



中华人民共和国海洋行业标准

HY/T 152—2013

海水中三价砷和五价砷形态分析 原子荧光光谱法

Speciation of trivalent arsenic and pentavalent arsenic in sea water
by atomic fluorescence spectroscopy

2013-04-25 发布

2013-05-01 实施

国家海洋局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由上海交通大学提出。

本标准由全国海洋标准化技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本标准起草单位:上海交通大学、上海光谱仪器有限公司、国家海洋环境监测中心。

本标准主要起草人:徐芳、马永安、李玲辉、边静、王伟、刘志高、李莉。

海水中三价砷和五价砷形态分析

原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了采用原子荧光光谱法分析海水中三价砷和五价砷无机形态的试剂和材料、仪器和设备、样品采集与处理、样品的测定、结果计算和质量控制。

本标准适用于采用原子荧光光谱法对海水中三价砷和五价砷的无机形态测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 12806—2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输

3 方法原理

3.1 测定三价砷

海水样品中存在的三价砷被硼氢化钾溶液转化为砷化氢气体,经氩气作载气将其导入原子荧光光谱仪的原子化器进行原子化,以砷元素特种空心阴极灯作激发光源,测定原子砷的荧光强度,以计算相应样品中三价砷的浓度。

3.2 测定五价砷

海水样品中存在的五价砷经硫脲-抗坏血酸混合预还原试剂转化为三价砷后,被硼氢化钾溶液转化为砷化氢气体,经氩气作载气将其导入原子荧光光谱仪的原子化器进行原子化,以砷元素特种空心阴极灯作激发光源,测定样品中总砷的荧光强度(包括三价砷和五价砷),后通过差减法计算五价砷的浓度。

4 试剂和材料

除非另有说明,分析时仅使用确认为分析纯的试剂和二次去离子水或相当纯度的水。

4.1 硼氢化钾(KBH_4)

4.2 氢氧化钾(KOH)

4.3 氢氧化钠(NaOH)

4.4 浓盐酸(HCl , $c=12\text{ mol/L}$)

4.5 三氧化二砷(As_2O_3):经 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h ,置于干燥器中保存。

注:三氧化二砷有剧毒。

4.6 砷酸氢二钠七水合物($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

4.7 浓硝酸(HNO_3 , $c=14\text{ mol/L}$)

4.8 盐酸(1+19):取 50 mL 浓盐酸(4.4)于容量瓶中,用水定容至 $1\,000\text{ mL}$ 。

- 4.9 2%硼氢化钾溶液:在干燥过的玻璃烧杯中称取 (10.0 ± 0.1) g 硼氢化钾(4.1)溶解于预先溶有 (2.5 ± 0.1) g 氢氧化钾(4.2)的水溶液中,用水稀释至 500 mL。使用前配制。
- 4.10 硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取 (25.0 ± 0.1) g 硫脲和 (12.5 ± 0.1) g 抗坏血酸用水溶解后稀释至 250 mL,得到 100 g/L 硫脲-50 g/L 抗坏血酸的混合溶液。使用前配制。
- 4.11 0.5 mol/L 柠檬酸水溶液:称取 (52.6 ± 0.1) g 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),用水溶解并定容至 500 mL。
- 4.12 100.0 μ g/mL 三价砷标准储备液:准确称取 $(0.132 0 \pm 0.000 1)$ g 三氧化二砷(4.5)于 50 mL 烧杯中,用 10 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液溶解后,以 1 mol/L 稀盐酸溶液调节至近中性,移入 1 000 mL 容量瓶中定容至刻度,混匀保存。
- 4.13 100.0 μ g/mL 五价砷标准储备液:准确称取砷酸氢二钠(4.6) $(0.416 5 \pm 0.000 1)$ g 于 50 mL 烧杯中,加入少量水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中定容。
- 4.14 100.0 μ g/L 三价砷标准使用液:准确移取 0.5 mL 三价砷标准储备液(4.12)于 500 mL 玻璃容量瓶中,用水定容,摇匀。使用前配制。
- 4.15 100.0 μ g/L 五价砷标准使用液:准确移取 0.5 mL 五价砷标准储备液(4.13)于 500 mL 玻璃容量瓶中,用水定容,摇匀。使用前配制。
- 4.16 硝酸溶液(1+9):在玻璃器皿中放置适量水,后取少量硝酸缓慢倒入水中,边加边慢慢搅拌,待冷却后继续加入硝酸(4.7),硝酸与水的比例为 1:9。
- 4.17 硝酸溶液(1+999):取适量硝酸溶液(4.16),缓慢加水稀释至 100 倍。
- 4.18 人工海水配制:称取 (26.7 ± 0.1) g 氯化钠($NaCl$)、 (2.3 ± 0.1) g 氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、 (3.2 ± 0.1) g 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)、 (1.1 ± 0.1) g 氯化钙($CaCl_2$)、 (0.2 ± 0.01) g 碳酸氢钠($NaHCO_3$)、 (0.7 ± 0.01) g 氯化钾(KCl),分别用水溶解后,转入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。配制人工海水所用试剂为优级纯或由分析纯进一步纯化制得。

