

砷快速检测剂的研制及其在现场水质分析中的应用

郝丙飞, 陈 皓, 郜洪文*

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:按 10:2:1 的质量比称取硼氢化钠、乙酸钠和硫酸铜,混合均匀,取 0.20 g 用胶囊包装,制得砷检测剂 I;按 1:0.25:2.5:7.5:10 的质量比称取硝酸银、聚乙烯醇(PVA-1788)、硝酸、乙醇和水,混合均匀,制得砷吸收液 II;按 1:10 的质量比称取磷酸和磷酸二氢钾,混合均匀,于 105 °C 烘干 1~2 h,取 0.30 g 压片,用胶囊包装,制得砷检测剂 III。移取 25 mL 待测水样于多功能样品处理仪的反应管中,加入砷检测剂 I,摇动溶解;滴加 0.15 mL 砷吸收液 II 于 5 mL 普通白酒(40~60 度)中,倒入吸收管内;向反应管中加入砷检测剂 III,迅速用连接管将反应管与吸收管连接起来,反应 5 min 后,以 0.2 L·min⁻¹ 的流量通入空气 5 min,将吸收液转移至比色池,立即用矢量色度法在波长 400 nm 处进行测定。砷的质量浓度在 0.020~0.200 mg·L⁻¹ 内与矢量色度呈二次函数关系,检出限(3s/k)为 0.005 mg·L⁻¹,检测剂可以稳定 3 个月。采用此方法测定实际水样,结果与 ICP-AES 测定结果相符,加标回收率在 99.8%~112% 之间。

关键词:砷;检测剂;矢量色度法;水质分析;现场

中图分类号:O657.3 文献标志码:A 文章编号:1001-4020(2018)06-0650-04

砷是一种自然界常见的非金属元素,具有较强的毒性^[1],广泛存在于土壤、水和空气中,几乎所有的生物体内均含有微量砷^[2]。人体每日摄入约 0.1 mg 的砷时,可以促进人体的新陈代谢。但当人体摄入过量的砷时,会导致人体内多种酶的活力和脂肪代谢受到抑制,从而引起急性或慢性砷中毒^[3]。我国的砷危害已成为潜在的公共卫生问题,也是 21 世纪我国急需解决的饮水卫生重大问题^[4],因此对环境中的砷含量的测定具有十分重要的现实意义。砷污染主要来源包括砷化物的开采及冶炼、部分有色金属的开发和冶炼、砷化物的广泛应用、煤的燃烧等。

砷的传统测定方法主要有分光光度法^[5]、氢化物原子荧光光谱法^[6]、砷斑法^[7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[8]等,这些方法存在仪器昂贵、需专业人员操作等缺点,无法适用于现场快速检测。砷现场测定方法有试纸法^[9]、试剂盒法^[10]和便携仪器

法^[11]等,虽然操作简单、便于携带,但灵敏度低、属半定量检测,目前尚未见砷检测剂的报道。矢量色度分析方法^[12]作为一种全新的光学测量方法,在操作便利性、精密度、灵敏度等方面均优于传统分光光度法。本工作以硼氢化钾-硝酸银分光光度法(GB/T 11900-89)为基础,改变溶液加入法为固体加入法,改变酸性反应体系为弱碱性反应体系,制备了砷快速检测剂,在简化操作的基础上,避免了酸性反应体系产生的硫化氢干扰,并采用矢量色度法测定水中的砷。砷检测剂具有成本低、检测快速等特点,配合便携式仪器,可实现野外现场或实验室水样中砷含量的快速检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GEO 型便携水质检测仪,GE STD02 型多功能样品处理仪,均由同济大学设计研制;S-4100 型分光光度计;手工压片机(孔径 6 mm)。

砷(As³⁺)标准储备溶液:1 000 mg·L⁻¹,使用时用水稀释成 5.000 mg·L⁻¹ 的标准溶液。

硼氢化钠、磷酸、磷酸二氢钾、硝酸银、硝酸、聚

收稿日期:2017-06-28

基金项目:国家自然科学基金(21577098)

