



原子荧光法测定尿砷

摘要：采用湿法消解—原子荧光法对尿样进行砷含量的检测，结果表明本法最低检出限 3.42pg，测定范围 0 — 100 μ g/L，相对标准偏差 0.36 %— 1.55 %，线性范围大于 0.999。

关键词：原子荧光，湿法消解，尿砷

1 实验部分

1.1 原理

尿样加入盐酸和高锰酸钾破坏其中的有机物，再加入硫脲—抗坏血酸溶液将 5 价砷还原成 3 价砷，在硼氢化钾作用下生成砷的氢化物，在氩氢焰中分解为单质态砷，吸收由高性能空心阴极灯发射的 193.7nm 的光后，发射出原子荧光，测定荧光强度，以峰面积进行定量。

1.2 仪器

AF7500 原子荧光光度计（北京东西分析仪器有限公司）

1.3 试剂：本试验所用水均为去离子水，如未声明，所用试剂为优级纯试剂。

（1）1.2 % 硼氢化钾溶液：将 2.5g NaOH 溶解在 500ml 水中，再加 6g KBH_4 。

（2）5 % 高锰酸钾溶液：将 5g KMnO_4 溶解在 100ml 水中。

（3）10 % 盐酸羟胺溶液：将 10g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶解在 100ml 水中。

（4）5 % 盐酸溶液：475ml 去离子水中加入 25ml 浓 HCl。

（5）砷标准液（国家钢铁测试材料中心）

（6）5 % 硫脲 + 5 % 抗坏血酸溶液：10g 硫脲和 10g 抗坏血酸溶于 200ml 去离子水。

（7）硝酸—高氯酸溶液：4 份硝酸与 1 份高氯酸混合。

1.4 仪器条件：

灯主电流：90mA 灯辅电流：50mA 负高压：280 — 350V 原子化器高度：0 原子化器温度：300 $^{\circ}\text{C}$ 载气流量：100 — 200ml/min 屏蔽气：600ml/min 积分时间：25s

1.5 分析步骤

1.5.1 标准系列的配置：

取 1.0ml 浓度为 1000 μ g/ml 的 As 标准溶液至 100ml 容量瓶，用 5 % 盐酸溶液稀释至刻度。此标准储备液浓度为 10 μ g/ml。再取此 10 μ g/ml As 标准储备液 10.0ml 至 100ml 容量瓶中，用 5 % 盐酸溶液稀释至刻度。此为 1 μ g/ml As 标准使用液。取 5 个 50ml 的容量瓶，分别加入 1 μ g/ml As 标准液 0ml，0.5ml，1ml，2ml，5ml，



加少量去离子水，再分别加入 2.5ml 浓 HCl 和 10ml 5 % 硫脲 +5 % 抗坏血酸溶液，用去离子水定容至刻度。此标准系列的浓度为：

0 ng/ml ， 10ng/ml ， 20ng/ml ， 40 ng/ml ， 100 ng/ml 。

1.5.2 样品和空白的配置：

方法一：取 2 个 50ml 容量瓶，其中一个加入 1ml 尿样，再分别加入 2.5ml 浓 HCl ，再加 5ml 5 % 高锰酸钾溶液，加入 10ml 去离子水，水浴保温 40 -60 ℃ ， 5min 后从温水中取出放冷，分别滴加 10 % 盐酸羟胺溶液，边滴边摇至高锰酸钾颜色褪尽。分别加入 10ml 5 % 硫脲 +5 % 抗坏血酸溶液，用去离子水定容。放置 15min 。

方法二：取 2 个 25ml 容量瓶，其中一个加入 1ml 尿样，再分别加入 5ml 硝酸 - 高氯酸溶液，摇匀，放置过夜，次日放在电热板上加热硝化至无色透明或淡黄色，如果酸不够可补加硝酸，硝化完毕分别加 5ml 水，继续加热赶酸至冒白雾止。放冷，分别加入 1.25ml 浓盐酸， 5ml 硫脲 - 抗坏血酸溶液，加水至刻度，摇匀。

1.5.3 还原剂： 1.2 % 硼氢化钾溶液。（现用现配）

1.5.4 载液： 5 % 盐酸溶液。

1.5.5 样品的测定

测量方法：标准曲线法。

测定标准系列后测定空白和样品，由标准曲线计算空白和尿样 As 含量， $m_{As} = (C_{As} / V) \times K$ ，式中 m_{As} 代表空白或者尿样 As 含量， C_{As} 代表检测的空白或者样品中 As 含量， V 代表稀释尿样的原体积， K 是稀释倍数。

尿样实际 As 含量为尿样 As 含量减空白 As 含量。

2 结果

2.1 标准曲线范围和检出限

标准曲线在 0 — 100 μ g/ml 范围内相关系数应该 >0.999 ，实际结果为 0.99998，由 11 次空白标准偏差算出检出限为 3.42pg，计算公式为： $DL = 3S * 0.2 / k$ ， S 是 11 次空白的标准偏差， k 是标准曲线的斜率，乘以 0.2 是因为进样量是 0.2ml 。

2.2 稳定性



实验测试了两个尿样，用两种方法共配成 4 个样品， 4 个样品 7 次 RSD 如下：

	方法一	方法二
1 号样	0.36 %	1.36 %
2 号样	0.40 %	1.55 %

10ng/ml 标样 7 次 RSD 为 1.79 %。

2.3 实际样品检测结果

	方法一	方法二	两种方法差别
1 号样	32.9472ng/ml	28.3589ng/ml	16.17 %
2 号样	13.2721ng/ml	13.5896ng/ml	2.39 %

参考文献

[1] 张纪满，程良智 湿法消解—原子荧光法测定尿汞 中国卫生检验， 2006 ， 16 （ 7 ）

[2] 倪红宇，樊霞 原子荧光法测定地表水中的痕量砷 污染防治技术， 18 （ 5 ）