

分析与监测

原子荧光光谱法与 DDTC 银法测定聚氯化铝中砷的比较

吴 强¹, 刘红琼²

(1. 湖州市水务集团有限公司, 浙江 湖州 313000; 2. 协和华东干细胞基因工程有限公司, 浙江 湖州 313000)

摘 要: 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(DDTC 银法)为现行有效《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—2009)标准中砷含量测定的仲裁法。通过实验对原子荧光光谱法和 DDTC 银法测定生活饮用水用聚氯化铝中砷含量进行了比较,实验结果表明,两种方法都能够满足聚氯化铝产品标准中砷指标符合性判断的基本要求,但与 DDTC 银法相比,原子荧光光谱法具有工作曲线相关系数好、测定下限低、精密度好、加标回收率高(尤其低浓度时)、操作步骤简单、试剂环保等优点。因此,将原子荧光光谱法纳入生活饮用水用聚氯化铝国家标准,并替代 DDTC 银法作为仲裁法测定生活饮用水用聚氯化铝中砷含量是迫切和必要的。

关键词: 生活饮用水用聚氯化铝; 原子荧光光谱法; DDTC 银法; 砷; 仲裁法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)08-0115-04

Comparison between Atomic Fluorescence Spectrometry and DDTC Silver Method for Determining Arsenic in Poly Aluminium Chloride

WU Qiang¹, LIU Hong-qiong²

(1. Huzhou Waterworks Group Co. Ltd., Huzhou 313000, China; 2. Eastern Union Stem Cell & Gene Engineering Co. Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: DDTC spectrophotometry is the current effective arbitration method in the standard for determining arsenic in *Poly Aluminium Chloride for Treatment of Drinking Water* (GB 15892 - 2009). Compared the difference between atomic fluorescence spectrometry and DDTC spectrophotometry for determining Arsenic in poly aluminium chloride used for treatment of drinking water, the results showed: the two methods could meet the basic requirement for the judgement of the Arsenic content in poly aluminium chloride product standard; while the method of atomic fluorescence spectrometry has advantages in the better correlation coefficient of working curve, lower detection limit, higher precision of nitrite, more effective standard addition recovery (especially with respect to low concentration), more simple operation procedure and more superior environmental protection, etc. Therefore, it is urgent and necessary to take the atomic fluorescence spectrometry as arbitration method for determining Arsenic in poly aluminium chloride for treatment of drinking water.

Key words: poly aluminium chloride for treatment of drinking water; atomic fluorescence spectrometry; DDTC spectrophotometry; Arsenic; arbitration method

聚氯化铝水解速度快、pH 适应范围广、吸附能力、脱水性能好,在供水行业净水工艺中作为混凝

剂普遍使用。砷(As)是一种在地壳中广泛分布的元素,并被公认为是一种有毒的致癌物质。砷含量是判定聚氯化铝质量优劣的一项重要指标,目前测定生活饮用水用聚氯化铝中砷含量的常用方法是《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—2009)中的二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(DDTC 银法)和砷斑法^[1],但砷斑法只是砷的目视比色法,属于半定量法,测定结果粗略;DDTC 银法为仲裁法,但其操作步骤繁琐,所用试剂较多,且试剂中的三氯甲烷对人员有较大的毒害作用。2016年10月13日,国家质量监督检验检疫总局和国家标准化委员会联合发布了《水处理剂 砷和汞含量的测定 原子荧光光谱法》(GB/T 33086—2016)测定水处理剂中砷汞含量的标准方法,并已于2017年5月1日正式实施。笔者对原子荧光光谱法与DDTC 银法测定生活饮用水用聚氯化铝中砷含量进行比较,为聚氯化铝中砷含量测定方法的选用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

北京吉天原子荧光光度计 AFS-9330,岛津紫外可见分光光度计 UV-2600,美国 Milli-Q Reference 超纯水仪,定砷器。

优级纯硝酸、盐酸及硫酸,50 g/L 硫脲-50 g/L 抗坏血酸溶液,20 g/L 硼氢化钠-5 g/L 氢氧化钠溶液;无砷锌粒,三氯甲烷,20 g/L 硫酸铜溶液($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),150 g/L 碘化钾溶液,20 g/L 氯化亚锡盐酸溶液,二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙基胺三氯甲烷溶液(1.0 g/L 二乙基二硫代氨基甲酸银+18 mL/L 三乙基胺),砷标准储备液(购自环境保护部标准样品研究所)。