5 仪器和设备

- 5.1 采样瓶:聚四氟乙烯采样瓶,250 mL。
- 5.2 孔径 0.45 μ m 混合纤维素酯微孔滤膜。
- 5.3 氩气钢瓶:氩气纯度 99.9%。
- 5.4 微量移液器:5 μ L~50 μ L、20 μ L~200 μ L、100 μ L~1 000 μ L、1 000 μ L~5 000 μ L。
- 5.5 棕色容量瓶:25 mL、100 mL、500 mL、1 000 mL,GB/T 12806—2011。
- 5.6 氢化物发生-原子荧光光谱仪
- 5.7 砷元素空心阴极灯
- 5.8 超声清洗器
- 5.9 采水器
- 5.10 一般实验室常备仪器和设备

6 样品采集与处理

6.1 海水样品的采集

6.1.1 采样瓶的清洗

采样瓶(5.1)在使用之前按 10.1 的规定清洗,取样前应避免污染。采水器在使用之前用清水洗净,运输过程中应避免污染。

6.1.2 采样和保存

采样过程按照 GB 17378.3 的规定执行,保存时间不应超过一周。

6.1.3 空白样品

配制人工海水(4.18)作为空白样品。

6.2 样品的处理

6.2.1 三价砷样品的处理

海水样品经孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 混合纤维素酯微孔滤膜(5.2)过滤后,量取 15.00 mL 海水样品置于 25 mL 棕色容量瓶中,加入 0.5 mol/L 柠檬酸水溶液(4.11)5.0 mL,用水定容至刻度,充分摇匀得到三价砷样品溶液,待测。

6.2.2 总砷样品的处理

海水样品经孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 混合纤维素酯微孔滤膜(5.2)过滤后,量取 15.00 mL 海水样品置于 25 mL 棕色容量瓶中,加入 1.25 mL 浓盐酸(4.4)和 5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.10),用水定容至刻度,充分摇匀,然后在室温下预还原 60 min(或在 $60\ ^\circ\text{C}\sim 70\ ^\circ\text{C}$ 恒温水浴中预还原 5 min)后得到总砷样品溶液,待测。

7 样品的测定

7.1 仪器测定条件

仪器测定条件参见附录 A。

7.2 样品测定

按照 7.1 设定的仪器测定条件,分别测定按 6.2 处理过的三价砷样品溶液和总砷样品溶液各自的荧光强度,同时测定样品空白的荧光强度。根据三价砷样品溶液荧光强度和空白的荧光强度差值对照三价砷标准溶液工作曲线计算三价砷样品溶液浓度 $C_{\text{As(III)'}}$;根据总砷样品溶液荧光强度和空白的荧光强度差值对照总砷标准溶液工作曲线计算总砷样品溶液浓度 $C_{\text{As'}}$ 。然后按照 8.1、8.2 和 8.3 的方法计算海水样品中三价砷和五价砷的浓度。

