

阳极溶出伏安法测自来水中痕量砷离子的研究

方怀防, 王莎

(中南民族大学 化学与材料科学学院, 分析化学国家民委重点实验室, 武汉 430074)

摘要 为采用阳极溶出伏安法(ASV)测定不同形态的砷(As),优化了pH值、沉积电位、沉积时间和支持电解质等影响因素.结果表明:该体系在1~100 μg/L峰电流与As(Ⅲ)的浓度呈现良好的线性关系,相关系数为0.998,检出限为37.5 ng/L.8次重复测定10 μg/L As(Ⅲ) RSD为1.27%.该方法可通过还原As(V)为更有电活性的As(Ⅲ)来实现As(V)的测定,可用于检测自来水样品中超痕量As(Ⅲ)和As(V).测定结果与电感耦合等离子质谱结果相一致,实现了不同形态砷的测定.

关键词 砷; 阳极溶出伏安法; 形态分析; 自来水

中图分类号 O675.1; O613.63 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)01-0013-04

Determination of Trace Arsenic in Tap Water by Anodic Stripping Voltammetry

Fang Huai Fang, Wang Sha

(Key Laboratory of Analytical Chemistry of the State Ethnic Affairs Commission,

College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract To determine different forms of arsenic by anodic stripping voltammetry (ASV), factors including pH, deposition potential, deposition time, and supporting electrolyte were optimized. The results showed that the optimized system provided a linear calibration in the range of 1 to 100 μg/L, with a respective correlation coefficient of 0.998, and a detection limit of 37.5 ng/L. The RSD was 1.27% for 10 μg/L of As(Ⅲ) with eight repetitive measurements. The method could be used to determine As(V) by chemical reduction of As(V) to more electroactive As(Ⅲ) and to detect ultra-trace As(Ⅲ) and As(V) in tap water. The results agreed well with that of ICP-MS and was also capable of determining different forms of arsenic.

Keywords arsenic; anodic stripping voltammetry; speciation analysis; tap water

砷(As)是最常见的5种有毒元素(汞、镉、铅、铬、砷)之一,它对环境与人类健康十分有害^[1].世界卫生组织建议饮用水中砷的浓度不应超过10 μg/L^[2].自然界中不同形态砷的毒性不同,取决于它的化合价和存在形式^[3],以总砷的含量评价环境污染中砷的毒性不够准确;且砷的化学形态的分布会随着各种生化氧化还原反应处于动态互变之中^[4].因此,准确、快速地测定环境样品中不同形态的砷具有重要意义.

当前,国内外对环境水样品中重金属元素的测定方法主要有火焰原子吸收光谱法^[5]、石墨炉原子

吸收光谱法^[6]、原子荧光光谱法^[7]、电感耦合等离子体-原子发射法(ICP-AES)^[8]、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)^[9]、电化学分析法^[10,11]等.其中,阳极溶出伏安法(ASV)^[12-15]是从经典极谱法发展而来,具有检测灵敏度高、检测限较低、分析成本低等优势;仪器轻巧、操作简便、快速,适用于现场的应急检测.它无需经过化学分离、浓缩等,很少加入其他化学试剂,发展成为一种重要的痕量重金属元素的分析方法.

本文采用阳极溶出伏安法测定了水样中As(Ⅲ)、As(V)的含量,考察了支持电解质、沉积时

收稿日期 2016-09-24

作者简介 方怀防(1976-)男,副教授,博士,研究方向:分析化学, E-mail: hffang@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21275165);中南民族大学人才引进资助项目(YCZY12020)

间、沉积电位等对测定砷的影响,并将该方法用于自来水中 As(III)、As(V) 的测定,并对比了电感耦合等离子质谱(ICP-MS)的检测结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