1.2 样品前处理

1.2.1 原子荧光光谱法

称取约1.0 g 液体试样或0.5 g 固体试样(精确至0.2 mg),置于100 mL 烧杯中,加10 mL 水、2 mL 硝酸溶液(1+1),盖上表面皿煮沸,待试样全部溶解后保持微沸约1 min,冷却至室温(如有不溶物,应使用中速定量滤纸干过滤除去),然后转移至100 mL 容量瓶中,分别加入5.0 mL 盐酸、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用纯水稀释至刻度,摇匀,放置30 min 后测定^[2]。

1.2.2 DDTC 银法

称取约10.0 g 液体试样或3.3 g 固体试样(精

确至10.0 mg),置于100 mL 蒸发皿中,加入10 mL 硫酸溶液(1+1),在沸水浴中蒸至近干。冷却,以热水溶解(如有不溶物应过滤除去),再移入100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,摇匀后测定^[1]。

1.3 样品的测定

1.3.1 原子荧光光谱法

将砷标准储备液稀释成标准使用液,吸取不同量的标准使用液于100 mL 容量瓶中,分别加入5.0 mL 盐酸、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用纯水稀释至刻度,摇匀。配制的标准系列质量浓度分别为0、2、4、6、8、10 $\mu\text{g/L}$,放置30 min 后测定。待仪器稳定后,以硼氢化钠-氢氧化钠溶液为还原剂,以5%盐酸溶液为载体液,在仪器最佳工作条件下测定其荧光强度绘制校准曲线,同步测定经前处理的样品,进行定量分析。

1.3.2 DDTC 银法

将砷标准储备液稀释成标准使用液,吸取不同量的标准使用液于干燥的定砷瓶中,分别加入纯水(使得总体积为30 mL)、20 mL 氯化亚锡盐酸溶液,5 mL 碘化钾溶液和1 mL 硫酸铜溶液,摇匀。于暗处放置30~40 min,加5 g 无砷锌粒于定砷瓶中,立即将盛有5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙基胺三氯甲烷溶液的吸接管装在定砷瓶上,反应25~35 min,然后取下吸接管用三氯甲烷将吸收液补充至5.0 mL,混匀后,于510 nm 波长处测定吸光度绘制校准曲线,配制的标准系列质量浓度分别为0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mg/L。移取经前处理的样品溶液10 mL 于定砷瓶中按标准曲线绘制步骤操作进行同步测定。

2 结果与讨论

2.1 检出限及检测下限比较

分别用原子荧光光谱法和DDTC 银法测定标准系列并绘制标准曲线,并测定空白溶液和一定浓度的标准溶液,计算出检出限,结果见表1。

表1 两种方法的回归方程及检出限

Tab.1 Regression equation and detection limit of two kinds of method

项 目	回归方程	相关系数	方法检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
原子荧光 光谱法	$y = 122\,629.315\,5x - 7.192\,7$	0.999 9	0.025
DDTC 银法	$y = 0.056\,9x + 0.045\,9$	0.999 0	0.18

2.1.1 原子荧光光谱法的检出限及测定下限

参考仪器使用说明书,对空白溶液连续测定 11 次,然后计算标准偏差 SD。计算得 $SD = 1.7986$, 仪器检出限 $DL = 3 \times SD/K = 4.4 \times 10^{-5} \text{ mg/L} = 0.044 \text{ } \mu\text{g/L}$ (K 为工作曲线的斜率)。方法检出限:依据标准 HJ 168—2010 中方法检出限确定的方法要求,对浓度为 $1.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液进行 7 次平行测定,其结果分别为 0.941 、 0.971 、 1.02 、 0.923 、 1.07 、 1.12 、 $1.10 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。根据公式 $MDL(\text{方法检出限}) = t_{(n-1,0.99)} \times S$, $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$, 计算方法检出限,其中 n 是标准样品平行测定的次数, t 是自由度 $n-1$ 、置信度为 99% 的 t 分布, S 是 n 次平行测定的标准偏差 ($S = 0.079 \text{ } \mu\text{g/L}$)。经计算,本方法检出限为 $0.25 \text{ } \mu\text{g/L}$, 与标准 HJ 694—2012 给出的砷检出限为 $0.30 \text{ } \mu\text{g/L}$ 基本一致,且仪器的检出限低于方法检出限。按照样品前处理,取 1 g 聚氯化铝液体样品湿法消解后定容至 100 mL 计算,该方法的最低检出浓度为 $0.025 \text{ } \mu\text{g/g}$, 以 4 倍检出限作为测定下限^[3], 则测定下限为 $0.10 \text{ } \mu\text{g/g}$ 。