作者简介:郝丙飞,硕士研究生,主要从事环境分析检测工作

* 通信联系人。emsl@tongji.edu.cn

乙烯醇(PVA 1788)、乙醇、乙酸钠、硫酸铜均为分析纯;试验用水为去离子水;试验用普通白酒为市售品。

1.2 试验方法

1.2.1 砷检测剂的制备

按 10:2:1 的质量比称取硼氢化钠、乙酸钠、硫酸铜,混合均匀,取 0.20 g 装胶囊,得砷检测剂 I。

按 1:0.25:2.5:7.5:10 的质量比称取硝酸银、PVA-1788、硝酸、乙醇、水,混匀,得砷吸收液 II。

按 1:10 的质量比称取磷酸、磷酸二氢钾,混合均匀,于 105 °C 烘干 1~2 h,取 0.30 g 用压片机压片,胶囊包装,得砷检测剂 III。

1.2.2 样品分析

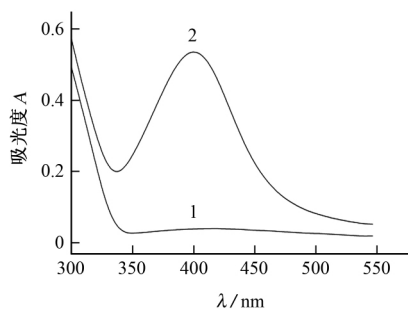
移取 25 mL 待测水样于多功能样品处理仪反应管中,加入砷检测剂 I,摇动溶解;滴加 0.15 mL 砷吸收液 II 于 5 mL 普通白酒(40~60 度)中,倒入吸收管内,向反应管中加入砷检测剂 III,迅速用连接管将反应管与吸收管连接起来,自然反应 5 min 后,再以 0.2 L·min⁻¹ 流量通入空气 5 min,将吸收液转移到比色池,立即用便携式水质检测仪或分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 吸收波长

按照试验方法进行显色反应,试剂空白和 0.200 mg·L⁻¹ 砷标准溶液的吸收光谱见图 1。



1—试剂空白;2—砷标准溶液

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

由图 1 可知:在波长 400 nm 处砷标准溶液的吸光度最大,试验选取砷的测定波长为 400 nm。

2.1.2 硼氢化钠用量

在 0.100 mg·L⁻¹ 砷标准溶液中,分别加入

0.05,0.10,0.15,0.20,0.25 g 硼氢化钠,测定反应后溶液的吸光度,见图 2。

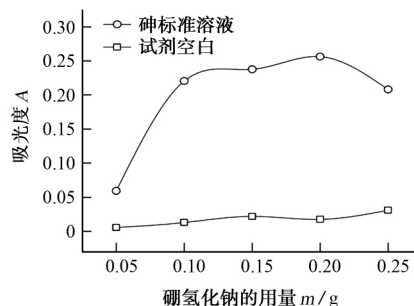


图 2 硼氢化钠用量对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of amount of NaBH₄ on the absorbance

由图 2 可知:硼氢化钠的用量为 0.15~0.20 g 时,砷标准溶液与试剂空白的吸光度差值达到最大。试验选择硼氢化钠的用量为 0.15~0.20 g。

2.1.3 磷酸盐压片用量

在 0.100 mg·L⁻¹ 砷标准溶液中,分别加入 0.20,0.30,0.40,0.50,0.60 g 磷酸盐压片,测定反应后溶液的吸光度,见图 3。

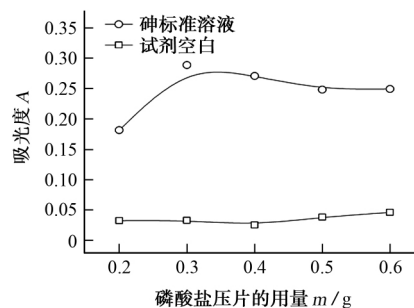


图 3 磷酸盐压片的用量对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of amount of phosphate tablet on the absorbance

由图 3 可知:磷酸盐压片的用量为 0.30 g 时,砷标准溶液与试剂空白的吸光度差值达到最大。试验选择磷酸盐压片的用量为 0.30 g。

2.1.4 砷吸收液用量

在 0.100 mg·L⁻¹ 砷标准溶液中,分别加入 0.10,0.15,0.20,0.25,0.30 mL 砷吸收液 II,测定反应后溶液的吸光度,结果表明:砷吸收液 II 加入量为 0.15 mL 时,标准溶液的吸光度达到最大且趋于稳定。试验选择砷吸收液 II 的用量为 0.15 mL。