H₂SO₄、HNO₃、HClO₄、HCl(优级纯),NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂·H₂O、无水乙醇、H₂SeO₃、NaOH(分析纯),国药集团化学试剂。Fe、Al、Mn、Cr、Pb、Cd、Hg、Zn、Cu(国家有色金属及电子材料分析测试中心),1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(上海成捷化学),NaAsO₂(优级纯,西亚化学工业)。As(III)储备液:准确称取0.0183 g NaAsO₂,用0.1 M NaOH溶解定容至1 mL即得到10 g/L母液,后续实验中所需低浓度As(III)均用Milli-Q超纯水逐级稀释得到。

CHI-660D电化学工作站、ICP-MS(PerkinElmer, California),Ag-AgCl电极(参比电极)、直径3.0 mm金电极(工作电极)、Pt电极(对电极)购于上海辰华仪器有限公司,Milli-Q超纯水机(Millipore),石英电解池10 mL(武汉高仕睿联科技),200 μL微量进样器(上海高鸽工贸),WH-2微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂),MS-H-S型磁力搅拌器(上海仪电科学仪器),FB224自动内校电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器),KQ-300DB型数控超声清洗器(昆山市超声波仪器)。所有玻璃仪器及装样塑料瓶均用硝酸[φ(硝酸:超纯水)=1:1]浸泡24 h以上,再用超纯水洗后晾干,备用。

1.2 阳极溶出伏安法测As(III)的机理

采用阳极溶出伏安法测定水样中的As,分两个步骤:首先是“电沉积”,即:As(III) + 3e⁻ → As(0);然后“阳极溶出”:As(0) - 3e⁻ → As(III),记录电压-电流曲线,峰值电流与As离子的浓度呈正比。

1.3 金电极预处理

将金电极用0.05 μm Al₂O₃抛光粉进行镜面抛光,每次抛光后先用超纯水进行彻底清洗,再分别用硝酸[φ(硝酸:超纯水)=1:1]、无水乙醇和超纯水超声5 min。氮气吹干金电极表面后置于10 mL 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中,用电化学工作站进行电极预处理,用循环伏安的方式进行电极活化(扫描电压-0.4~1.2 V,扫描速率0.1 V/s,增量5 mV,循环10次),直至得到稳定的循环伏安图。在0.20 mol/L的KCl溶液中记录5 mmol/L K₃Fe(CN)₆溶液的循环伏安曲线,扫描速度50 mV/s,扫描范围-

0.1~0.6 V。循环伏安图中的峰电位差在100 mV以下电极方可使用,否则要重新处理电极,直至符合要求。

1.4 ASV测定As(III)

将三电极依次安置于10 mL装有H₂SO₄的石英电解池中,再将样品移入电解池中,并放入微型转子和插入通氮气的管子。打开磁力搅拌器开始搅拌,在一定的沉积时间和沉积电压下进行电化学沉积,20 Hz下-0.5~0.4 V扫描,持续通氮气除氧,测量后金电极重新抛光、活化和活化后表征,测定数据。

2 结果与讨论

2.1 支持电解质的选择

以金电极作为工作电极考察了0.1 M H₂SO₄、0.2 M HClO₄、0.2 M HNO₃、0.2 M HCl 4种缓冲溶液作为支持电解质时As(III)的溶出峰情况。实验条件为:50 μg/L As(III)溶液、-0.3 V沉积电位、300 s沉积时间、0.200 mol/L H⁺。As(III)的峰电流(0.138 V)信号强度见图1。由图1可见,As(III)溶出峰在H₂SO₄中产生电化学信号最强,而HClO₄、HNO₃、HCl使As(III)溶出峰变宽,甚至低浓度时不出峰,且H₂SO₄作为支持电解质时,基线平稳,As(III)的溶出峰峰形较好且具有良好的重复性,故选择H₂SO₄作为支持电解质。

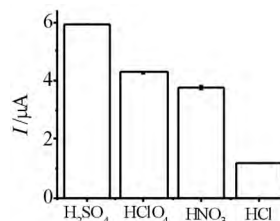


图1 As(III)在不同支持电解质下峰电流强度

Fig. 1 Intensity of the peak current of As(III) in different supporting electrolytes