7.3 绘制工作曲线

7.3.1 三价砷标准溶液工作曲线的绘制

准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 三价砷标准使用液(4.14)于 100 mL 棕色容量瓶中,分别加入 0.5 mol/L 柠檬酸水溶液(4.11)20.0 mL,用水定容至刻度,摇匀,得到浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 的三价砷系列标准溶液。

按 7.1 设定的仪器测定条件测得三价砷标准空白荧光强度(I_0)和标准系列各点的荧光强度(I_i)。然后用 I_i 减去 I_0 得到 $IF_{\text{As(III)}}$ 为纵坐标,以三价砷标准溶液的浓度值为横坐标,绘制工作曲线,得到线性回归方程,并计算线性回归系数。三价砷标准溶液工作曲线参见附录 A 中表 A.1。

7.3.2 总砷标准溶液工作曲线的绘制

准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 五价砷标准使用液(4.15)于 100 mL 棕色容量瓶中,分别加入 5 mL 浓盐酸(4.4)和 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.10),用水定容至刻度,摇匀,得到浓度分别为 0.00 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L、8.00 μg/L、10.00 μg/L 的总砷系列标准溶液。

总砷样品经过预还原(6.2.2)处理后,按 7.1 设定的仪器测定条件测得总砷标准空白荧光强度(I_0')和标准系列各点的荧光强度(I_i'),然后用 I_i' 减去 I_0' 得到 IF_{As} 为纵坐标,以总砷标准溶液的浓度值为横坐标,绘制校准工作曲线,得到线性回归方程,并计算线性回归系数。总砷标准溶液工作曲线参见表 A.2。

8 结果的计算

8.1 三价砷浓度的计算

海水样品中三价砷的浓度按式(1)计算:

$$C_{As(III)} = \frac{V_1 C_{As(III)}'}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$C_{As(III)}$ ——海水样品中三价砷的浓度,单位为微克每升(μg/L);

$C_{As(III)}'$ ——三价砷样品溶液的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1 ——海水样品稀释定容后的体积,单位为升(L);

V_2 ——海水样品的体积,单位为升(L)。

计算结果保留到小数点后一位。

8.2 总砷浓度的计算

海水样品中总砷的浓度按式(2)计算:

$$C_{As} = \frac{V_1 C_{As}'}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C_{As} ——海水样品中总砷的浓度,单位为微克每升(μg/L);

C_{As}' ——总砷样品溶液的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1 ——海水样品稀释定容后的体积,单位为升(L);

V_2 ——海水样品的体积,单位为升(L)。

计算结果保留到小数点后一位。

8.3 五价砷浓度的计算

海水样品中五价砷的浓度按式(3)计算:

$$C_{As(V)} = C_{As} - C_{As(III)} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$C_{As(V)}$ ——海水样品中五价砷的浓度,单位为微克每升(μg/L);

C_{As} ——海水样品中总砷的浓度,单位为微克每升(μg/L);

$C_{As(III)}$ ——海水样品中三价砷的浓度,单位为微克每升(μg/L)。

计算结果保留到小数点后一位。

9 质量控制

9.1 空白试验、检出限和回收率

9.1.1 空白试验

按照 7.3 规定的标准溶液的测定方法对空白样品进行试验。

9.1.2 检出限

三价砷的方法检出限不大于 $0.2 \mu\text{g/L}$ ，五价砷经预还原后检出限不大于 $0.2 \mu\text{g/L}$ 。

9.2 线性范围

海水样品中三价砷和五价砷分析使用的工作曲线线性范围为 $0.5 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ ，对于超过 $20 \mu\text{g/L}$ 的试样应逐级稀释后再按本标准规定的步骤测定。

