00%

由表 2 可见,当水中砷浓度较低时 (5 μg/L), 该砷测定仪测定的准确度和精密度相对较低,但精密度仍满足质控要求,准确度略高于质控要求^[7],

但由于《地表水环境质量标准》规定水中 ρ (砷) 不应超过 $50 \mu\text{g/L}$ ^[8], 《生活饮用水卫生标准》要求水中砷质量浓度不得超过 $10 \mu\text{g/L}$ ^[9], 且该方法为现

场快速检测方法,其测定结果在砷污染快速监测可接受的结果范围内;当水中的砷质量浓度 $>5 \mu\text{g/L}$ 时,测定结果具有较好的准确度和精密性,满足质控要求^[7]。总体上,各个浓度下的检测结果均与标准值基本相符,该测定仪具有较好的准确度和精确度。

在同一实验室内,由同一操作者使用相同设备,用相同方法,分两个月对同一浓度的砷标准溶液分别进行 8 次平行测定,所得数据进行 t 检验,结果见表 3。结果显示,高、中、低不同浓度段在不同时间的测定结果均无显著差异,说明该砷测定仪具有较好的重复性。

表 3 砷标准物质重复性测定结果

标准溶液 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	分析时间	测定结果 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$								平均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	t 检验		P 值
		1	2	3	4	5	6	7	8		t 值	$t_{0.05(7)}$	
10	2010 年 12 月	7	11	8	10	9	8	10	9	7~11	9.00	1.47	2.37
	2011 年 1 月	8	8	10	10	10	11	11	12	8~12	10.00		
50	2010 年 12 月	53	55	47	52	50	57	45	45	45~57	50.50	0.95	2.37
	2011 年 1 月	48	56	47	49	45	55	50	45	45~56	49.38		
100	2010 年 12 月	100	93	93	100	86	89	91	92	86~100	93.00	0.42	2.37
	2011 年 1 月	94	92	94	89	98	91	91	87	87~98	92.00		

3.3 现场检测结果

采集河流水样,分别采用砷快速测定法现场分析和原子荧光法进行实验室分析,结果见表 4。结果显示,二者测定的结果基本相符,进一步证实了砷快速测定法检测结果的可靠性。

浓度不得超过 $10 \mu\text{g/L}$ ^[9]。因此,要求所得结果在 $10 \mu\text{g/L}$ 左右时能够做到非常的精确,而砷快速测定法则存在一定的误差,为了减少工作量,可以先用砷快速测定法进行初步排查,对质量浓度在 $(10 \pm 3) \mu\text{g/L}$ 的样液再采用实验室精确分析方法进一步的分析,以保证数据结果的可靠性。

3.5 现场分析应注意的一些问题

现场分析时应避免交叉污染,防止砷含量高的样品污染砷含量低的样品。砷化氢发生器属易碎品,现场检测应注意避免磕碰硬物,并有备用品,检测前须检查装置管路的密闭性。应尽量选择无风或微风处检测,检测完后,将滤纸移出,应看到完全对称的色斑,成黄色环状,如黄色溢出环之外,说明有气体溢出,应重新进行测定。重测时确保压紧黑色过滤滑片,以保持气体密封。

4 结语

砷快速测定法具有较好的精密性,相对标准差为 $5.27\% \sim 16.54\%$;对于 $\rho(\text{砷}) > 5 \mu\text{g/L}$ 的水样,准确度较高,相对误差为 $1.00\% \sim 10.00\%$,对于砷质量浓度为 $5 \mu\text{g/L}$ 的水样,虽然相对误差较大,为 22.40% ,其测定结果在砷污染快速监测可接受的结果范围内;方法检出限为 $2 \mu\text{g/L}$,具有较好的重复性。可用于突发性的砷污染事故应急监测及地方性的砷中毒水样筛查工作、地表水和饮用水达标排查等场合砷的检测。

(下转第 39 页)

表 4 砷快速测定法与原子荧光法测定结果比较

采样点	$\rho(\text{砷})^{\text{①}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{砷})^{\text{②}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1#	49	50.67
2#	7	6.04
3#	7	6.92
4#	8	8.72
5#	19	18.26

①快速测定法;②原子荧光法。

3.4 方法适用性

对于地方性的砷中毒排查以及地表水污染状况调查,根据《地表水环境质量标准》水中砷含量不应超过 $50 \mu\text{g/L}$ ^[8],因此,当 $\rho(\text{水砷})$ 为 $50 \mu\text{g/L}$ 左右时,即使误差很小也是不能允许的。当采用砷快速测定法做砷中毒排查或地表水污染状况调查时,为了能较好地反映实际情况,做到精准,无遗漏,不误判,建议砷快速测定法与实验室精确分析方法(如国标法、原子荧光法等)结合使用,对砷快速测定法测量砷质量浓度为 $(50 \pm 5) \mu\text{g/L}$ (要求较高的检测可放宽到 $(50 \pm 7) \mu\text{g/L}$)的样液可采用实验室精确分析方法进一步的精准分析。