2.2 溶出条件的考察

2.2.1 沉积时间对砷信号的影响

样品中As(III)的浓度为10 μg/L,在-0.3 V沉积电位、0.05 mol/L H₂SO₄条件下,考察了沉积100, 200, 300, 400 s下溶出峰的电流强度,结果如图2。图2中随着沉积时间的延长,沉积As(III)越多,峰电流信号相应增大。当沉积时间超过300 s时,峰电流会减小,沉积时间过长,使沉积在金电极上的As不稳定,且沉积时间延长实验时间,不利于快速检测。故以300 s为最优沉积时间。

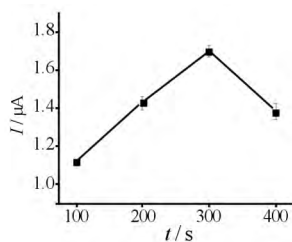


图 2 沉积时间对 As(III) 溶出峰电流强度的影响

Fig. 2 Effect of deposition time on As(III) stripping peak current intensity

2.2.2 沉积电位和硫酸浓度对砷信号的影响

样品中 As(III) 的含量为 10 μg/L 在相同的沉积时间(300 s) 条件下 ,改变沉积电位和硫酸的浓度 ,分别考察了 0 , -0.1 , -0.2 , -0.3 , -0.4 V 沉积电位和 0.025 , 0.050 , 0.100 , 0.500 mol/L H₂SO₄ 对 As(III) 信号的影响 结果见图 3. 由图 3 可见: ① 当 H₂SO₄ 浓度固定时 ,随着沉积电位变负 ,As(III) 电化学信号逐渐增强; 低于 -0.3 V 后 ,电极表面开始产生气泡 ,沉积电位越负 ,电极表面产生气泡越多. 由于溶液中氢气的生成阻碍 As 在电极表面的沉积^[16] 故将 -0.3 V 作为最优沉积电位. ② 当沉积电位固定时 随着 H₂SO₄ 浓度增加 ,As(III) 电化学信号增强 ,说明 H⁺ 浓度的增加有利于 As(III) 的沉积.

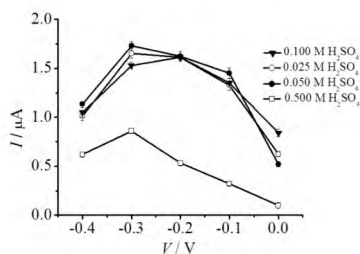


图 3 不同的沉积电位和 pH 对 As(III) 溶出峰电流强度的影响

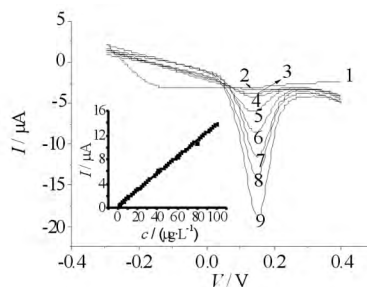
Fig. 3 Effect of different deposition potential and pH on As(III) stripping peak current intensity

2.3 标准曲线绘制

采用单点定标的方法绘制标准曲线. 取 10 mL 0.050 mol/L H₂SO₄ 于石英电解池中 插入三电极系统 ,沉积电位 -0.3 V 沉积时间为 300 s 峰电流作为响应信号测得一系列 As(III) 由 1 ~ 100 μg /L 的的溶出伏安线性图如图 4 其中线性相关系数($R^2 = 0.998$ $n = 3$) 线性方程为 $I = 0.415 + 0.134c$.

2.4 方法的检出限、精密度

在最优条件下 ,用阳极溶出伏安法对 As(III) 进行检出限测定 ,配制 0.500 μg/L As 标液 ,算得检出限为 0.0375 μg/L. 对 10 μg/L As 标液连续测定 8



1 ~ 9) 0 1 5 10 20 40 60 80 100 μg/L As(III) ; 插图为标准曲线图

图 4 最优条件下不同浓度 As(III) 的方波阳极溶出伏安图

Fig. 4 SWASV of As(III) at various concentrations under optimized conditions

次 结果见图 5. 计算相对偏差得到精密度 ,RSD = 1.27% ,每组数据均平行测定 3 次. 说明该方法检出限低 ,准确度高 ,重现性好.