2.1.2 DDTc 银法的检出限及测定下限

依据标准 HJ 168—2010 中方法检出限确定的方法要求,对浓度为 0.05 mg/L 的砷标准溶液进行 7 次平行测定,其结果分别为 0.0485 、 0.0467 、 0.0495 、 0.0442 、 0.0455 、 0.0451 、 0.0425 mg/L 。根据公式 $MDL(\text{方法检出限}) = t_{(n-1,0.99)} \times S$, $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$, 计算方法检出限, $S = 0.0059 \text{ mg/L}$, 本方法检出限为 0.018 mg/L , 以 4 倍检出限作为测定下限, 则检测下限为 0.07 mg/L 。与 GB/T 5750.6—2006 标准中二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法给出的最低检测质量浓度:试样为 50 mL 时为 0.01 mg/L 基本一致[《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—2009)标准中 DDTc 银法测定砷时,所取消解液的量为 10 mL , 故以此换算,最低检测质量浓度为 0.05 mg/L]。按照样品前处理,取 10 g 氯化铝液体样品湿法消解后定容至 100 mL 计算,该方法的最低检出浓度为 $0.18 \text{ } \mu\text{g/g}$, 测定下限为 $0.72 \text{ } \mu\text{g/g}$ 。

由试验结果可知,与原子荧光光谱法相比,DDTC 银法线性较差,分析原因认为这与分析步骤繁多且过程复杂有关。《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—2009)标准规定砷 $\leq 0.0002\%$, 即砷 $\leq 2 \text{ } \mu\text{g/g}$, 经分析比较可知,两种方法的检测下限都能

够满足聚氯化铝产品中砷指标符合性判断的基本要求,但 DDTc 银法检出限比原子荧光光谱法检出限高出 7 倍之多,因此,在聚氯化铝中砷含量比较低的情况下,选择原子荧光光谱法测定砷,其结果更为准确可靠。

2.2 精密度比较

按 1 g 液体聚合氯化铝中添加 0.20 、 0.80 、 $3.0 \text{ } \mu\text{g}$ 砷的比例配制低、中、高三个浓度水平样品,然后按照两种方法各自的样品前处理方式进行消解后,在相同的条件下分别用两种方法测试 6 次,测定结果见表 2。

表 2 测定方法的精密度

Tab. 2 Precision of determination method

项目	浓度水平	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	SD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %
原子 荧光 光谱 法	低	0.18, 0.18, 0.19, 0.20, 0.17, 0.17	0.18	0.012	6.67
	中	0.76, 0.81, 0.81, 0.77, 0.79, 0.79	0.79	0.020	2.53
	高	2.97, 2.94, 2.95, 2.98, 2.92, 3.00	2.96	0.029	0.98
DDTC 银法	低	0.17, 0.20, 0.17, 0.19, 0.17, 0.18	0.18	0.013	7.22
	中	0.74, 0.70, 0.73, 0.72, 0.71, 0.74	0.73	0.017	2.33
	高	2.87, 2.94, 2.85, 2.92, 2.87, 2.89	2.89	0.035	1.21

可见,原子荧光光谱法测定砷的相对标准偏差 RSD 为 $0.98\% \sim 6.67\%$, DDTc 银法测定砷的相对标准偏差 RSD 为 $1.21\% \sim 7.22\%$, 两种方法的相对标准偏差均小于 10% , 满足分析要求,但两者比较而言,原子荧光光谱法具有更高的测定精密度。

