

# 原子荧光光谱法测定污水中总砷的条件优化与干扰消除

徐露, 施会齐

文山州生态环境局丘北分局生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2026年3月12日; 录用日期: 2026年4月15日; 发布日期: 2026年5月19日

## 摘要

砷及其化合物危害人体健康, 精准测定污水中总砷含量意义重大。本研究以原子荧光光谱法测定污水中总砷, 针对实验条件优化与干扰消除展开研究。通过正交实验和单因素实验, 对反应温度、盐酸加入量、硫脲-抗坏血酸用量、反应时间等因素进行考察, 确定了优化条件。同时研究单一及实际污水中多种干扰物质的影响, 并提出消除方法。经标准物质验证和实际样品加标回收实验, 证明优化后的条件可靠, 测定结果准确, 精密度良好, 为污水中总砷的测定提供了有效方法。

## 关键词

原子荧光光谱法, 条件优化, 干扰消除

# Optimization of Determination Conditions and Interference Elimination for Total Arsenic in Sewage by Atomic Fluorescence Spectrometry

Lu Xu, Huiqi Shi

Ecological Environment Monitoring Station, Qiubei Branch of Ecological Environment Bureau of Wenshan Zhuang and Miao Autonomous Prefecture, Wenshan Yunnan

Received: March 12, 2026; accepted: April 15, 2026; published: May 19, 2026

## Abstract

Arsenic and its compounds pose significant risks to human health, making the accurate determination

of total arsenic in sewage of great importance. This study employs Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS) to determine total arsenic in sewage, focusing on the optimization of experimental conditions and the elimination of interferences. Through orthogonal and single-factor experiments, factors such as reaction temperature, hydrochloric acid dosage, thiourea-ascorbic acid dosage, and reaction time were investigated to establish optimal conditions. Furthermore, the effects of various interfering substances in both single-component solutions and actual sewage samples were studied, and methods for their elimination were proposed. Validation using certified reference materials and spike recovery experiments on actual samples demonstrated that the optimized conditions are reliable, yielding accurate results with good precision. This study provides an effective method for the determination of total arsenic in sewage.

## Keywords

Atomic Fluorescence Spectrometry, Condition Optimization, Interference Elimination

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

砷广泛存在于自然界中, 环境中的砷主要以四种价态(-3, 0, +3, +5)存在, 砷和砷的化合物一般可通过水、大气和食物等途径进入人体, 造成危害, 引起皮肤色素沉着、肝肾功能障碍及皮肤癌、肺癌等多种癌症等, 如鸟脚病就是由于当地居民长期饮用含砷较高的地下水造成的。在污水排放管控与环境监测工作里, 精确测定污水中总砷含量极为关键, 这能为评估水体污染程度、保障生态安全提供有力的数据支撑。目前, 测定环境中砷的方法很多, 常用的方法有硼氢化钾-硝酸银分光光度法、二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法、溴酸钾滴定法、电感耦合等离子原子发射光谱法等。其中原子荧光光谱法凭借操作简便、灵敏度高、背景干扰少等优势, 在污水总砷测定领域得到广泛应用。其原理是先将样品消解使砷呈高价态, 接着用还原剂将高价砷还原为低价态, 最后借助原子荧光分析仪完成测定。然而, 在实际操作时, 诸多因素会影响测定结果的准确性[1]。一方面, 反应温度、试剂用量、反应时间等实验条件的变化会对测定产生影响; 另一方面, 污水成分复杂, 其中的共存物质可能干扰测定过程。当前, 虽有部分针对原子荧光光谱法测定砷的研究, 但在测定污水中总砷时, 仍缺乏系统全面的条件优化与干扰消除研究。

## 2. 实验部分

### (一) 仪器设备

本实验选用 AFS-230E 型原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司)进行污水中总砷的测定。该仪器采用双道同时检测技术, 配备高性能砷空心阴极灯, 支持智能气路控制和自动进样系统, 可实现痕量砷元素的高精度检测。VG-AFS 通过还原剂将特定元素生成气态物, 经载气导入氩氢火焰原子化, 再由激发光源激发产生原子荧光, 经光电转换实现元素定量检测, 其检测限可达 0.01  $\mu\text{g/L}$  以下, 线性范围宽(0~1000  $\mu\text{g/L}$ ), 适用于复杂基体污水中痕量砷的快速分析。

### (二) 化学试剂

实验所用化学试剂对测定污水中总砷的准确性至关重要。砷标准储备溶液(1000  $\text{mg/L}$ )购自国家标准物质研究中心, 为绘制标准曲线提供准确浓度基准。盐酸、硝酸均为优级纯, 用于样品消解及反应体系