9.3 精密度和准确度

做 7 组空白样品加入 $10 \mu\text{g/L}$ 的三价砷和经预还原的五价砷标样试验，相对误差 5%；重复性相对标准偏差 3.5%；再现性相对标准偏差 9.5%。

做 $6 \mu\text{g/L}$ 、 $12 \mu\text{g/L}$ 和 $20 \mu\text{g/L}$ 3 个浓度水平三价砷和经预还原的五价砷空白样品加标的回收率试验，三价砷回收率应在 85%~115% 之间，经预还原的五价砷回收率应在 85%~115% 之间。

9.4 工作曲线的使用

每次测定样品之前，应做三价砷和经预还原五价砷一个或几个浓度的标准溶液以检验标准曲线，若某一试样的测定值与工作曲线对应值之差大于 5%，则应重新绘制标准工作曲线。

9.5 平行样

样品测定过程中，应做平行双样，平行双样相对偏差应不大于 5%。平行双样的数量应不少于总样品数量的 10%。

10 注意事项

10.1 玻璃器皿使用前应在硝酸溶液(1+9)(4.16)中浸泡 24 h，取出后用二次去离子水清洗 3 遍，后充满硝酸溶液(1+999)(4.17)，放置在超声波清洗器中振动清洗 45 min，取出，用二次去离子水清洗 3 遍，用烘箱于 105°C 烘 2 h，放入专用柜保存，使用前应避免污染。采样器的清洗过程与玻璃器皿相同，吹干后，放入专用柜保存。

10.2 样品测定过程中，三价砷和五价砷测定所用的海水水样应取自同一样品瓶。

10.3 三价砷样品溶液或标准溶液加入柠檬酸后，应立即进行仪器测定。

10.4 三价砷标准储备液(4.12)应在 4°C 冰箱内保存，最长不超过 6 个月。

附录 A

(资料性附录)

三价砷和五价砷仪器测定条件及标准溶液工作曲线

A.1 原子荧光光谱仪工作条件

氢化物发生-原子荧光光谱仪测定条件如下:

- 光电倍增管负高压:300 V~350 V;
- 灯电流:5 mA(主)、10 mA(辅);
- 载气氩气流量:300 mL/min;
- 屏蔽气氩气流量:400 mL/min;
- 原子化器温度:(200 ± 1)℃;
- 原子化器高度:(8.0 ± 0.1)mm;
- 读取数据方式:峰高;
- 载液:盐酸(1+19)(4.8);
- 还原剂:2%硼氢化钾溶液(4.9)。

A.2 三价砷和总砷标准溶液工作曲线

三价砷分析测定标准溶液工作曲线见表 A.1。

总砷分析测定标准溶液工作曲线见表 A.2。

表 A.1 三价砷标准溶液工作曲线

标准系列溶液编号	三价砷标准溶液的浓度 $C_{As(III)}$	三价砷扣空白后荧光强度 $IF_{As(III)}$	计算得到的三价砷标准溶液工作曲线
1	0.0	0.000 0	$IF_{As(III)} = 0.104\ 5\ C_{As(III)} - 0.001\ 3$ $R_{As(III)} = 0.999\ 50$
2	0.5	0.043 9	
3	1.0	0.096 9	
4	2.0	0.207 3	
5	4.0	0.428 9	
6	8.0	0.854 7	
7	10.0	1.023 4	

表 A.2 总磷标准溶液工作曲线

标准系列溶液编号	总磷标准溶液的浓度 C_{As}'	总磷扣空白后荧光强度 IF_{As}	总磷标准溶液工作曲线
1	0.0	0.000 0	$IF_{As} = 0.153\ 2\ C_{As}' + 0.014\ 8$ $R_{As} = 0.999\ 25$
2	0.5	0.082 4	
3	1.0	0.178 9	
4	2.0	0.328 8	
5	4.0	0.653 6	
6	8.0	1.200 0	
7	10.0	1.566 7	