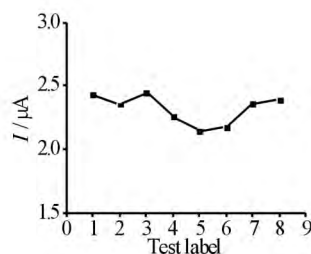


图 5 As(III) 的精密度

Fig. 5 RSD for As(III)

2.5 共存金属离子干扰

实际水样不仅成分复杂 ,还含有其他金属离子 ,干扰离子对检测 As(III) 的影响如表 1 所示. 表 1 中在最优条件下 ,在 10 μg/L As(III) 中加入被检离子 ,干扰离子浓度较砷浓度最高达 5000 倍. 当共存离子加入体系后 ,电化学信号强度变化在 80% ~ 120% 内 ,认为该离子对体系无干扰. 在干扰的金属离子研究中 ,该方法对 K⁺、Na⁺ 具有 5000 倍的抗干扰能力; 对 Al³⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、Zn²⁺ 具有 1000 倍的抗干扰能力; 对 Se⁴⁺、Mn²⁺、Cr³⁺ 具有 100 倍的抗干扰能力.

表 1 干扰离子对 As(III) 检测的影响

Tab. 1 Effect of interference ions on the determination of As(III)

干扰离子	影响极限 (μg · L ⁻¹)	影响倍数
K ⁺ , Na ⁺	50000	5000
Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺	10000	1000
Se ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Cr ³⁺	1000	100

在最优条件下 ,当 As(III) 浓度为 10 μg /L , 加入 10 倍的 Pb²⁺ , Cd²⁺ , Hg²⁺ 开始产生较大干扰 , 加入相同浓度的 Cu²⁺ 也有干扰. 将沉积电位从 -0.3V 升至 0 V、将 H₂SO₄ 浓度从 0.050 mol/L 增

至0.500 mol/L,发现 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 抗干扰能力可增至100倍, Pb^{2+} 抗干扰能力可增至1000倍,而 Cu^{2+} 抗干扰能力只增加了10倍,可采用加入NaOH减少 Cu^{2+} 干扰,除铜效果较好,运用到实际样品检测。

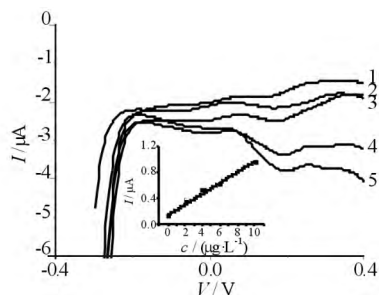
2.6 自来水标准加入法测定的应用

2.6.1 样品前处理

称取0.105 g NaOH(0.050 mol/L)溶解至装有50 mL自来水的容量瓶中,涡旋5 min,用0.22 μm 膜滤过滤除去沉淀(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 对As可能产生干扰)。取0.500 mol/L浓 H_2SO_4 于10 mL容量瓶中,用过滤液定容至刻度线(0.560 mL H_2SO_4)。将容量瓶中的溶液转移到石英电解池,连接好三电极体系,持续通氮,准备检测。

2.6.2 自来水中As(III)测定

采用阳极溶出伏安法分析自来水As(III)含量,选择0 V的沉积电位,借用H原子生成进而催化As(III)还原作用来沉积As。由于样品中As(III)含量较低,采用标准加入法。根据信号得出1条线性曲线,线性方程为 $I = 1.644 + 0.799c$,相关系数 R^2 为0.985(见图6)。算得自来水中As(III)为2.06 $\mu\text{g/L}$,用ICP-MS测得As含量为2.55 $\mu\text{g/L}$,由于ASV法测得水体中As(III),而ICP-MS测得样品中三价和五价等总砷含量。