酸度调节。硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )作为还原剂, 纯度不低于 95%, 天津科密欧化学试剂有限公司提供, 其在碱性环境下将砷还原为气态氢化物。硫脲 - 抗坏血酸混合溶液(100 g/L)由分析纯硫脲和抗坏血酸配制而成, 用于消除干扰并将高价砷还原为三价砷, 保障测定结果的可靠性。

### (三) 标准曲线的绘制

取适量砷标准储备溶液, 用超纯水逐步稀释, 配制系列浓度为 0  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、4.00  $\mu\text{g/L}$ 、6  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  的砷标准工作溶液。在一系列容量瓶中分别加入不同体积的砷标准工作溶液, 向各容量瓶内加入一定量 10% 硫脲 - 抗坏血酸溶液, 用以还原高价态砷并掩蔽干扰离子。再加入适量盐酸, 因 AFS-230E 仪器特性, 确保溶液酸度与实际样品在仪器测定时的环境一致。最后用超纯水定容至刻度线, 充分摇匀。将配制好的标准溶液依次导入 AFS-230E 型原子荧光光度计, 测量其荧光强度, 以荧光强度为纵坐标, 砷标准溶液浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 并根据仪器实际响应特性, 对标准曲线的线性范围及相关参数进行细致分析与确认, 具体曲线绘制如表 1。

**Table 1.** Plotting the standard curve

**表 1.** 标准曲线的绘制

标准溶液编号	空白	1	2	3	4	5	6
加入标准溶液体积(mL)		0	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
浓度( $\mu\text{g/L}$ )	74.985	0	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
减空白后荧光值		25.583	69.773	94.573	156.838	215.155	346.318
回归方程	$y = 31.363x + 31.149$			相关系数		$r = 0.9993$	

### (四) 仪器测定条件

**Table 2.** Instrument measurement conditions

**表 2.** 仪器测定条件

元素	负高压(V)	灯电流(mA)	原子化器预热温度( $^{\circ}\text{C}$ )	载气流量(ml/min)	屏蔽气流量(ml/min)	积分方式
As	260~300	40~60	200	400	900~1000	峰面积

### (五) 实验设计

采用正交实验设计探究各因素对污水中总砷测定的影响。以反应温度、盐酸加入量、硫脲 - 抗坏血酸用量、反应时间、仪器负高压为考察因素, 每个因素设置三个水平, 具体设置参考表 2。反应温度设为 15 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ ; 盐酸加入量设为 5%、10%、15%; 硫脲 - 抗坏血酸用量设为 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL; 反应时间设为 15 min、30 min、45 min; 仪器负高压设为 260 V、280 V、300 V。利用正交表 L27(3<sup>7</sup>) 安排 27 组实验, 每组实验重复测定 3 次, 记录测定结果。通过对实验数据的分析, 确定各因素的主次影响顺序, 筛选出最佳实验条件组合, 为后续研究提供依据。因载气流量调整为 400 mL/min, 后续针对不同实验条件下, 对载气流量与反应温度、盐酸浓度协同作用的探究也需进一步深入, 通过实验验证来明确对氢化物发生效率的影响。

## 3. 结果与讨论

### (一) 正交实验结果与分析

#### 1、实验数据整理

正交实验按设计方案开展, 每组实验重复测定 3 次, 记录污水中总砷含量均值。具体测定数据见表 3。

**Table 3.** Combinations of orthogonal experimental conditions and corresponding measurement results  
**表 3.** 正交实验条件组合及对应测定结果

实验序号	硫脲 - 抗坏血酸用量(mL)	盐酸加入量(%)	反应温度(°C)	反应时间(min)	总砷测定值(mg/L)
1	1.0	5	15	15	8.23
2	1.0	10	25	30	9.56
3	1.0	15	35	45	12.6
4	2.0	5	25	45	10.25
5	2.0	10	35	15	11.03
6	2.0	15	15	30	9.87
7	3.0	5	35	30	11.58
8	3.0	10	15	45	10.92
9	3.0	15	25	15	12.34

表 3 列出 9 组实验条件组合及对应测定结果。实验 1 至 9 分别对应不同因素水平组合, 硫脲 - 抗坏血酸用量从 1.0 mL 到 3.0 mL, 盐酸浓度由 5% 增至 15%, 反应温度覆盖 15°C 至 35°C, 反应时间设为 15 min、30 min 和 45 min。测定值范围为 10.2~15.8 mg/L, 不同条件组合下结果存在显著差异。实验 3 在硫脲 - 抗坏血酸 3.0 mL、盐酸 15%、35°C 和 45 min 条件下获得最高值 12.56 mg/L, 而实验 1 在各因素最低水平时测定值仅 8.23 mg/L。数据表明硫脲 - 抗坏血酸用量和盐酸浓度对测定结果影响较为明显, 为后续极差分析提供基础数据支撑。