2.3 加标回收试验比较

取某水厂在用的液体聚合氯化铝进行高、中、低三个浓度水平加标试验,用两种方法测定加标回收率,结果见表 3。原子荧光光谱法测定砷的回收率为 $95.5\% \sim 104.0\%$, 回收率满足 $90\% \sim 110\%$ 的一般要求。而 DDTc 银法测定砷的回收率为 $86.5\% \sim 96.4\%$, 回收率低于原子荧光光谱法,且回收率均小于 100% , 特别是低浓度加标时,回收率只有 86.5% , 这可能与 DDTc 银法分析步骤繁多且过程复杂易损失以及检出限高等有关。因此,原子荧光光谱法测定聚氯化铝中砷时,较 DDTc 银法具有更高的准确度,尤其是测定低浓度砷时这种优势更加

明显。

表3 两种测定方法的加标回收率

Tab.3 Recovery rate of two kinds of method

项 目	试样测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收 率/%
原子荧光光谱法	<0.10	0.200	0.191	95.5
		1.00	1.04	104.0
		5.00	4.91	98.2
DDTC 银法	<0.10	0.200	0.173	86.5
		1.00	0.94	94.0
		5.00	4.82	96.4

2.4 其他

与原子荧光光谱法相比,DDTC 银法分析步骤繁多且过程复杂,耗时较长;DDTC 银法测定砷需要使用三氯甲烷试剂,该试剂为易制毒危险化学品,购买手续复杂,且三氯甲烷为致癌物,易挥发,可通过呼吸道和皮肤等途径危害人员健康。该方法不利于绿色环保,且存在危害人身健康的潜在风险。

3 结论

① 原子荧光光谱法和 DDTC 银法测定聚氯化铝中砷的测定下限都能够满足聚氯化铝产品标准 (GB 15892—2009) 中砷指标符合性判断的基本要求,但原子荧光光谱法的测定下限比 DDTC 银法低,因此,在聚氯化铝中砷含量比较低的情况下,选择原子荧光光谱法测定砷,其结果更为准确可靠;两种方法的相对标准偏差均小于 10%,满足分析要求,原子荧光光谱法具有更高的测定精密度;DDTC 银法加标回收率低于原子荧光光谱法,尤其是低浓度加标(加标量为 $0.20 \mu\text{g/g}$)时,回收率只有 86.5%。

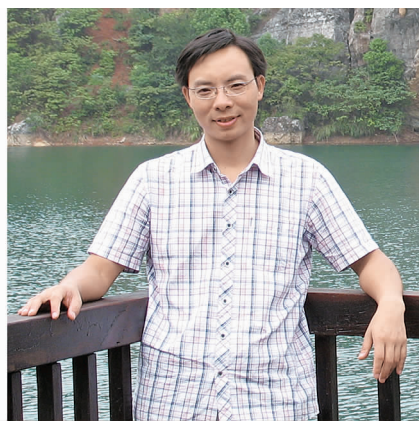
② 与原子荧光光谱法相比,DDTC 银法分析步骤繁多且过程复杂,耗时较长,且测定中使用三氯甲烷,不利于绿色环保,存在危害人身健康的潜在风险。

③ 原子荧光光谱法测定聚氯化铝中砷含量具有方法简单、测定下限低、精密度好、准确度高、试剂绿色环保等优点,且目前原子荧光光度计已普遍使用。因此,将原子荧光光谱法纳入国家标准并替代

DDTC 银法作为仲裁法检测聚氯化铝中砷是迫切和必要的。

参考文献:

- [1] GB 15892—2009,生活饮用水用聚氯化铝[S]. 北京: 中国标准出版社,2009.
GB 15892 - 2009, Poly Aluminium Chloride for Treatment of Drinking Water[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
- [2] GB/T 14591—2016,水处理剂 聚合硫酸铁[S]. 北京: 中国标准出版社,2016.
GB/T 14591 - 2016, Water Treatment Chemicals - Poly Ferric Sulfate [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016(in Chinese).
- [3] HJ 168—2010,环境监测 分析方法标准制订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2010.
HJ 168 - 2010, Environmental Monitoring - Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010 (in Chinese).



作者简介:吴强(1977—),男,陕西汉中,硕士,高级工程师,副经理兼技术负责人,省级资质认定评审员,主要从事水质监测与管理方面工作。

E-mail:hsj2105424@163.com

收稿日期:2017-08-02