- 1) 自来水; 2) 自来水+2 $\mu\text{g/L}$ As;
3) 自来水+4 $\mu\text{g/L}$ As; 4) 自来水+6 $\mu\text{g/L}$ As;
5) 自来水+10 $\mu\text{g/L}$ As; 插图为标准曲线图

图6 标准加入法检测自来水中的As(III)的方波阳极溶出伏安图

Fig. 6 SWASV of As(III) detection in tap water by standard addition method

2.6.3 自来水中总砷测定

用 Na_2SO_3 还原As(V)实现自来水中总砷含量的测定^[17]。取自来水加入0.600 mol/L H_2SO_4 0.05 mol/L Na_2SO_3 ,水域恒温80 $^{\circ}\text{C}$ 加热40 min。待样品冷却至室温后取样品10 mL测量,用标准加入法验证所测砷准确性。分别加入10,15,20 $\mu\text{g/L}$ As(III)标

准溶液,可得出1条线性曲线,线性方程为 $I = 3.33 + 1.38c$,相关系数为 $R^2 = 0.932$,算出自来水中所含总砷量为2.41 $\mu\text{g/L}$,与ICP-MS得出砷含量为2.55 $\mu\text{g/L}$ 相吻合。该方法分别检测不同价态砷,得出As(III)的含量为2.06 $\mu\text{g/L}$ 、As(V)的含量为0.35 $\mu\text{g/L}$,而ICP-MS只能测得总砷的含量,不能用作砷形态分析的研究。

3 结论

建立了一种采用阳极溶出伏安法检测水中痕量As(III)的方法。通过简单化学还原,使As(V)还原为As(III),测定了自来水中不同价态砷含量。该方法具有如下优点:

(1) 操作简单,灵敏度较高,检出限可达ng/L级,检测砷为1~100 $\mu\text{g/L}$,可广泛应用于实际水样中不同价态砷含量的测定;

(2) 采用0 V的富集电位,较高浓度的 H_2SO_4 条件下,砷可借助H原子作用沉积在金电极表面,减少其他金属离子的干扰;

(3) 采用实际样品中加NaOH的前处理方式,不会影响砷的稳定性,可很好地排除其他离子的干扰,有望在基体复杂的实际样品中获得广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Sears M E, Kerr K J, Bray R I. Arsenic, cadmium, lead, and mercury in sweat: a systematic review [J]. J Environ Public Health 2012; 2012: 184745.
- [2] Golam M M, Nicola C. Arsenic in drinking water, transition cell cancer and chronic cystitis in rural Bangladesh [J]. Int J Environ Res Public Health 2015; 12(11): 13739-13749.
- [3] 杜 萌. 基于砷、汞形态的生态风险评估研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [4] 杨丽君. 基于HPLC-ICP-MS技术分析动物源性食品中砷制剂残留表征和标示物研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [5] 陈秋生, 孟兆芳. 水中铅的测定方法研究进展[J]. 微量元素与健康研究 2008; 25(3): 66-68.
- [6] 石 婧, 曲有乐, 迟玉峰. 石墨炉原子吸收光谱法快速测定水产品中的铅[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版) 2016; 35(1): 65-69.

(下转第60页)