对于地下水以及水源地等的用水安全排查工作,则根据《生活饮用水卫生标准》的要求水中砷

氨氮质量浓度 $> 1 \text{ mg/L}$ 的水样, 蒸馏法(硼酸)和絮凝法氨氮测定结果的相对偏差为 $2\% \sim 13\%$, 蒸馏法(纯水)和絮凝法氨氮测定结果的相对偏差为 $0.3\% \sim 15\%$, 蒸馏法(硼酸)和蒸馏法(纯水)之间氨氮测定结果的相对偏差为 $0.3\% \sim 7\%$ 。说明对于 $\rho(\text{氨氮}) > 1 \text{ mg/L}$ 的样品, 蒸馏法预处理时, 用纯水或硼酸作吸收液均可。

在蒸馏法中, 不同吸收液(硼酸和纯水)测定水中不同浓度氨氮结果的差异, 可能是受水样 pH 值的影响。文献[4]提出, 经蒸馏预处理的水样, 须加入一定量的氢氧化钠调节水样至中性, 就是考虑到了水样 pH 值对分析结果有影响^[8]。文献[9]证实, 采用纳氏试剂光度法测定溶液样品氨氮时, 样品溶液的 pH 值对其吸光度影响很大, 在一定条件下, 显色后样品溶液的吸光度随其 pH 值的增大而增大, pH 值 > 12.59 时, 吸光度趋于稳定; 纳氏试剂光度法测定氨氮过程中, 必须合理调节显色样品溶液的 pH 值, 以确保显色后样品溶液的 pH 值 > 12.59 。测量低浓度氨氮样品, 用硼酸作吸收液时, 由于硼酸的弱酸性, 用氢氧化钠溶液调节样品溶液的 pH 值至中性时, 样品中的硼酸并没有被全部中和, 显色时剩余的硼酸能够和纳氏试剂发生中和反应, 从而造成显色后 pH 值偏低, 影响最终的测定结果。文献[9]显示, 采用纳氏试剂光度法测定溶液样品氨氮, 当水样需要进行蒸馏预处理时, 如果采用 2% 的硼酸作吸收液, 必须将馏出液的 pH 值调至 9.56 以上。因此, 纳氏试剂分光光度法测定水中的氨氮, 采用蒸馏法进行预处理时, 用纯

水作吸收液优于用硼酸作吸收液。

3 结语

纳氏试剂分光光度法测定氨氮过程中, 当水样需要蒸馏法预处理时, 在低浓度范围, 用纯水代替 2% 的硼酸为吸收液, 测定值与絮凝法更接近, 符合实验室质量控制要求, 数值更准确。因此, 对于低浓度有悬浮物或色度干扰的氨氮样品, 选择蒸馏法预处理时, 以纯水为吸收液更合适。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 276-285.
- [2] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 137-139.
- [3] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 72-75.
- [4] 国家环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [5] 纪云峥, 唐金楼, 任敬旭. 纳氏试剂比色法测定水中氨氮的干扰分析[J]. 分析试验室, 2007, 26(S1): 28-30.
- [6] 张庆军. 纳氏试剂光度法测定水和废水中氨氮关键问题的研究[J]. 环境工程, 2009, 27(1): 85-88.
- [7] 王屹. 污水氨氮测定中蒸馏法预处理研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2007, 30(4): 488-490.
- [8] 魏小玲, 黄伟, 张绚璇. 水样预处理的 pH 控制对氨氮测定的影响[J]. 环境工程, 2009, 27(S1): 581-583.
- [9] 潘本锋, 韩润平, 鲁雪生, 等. 纳氏试剂光度法测定氨氮时样品溶液 pH 值对分析结果的影响[J]. 环境工程, 2008, 26(1): 71-73.

栏目编辑 胡伟

(上接第30页)

[参考文献]

- [1] 郑浩, 郭阳洋, 周伟峰, 等. 便携式分光光度计快速测定水中砷方法研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 19-23, 29.
- [2] NORDSTROM D K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water[J]. Science, 2002, 296(5576): 2143, 2145.
- [3] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517-568.
- [4] WILLIAMS P N, ISLAM M R, ADOMAKO E E, et al. Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(16): 4903-4908.
- [5] ZHU Y G, SUN G X, LEI M, et al. High percentage inorganic

arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(13), 5008-5013.

- [6] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [7] 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, 2013.
- [8] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.