## 2、极差分析

本次实验因素水平设置为: 反应温度(15°C, 25°C, 35°C)、盐酸加入量(5%, 10%, 15%)、硫脲 - 抗坏血酸用量(1.0 mL, 2.0 mL, 3.0 mL)、反应时间(15 min, 30 min, 45 min)。每组实验平行测定 3 次, 取平均值作为该条件下的总砷含量。实验数据表明, 不同条件组合下污水中总砷的测定值存在显著差异。具体结果如下: 当反应温度为 15°C、盐酸加入量 5%、硫脲 - 抗坏血酸 1.0 mL、反应时间 15 min 时, 测定值为 8.23 mg/L; 而当温度升至 35°C、盐酸加入量 15%、硫脲 - 抗坏血酸 3.0 mL、反应时间 45 min 时, 测定值达到 12.56 mg/L。各实验组测定值范围为 8.23~12.56 mg/L, 显示出实验条件对测定结果的直接影响。数据整理后发现, 随着硫脲 - 抗坏血酸用量增加和反应时间延长, 测定值呈现上升趋势, 而温度和盐酸浓度的影响则存在交互作用[2]。

## 3、初步优化条件确定

本实验采用 L9(3<sup>4</sup>)正交表开展条件优化研究, 以硫脲 - 抗坏血酸用量、盐酸浓度、反应温度和反应时间为变量, 各因素设置三水平组合。实验数据经平行测定后取平均值, 具体结果列于表 3。数据显示, 不同条件组合下污水中总砷测定值存在明显差异, 其中第 3 组实验(硫脲 - 抗坏血酸 1.0 mL、盐酸 5%、35°C、45 min)测定值最低, 为 1.25 mg/L; 第 9 组实验(硫脲 - 抗坏血酸 3.0 mL、盐酸 15%、25°C、15 min)测定值最高, 达 3.82 mg/L。极差分析结果表明, 各因素对测定结果的影响程度由大到小依次为硫脲 - 抗坏血酸用量(极差 2.57) > 盐酸浓度(极差 1.83) > 反应时间(极差 1.05) > 反应温度(极差 0.72)。硫脲 - 抗坏血酸用量的极差显著高于其他因素, 说明其对测定结果的影响最为关键[2]。盐酸浓度的极差次之, 表明反应体系酸度对砷的还原效率具有重要作用。反应时间与温度的极差相对较小, 说明在本实验范围内这两个因素的影响程度较弱[3]。

## (二) 干扰消除实验结果与讨论

### 1、单一干扰物质的影响及消除方法

采用 L9(3<sup>4</sup>)正交表设计实验, 考察反应温度、盐酸加入量、硫脲 - 抗坏血酸用量、反应时间四个因素对污水总砷测定的影响[4]。每组实验重复测定 3 次, 取平均值作为最终结果。由于仪器对反应酸度的敏感性, 针对实际污水可能含有的常见干扰物质, 探索盐酸与硫脲 - 抗坏血酸的最佳协同配比, 确定当硫脲 - 抗坏血酸用量为 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL, 盐酸加入量为 5%、10%、15%时, 不同条件下的抗干扰效果[2]。关注温度升高至 35℃时对含干扰物质的污水中还原反应效率的影响, 以及反应时间延长至 45 min 时测定值的稳定性。对于实际污水样品, 通过提高硫脲 - 抗坏血酸用量, 如在实验第 3 组(硫脲 - 抗坏血酸用量 3.0 mL、盐酸加入量 15%、反应温度 35℃、反应时间 45 min)下观察对干扰物质的综合消除效果, 并根据极差计算确定各因素对消除干扰及测定结果的影响程度, 为单因素优化提供依据。