参 考 文 献

- [1] 何永,伍玉明,高红,等.香菇营养成分研究进展[J].现代农业科技 2010(23):140-141.
- [2] 王淑蕾,梁敬钰,唐庆九,等. HPLC 法测定香菇中香菇嘌呤含量[J]. 食用菌学报 2011,18(2):49-52.
- [3] 张峰. 香菇栽培技术研究进展[J]. 食品工程 2008(2):28-40.
- [4] Chang S T, Buswell J A. Mushroom nutraceuticals [J]. World J Microbiol Biotechnol 1996,12(5):473-476.
- [5] 魏银初,班新河,王震. 河南省香菇产业现状与发展对策[J]. 食用菌 2011(5):4-6.
- [6] Kuforiji O O, Fasidi I O. Enzyme activities of *Pleurotustuber-regium*(Fries) Singer, cultivated on selected agricultural wastes [J]. Bioresource Technol 2008,99(10):4275-4278.
- [7] Kim B H, Choi D B, Yu L P, et al. Comparative study on the antioxidant and nitrite scavenging activity of fruiting body and mycelium extract from *Pleurotus ferulae* [J]. Korean J Chem Eng 2012,29(10):1393-1402.
- [8] Soler-Rivas C, García-Rosado A, Polonia I, et al. Microbiological effects of olive mill waste addition to substrates for *Pleurotus pulmonarius* cultivation [J]. Int Biodeter Biodegr 2006,57(1):37-44.
- [9] Kim J S, Choi D, Jung B G, et al. Effects of fruiting body extracts of *Lentinus edodes cultivated* using corn cob on biological activities [J]. Korean J Chem Eng 2013,30(4):906-912.
- [10] 赵超,高兆银,何莉莉. 农作物秸秆栽培香菇研究[J]. 广东农业科学 2007(9):38-41.
- [11] 郑光耀,毛可红,薄采颖,等. 杨树木材加工废弃物替代硬杂木屑栽培香菇研究[J]. 安徽农业科学 2012,40(32):15781-15781.
- [12] 余兰,陈华,娄营,等. 超声提取香菇中香菇多糖优化工艺研究[J]. 安徽农业科学 2009,37(6):2556-2668.
- [13] 徐光域,颜军,郭晓强,等. 硫酸-苯酚定糖法的改进与初步应用[J]. 食品科学 2005,26(8):342-346.
- [14] 中国预防医学院营养与食品卫生研究所. 食品营养成分测定法[M]. 北京:人民卫生出版社,1990,15-44.
- [15] 张宁. 香菇中的化学成分及相关应用的基础研究[D]. 天津:天津大学,2013.
- [16] 王增信,唐兴芳,秦清军,等. 刺槐枝桠木屑袋栽香菇初探[J]. 陕西农业科学(自然科学版),2001(9):22-23.

(上接第16页)

- [7] 林剑军,秦菁莉,周萍,等. 黄金茶中砷、汞、镉、铅的含量测定[J]. 大理学院学报 2009,8(10):24-26.
- [8] 黄一帆. ICP-AES 测定茶中微量元素的含量[J]. 光谱实验室 2009,26(1):107-109.
- [9] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学 2011,1(1):46-52.
- [10] 于庆凯,李丹. 阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌[J]. 化学工程师 2009(10):25-27.
- [11] 姜宪尘,杜晓燕. 吸附溶出伏安法在环境检测和药物分析中的应用与进展[J]. 化学传感器 2007,27(4):16-20.
- [12] 彭静,贺与平. 阳极溶出伏安法同时测定高盐调味品中铅镉[J]. 食品工业科技 2016,37(7):274-277.
- [13] Charalambous A, Economou A. A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry [J]. Anal Chim Acta, 2005,547(1):53-58.
- [14] Yang D, Wang L, Chen Z, et al. Determination of trace lead and cadmium in water samples by anodic stripping voltammetry with a nafion-ionic liquid-coated bismuth film electrode [J]. Electroanalysis, 2014,26(3):639-647.
- [15] El-Mai H, Espada-Bellido E, Stitou M, et al. Determination of ultra-trace amounts of silver in water by differential pulse anodic stripping voltammetry using a new modified carbon paste electrode [J]. Talanta 2016,151:14-22.
- [16] 武繁华,那鹏飞. 锌对铅锌合金在硫酸溶液中的析氢行为研究[J]. 山东化工 2012,41(2):14-15.
- [17] Bu L, Gu T, Ma Y, et al. Enhanced cathodic preconcentration of As(0) at Au and Pt electrodes for anodic stripping voltammetry analysis of As(III) and As(V) [J]. J Phys Chem C 2015,119(21):15051-15054.