2.1.5 反应时间

按照试验方法在 0~30 min 反应时间内用分光光度计测定 0.060 mg·L⁻¹ 砷标准溶液与试剂空白的吸光度的差值,结果表明,砷化氢气体吸收完全后

(吸收时间 10 min)应立即测定。

2.2 干扰试验

弱碱性(pH 8~9)反应条件避免了传统方法酸性体系中可能产生的硫化氢干扰。对 0.100 mg·L⁻¹砷标准溶液进行测定,当相对误差控制在±10%内,共存离子允许量为 100 倍 Ca²⁺、Mg²⁺, 10 倍 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Cr⁶⁺、Fe²⁺、S²⁻。

2.3 标准曲线

对 0,0.020,0.060,0.100,0.140,0.200 mg·L⁻¹砷标准溶液系列,分别使用分光光度法在波长 400 nm 处测量显色后的吸光度、使用矢量色度法测量显色后溶液的矢量色度(C.V.)。以砷质量浓度为横坐标,扣除试剂空白的吸光度(ΔA)或 C.V. 为纵坐标绘制标准曲线,见图 4。

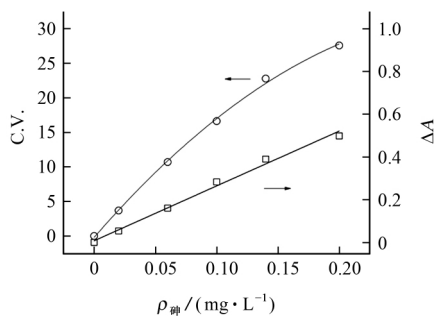


图 4 标准曲线

Fig. 4 Standard curves

结果表明:砷质量浓度在 0.020~0.200 mg·L⁻¹内与吸光度或 C.V. 呈正相关,分光光度法的回归方程为 $y=2.567x+0.009$,相关系数为 0.995 0,计算得摩尔吸光系数为 $1.93 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 矢量色度法的回归方程为 $y=-320.951x^2+204.188x-0.196$,相关系数为 0.999 0。

2.4 精密度和检出限

利用矢量色度法、分光光度法分别对 0.060, 0.140 mg·L⁻¹砷标准溶液进行 6 次平行测定,计算得测定值的相对标准偏差(RSD)分别为 3.6%, 3.5%, 8.0%, 4.4%。结果表明,矢量色度法的精密程度明显优于分光光度法的精密程度。分别采用矢量色度法和分光光度法对试剂空白进行 21 次平行测定,计算测定值的标准偏差 s ,以 $3s/k$ (k 为标准曲线的斜率)计算得上述方法的检出限分别为 0.005, 0.011 mg·L⁻¹,矢量色度法检出限更低。

2.5 水样分析

使用矢量色度法分别对同济大学内河水(1#)、

苏州汾湖水(2#)和工业废水(3#)进行测定,并与国家标准方法(ICP-AES)进行对比,结果见表 1。同时进行加标回收试验,计算回收率,结果见表 1。

表 1 样品分析结果和加标回收试验结果

Tab. 1 Analytical results of samples and results of test for recovery

样号	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		加标量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 / %
	矢量色度法	ICP-AES		
1#	<0.005	—	0.060	99.8
2#	<0.005	—	0.020	103
3#	0.061 ± 0.003	0.058 ± 0.001	0.060	112

由表 1 可知:两种方法的测定值相符,本方法的加标回收率在 99.8%~112% 之间,符合现场水质快速检测的需求。

2.6 检测剂的稳定性

将砷检测剂 I、III 及吸收液 II 分别放置 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 d 后,对 0.100 mg·L⁻¹砷标准溶液进行测定,结果表明:3 个月内误差为 0.40%~9.0%,表明砷检测剂至少可稳定 3 个月。