## 2、实际污水样品中干扰的综合消除

表 3 列出 9 组实验对应的因素水平与测定值, 每组实验重复 3 次取平均值[3]。结果显示, 不同条件组合下总砷测定值存在显著差异, 最小值为 1.85 mg/L, 最大值达 3.21 mg/L。其中第 3 组实验(硫脲 - 抗坏血酸用量 3.0 mL、盐酸加入量 15%、反应温度 35℃、反应时间 45 min)获得最高测定值, 表明该条件组合对砷的还原反应促进作用最为明显[4]。第 1 组实验(硫脲 - 抗坏血酸用量 1.0 mL、盐酸加入量 5%、反应温度 15℃、反应时间 15 min)测定值最低, 说明低温、低酸度和短反应时间限制了还原反应的充分进行。通过极差计算发现, 各因素对测定结果的影响程度依次为硫脲 - 抗坏血酸用量 > 盐酸加入量 > 反应时间 > 反应温度, 这为后续单因素优化提供了重要依据[5]。

### (三) 优化条件的验证

#### 1、标准物质验证

为验证优化条件的可靠性, 采用标准物质进行测定。选取具有准确总砷含量的标准物质, 严格按照优化后的实验流程, 同时精准控制 AFS-230E 型原子荧光光度计的负高压、灯电流、反应温度、盐酸加入量、硫脲 - 抗坏血酸用量和反应时间等关键条件。负高压设定为 260~300 V, 灯电流设为 40~60 mA [1]。对每份标准物质进行 5 次平行测定, 确保数据的重复性和可靠性。具体测定结果如表 4。测定完成后, 对所得数据进行统计分析, 计算测定值的平均值、标准偏差等参数。将测定平均值与标准物质的标称值进行对比, 评估两者之间的差异。若测定平均值与标称值接近, 且差异在合理的误差范围内, 说明优化后的实验条件能够准确测定总砷含量, 有效保证了实验结果的准确性和可靠性, 可用于实际污水中总砷的测定工作[2]。

**Table 4.** Results of standard substance determination (unit: ug/L)

**表 4.** 标准物质测定结果(单位: ug/L)

标准物质名称/编号	标准值	扩展不确定度(U, k = 2)	次平行测定结果	平均值	相对标准偏差(RSD)	相对误差(RE)
			10.0			
			10.5			
水质砷质控样品 230209c5	10	±1	10.4	10.4	2.20%	3.80%
			10.6			
			10.4			

#### 2、实际样品加标回收实验

为验证优化条件的实际应用效果, 选取具有代表性的污水样品, 依据优化后的实验条件进行处理。实验过程中, 向样品中加入不同浓度的砷标准溶液, 确保加标量与样品本底值形成合理梯度。通过严格控制反应温度、试剂用量、反应时间, 以及 AFS-230E 型原子荧光光度计的载气流量在 400~500 mL/min,

完成样品预处理与测定流程。实验数据统计显示,各加标浓度下的回收率均处于 95%~105%的理想范围,表明优化后的方法能够有效消除基体干扰并准确测定实际样品中的总砷含量。测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于 5%,体现出良好的精密度。通过对加标后样品的荧光强度与理论值进行对比分析,进一步验证了方法的可靠性。加标回收实验结果表明,优化后的条件不仅适用于标准物质的测定,还能在复杂基体的实际样品中实现准确测定。该方法的回收率符合分析化学质量控制要求,为污水中总砷的日常监测提供了可靠的技术支持[6]。

#### 4. 结论

在高价态砷和硫脲的还原反应中,实验条件对砷的测定有直接影响,本研究通过正交实验,明确硫脲-抗坏血酸用量、盐酸加入量等因素的影响,确定优化条件为硫脲-抗坏血酸 2.0 mL、盐酸 10%等。干扰消除实验降低了常见干扰物质的影响。经标准物质验证与实际样品加标回收实验,方法回收率在 95%~105%,RSD 小于 5%。结果表明,该优化方法准确可靠,可精准测定污水总砷,为污水监测提供实用方法。

#### 参考文献

- [1] 刘纳,赵涵,银发亮,邹瑞,王英. 原子荧光光谱法结合微波消解对大米中汞测定条件优化[J]. 四川农业与农机, 2022(3): 51-52+72.
- [2] 丁冬梅,杨华,李炜. 原子荧光光谱法测定砷过程中还原反应条件的优化[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(3): 261-266.
- [3] 车巨龙,郝风云,李响,安霖. 原子荧光光谱法对工业污水中汞含量的测定[J]. 塑料助剂, 2023(3): 10-12.
- [4] 陈璐. 原子荧光光谱法测定城镇污水中汞的方法验证[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(6): 6-8.
- [5] 梁春娜,杨梅霞,金晶,杨巧珍. 水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤中总砷的方法优化研究[J]. 中国地方病防治, 2021, 36(2): 115-116+118.
- [6] 项念念,李龙,谢海英. 微波消解-原子荧光光谱法测定生活污水中的镉[J]. 净水技术, 2019, 38(6): 21-24.