本法改变了国家标准方法中硼氢化钠和酸的加入顺序,使砷化氢在弱碱性环境下发生,避免了传统方法中产生硫化氢的干扰。采用矢量色度法测定,检出限低,精密度和准确度高。

参考文献:

- [1] 张金玲,钟耀广,孙晓红,等. 砷及砷的形态检测方法的 研究现状[J]. 食品工业科技, 2012,33(23):408-413.
- [2] 余明池,钱凯. 微量砷的分析技术应用进展[J]. 中国卫 生检验杂志, 2009,19(10):2450-2452.
- [3] 潘雨齐,李时卉,彭亮,等. 环境中砷元素的分布、化学 形态、生物毒性及其污染治理[J]. 农业资源与环境学 报, 2012,29(3):64-67.
- [4] 郭宏. 生活饮用水中的砷含量测定方法研究[J]. 低碳 世界, 2014(3):21-22.
- [5] 刘国权,王春旭,谢兵,等. 流动注射分光光度法测定砷 的研究[J]. 分析化学, 1992,20(7):810-812.
- [6] 陈晓妹. 氢化物发生原子荧光法测定水中痕量砷和汞 [J]. 理化检验-化学分册, 2003,39(2):20-21.
- [7] 万桂敏,于光前,付松波,等. 饮水砷快速测定方法[J]. 中华地方病学杂志, 2004,23(5):479-481.
- [8] 鲁丹,阮毅. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定工 业废水中铅、镉、铬和砷[J]. 理化检验-化学分册, 2007,43(12):35-36.
- [9] 中国化工仪器网. 水产品重金属含量快速检测试纸问

- 世[J]. 化学分析计量, 2014, 23(1): 76-76.
- [10] 李晓靖, 李剑超. 改进的水砷浓度比色测量技术[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(1): 277-278.
- [11] 英国百灵达有限公司. DigiPAsS 和 VisuPAsS 便携式砷检测试剂盒[J]. 传感器世界, 2010, 16(8): 39-39.
- [12] 郜子蕙, 郜子涵, 刘升, 等. 溶液显色反应定量分析方法及其检测装置: 201510010348.3[P]. 2017-05-27.

Preparation of Rapid Detection Reagents for Arsenic and Its Application to On-Site Water Quality Analysis

GAO Bingfei, CHEN Hao, GAO Hongwen*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In mass ratio of 10 : 2 : 1, sodium borohydride, sodium acetate and copper sulfate were weighed and mixed homogeneously, and a portion of 0.20 g of the mixture was encapsulated in a small capsule to prepare arsenic detection reagent I. In mass ratio of 1 : 0.25 : 2.5 : 7.5 : 10, silver nitrate, polyvinyl alcohol (PVA-1788), nitric acid, ethanol and water were weighed and mixed homogeneously to prepare arsenic absorption solution II. Phosphoric acid and potassium dihydrogen phosphate were weighed in mass ratio of 1 : 10 and mixed well, and the mixture was dried at 105 °C for 1-2 h. The dried powder (0.30 g) was taken and pressed into tablets, which were packed into a capsule to prepare arsenic detection reagent III. The water sample (25 mL) and arsenic detection reagent I were added into the reaction tube of the multi-function sample processor, and the mixture was shaken well for dissolution. Then 0.15 mL of arsenic absorption solution II was added into 5 mL of common white spirits (40-60 degree), and the mixture was added into the absorption tube. Arsenic detection reagent III was added into the reaction tube, which was quickly connected to the absorption tube with a connecting tube. After reaction for 5 min, air was passed through at a flow rate of 0.2 L · min⁻¹ for 5 min, and the absorption liquid was transferred into a colorimetric cell and its vector chromaticity was measured immediately at the wavelength of 400 nm by vector colorimetry. Quadratic function relationship was found between values of vector chromaticity and mass concentration of arsenic in the range of 0.020-0.200 mg · L⁻¹, with detection limit (3s/k) of 0.005 mg · L⁻¹. The detection reagents could be kept stable for 3 months. The determination results of arsenic in actual water samples obtained by this method were consistent with those obtained by ICP-AES. Values of recovery obtained by standard addition method were in the range of 99.8%-112%.

Keywords: arsenic; detection reagent; vector chromaticity; water quality analysis; on-site