

# 原子吸收测定高纯碳酸钙中 砷含量的方法优化

No.AAS-004

**摘要：**采用氢化物发生原子吸收法测定碳酸钙中砷含量，通过对操作方法和测试条件的优化，得到较好的测定结果，实验表明在0.00~10.00 μg/L范围内，样品浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9991$ ，检测限为0.70 μg/L，该方法具有灵敏度高，干扰少，操作简便等优点。

**关键词：**氢化物发生碳酸钙砷

碳酸钙作为一种工业原料和添加剂广泛应用于各个领域,可用作橡胶、塑料、造纸、涂料和油墨的填料,工业废水的中和剂、面粉处理剂、膨松剂、稳定剂,胃与十二指肠溃疡病的制酸剂,牙膏、牙粉及其它化妆品原料,也广泛用于有机合成、冶金、玻璃、石棉生产中。

随着经济的发展和人们环保意识的不断提高,产品中有害重金属也有着严格的限制,进出口食品添加剂碳酸钙中的砷含量的检定也已成为法定检验项目。砷是一种剧毒物质,即使微量砷与人体长期接触也会造成慢性中毒比如末梢神经损害、循环器官损害、免疫功能下降、皮肤癌变、肝功能异常等,我国国标GB1898-2007《食品添加剂碳酸钙》中规定砷含量应小于3 mg/kg,砷的测定用二乙氨基二硫代甲酸银比色法和砷斑法,但由于这两种方法灵敏度较低,分析操作烦琐所以难以满足日常检验的要求。目前碳酸钙中砷的检测方法主要有石墨炉原子吸收法,原子荧光法光谱法、ICP法等,但ICP法检测限较高,难以测定μg/L级的砷含量,且高浓度钙离子的存在会造成严重的背景干扰和雾化器堵塞,对于石墨炉法不但存在较大背景干扰,而且大量钙离子的存在容易与石墨管发生反应而大大降低石墨管的使用寿命。本文采用氢化物发生原子吸收法测定碳酸钙中砷含量,通过对操作方法和测试条件的优化,得到比较理想的测定结果,具有灵敏度高,干扰少,操作简便等优点。

## ■ 原理

在酸性条件下,以硼氢化钠作为还原剂,使砷还原生成共价分子型氢化物气体,然后将这种气体由氩气引入火焰加热的石英管中原子化。

## ■ 仪器配置

AA7000

HVG-1氢化物发生器附件

空气压缩机

乙炔气

氩气

## ■ 实验条件

波长: 193.7 nm 狭缝: 1.0 nm

点等方式: BGC-D2 狭缝流量: 2.3 L/min

燃烧器高度: 16 mm 蠕动泵转速: 40 r/min

## 1、试剂

还原剂: 2 g硼氢化钠, 2.5 g氢氧化钠, 用纯水定容至500 mL

碘化钾: 称10 g碘化钾用纯水定容至100 mL

浓盐酸: 优级纯

砷标液: 每100 mL标液中加10 mL 10%碘化钾, 20 mL盐酸, 摇匀, 静置反应15 min

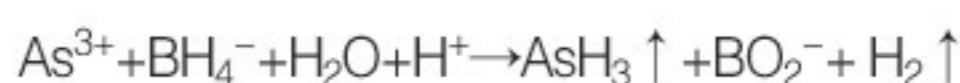
## 2、样品前处理

称约1.00 g样品,精确至0.0001 g于100 mL容量瓶中,加约50 mL水,缓慢加入20 mL浓盐酸,再加10 mL 10% KI, 用水定容至100 mL待测。

## ■ 实验结果

### 1、反应原理及方法讨论

硼氢化钠与砷的反应方程式:



试验表明,硼氢化钠的浓度会影响测试的灵敏度,当硼氢化钠的浓度在0.30%–1.00%时有较高的灵敏度。另外,在硼氢化钠浓度固定的条件下,盐度的浓度会影响测试的灵敏度和重现性,盐酸浓度过低,反应不完全,灵敏度降低,盐酸浓度过高,由于产生过多氢气使得气液分离器中产生大量泡沫影响气液分离而导致重现性变差。

## 2、方法优化及酸度的选择

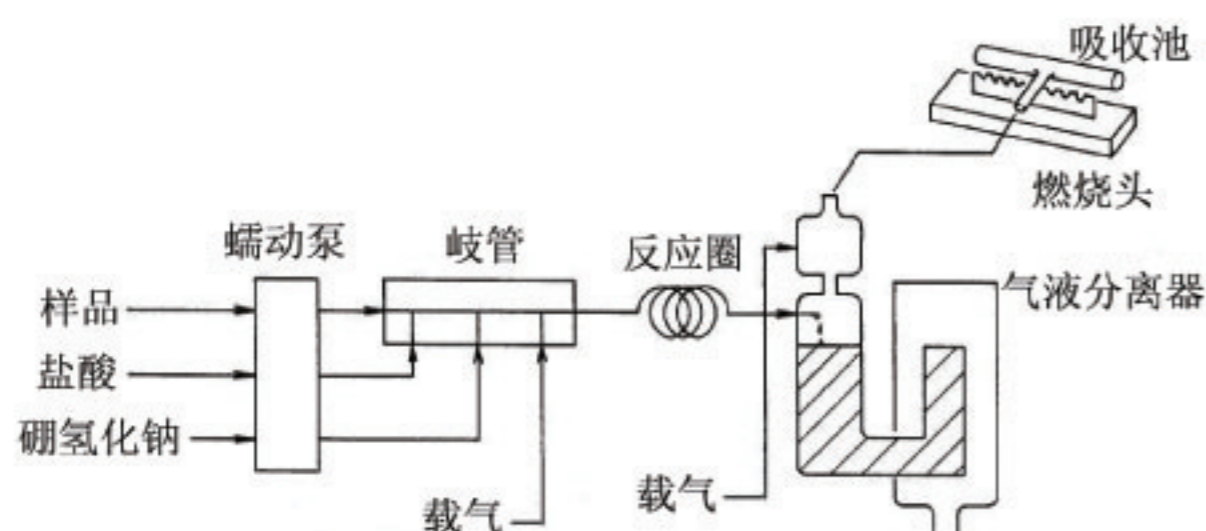


图1 HVG-1流路示意图

氢化物发生器由三路管路进样,一路进样品,一路进5.00 MHCL,一路进0.40% NaBH<sub>4</sub>还原剂,但通常实验测得空白值较高,灵敏度较低,线性和重现性不十分理想,这是由于国内很多厂家生产的盐酸(包括优级纯盐酸)中本身含较高量的砷如果加入量过多会导致空白值过高灵敏度降低。另外,样品流速和试剂流速需通过细致调节使之达到最佳匹配度,否则也会影响重现性和灵敏度,这样操作就显得麻烦、费时。为此,空置盐酸流路而将盐酸直接加入样品中,并考察不同酸度对灵敏度和重现性的影响。得到以下结果表:

表1 两种操作方法结果对比表

20 μg/L砷标液连续测定5次

酸度	2.00%	5.00%	10.00%	20.00%	40.00%
ABS	0.0791	0.0830	0.3489	0.4603	0.4107
RSD%	3.87	6.79	2.78	1.37	0.73

由表1可看出,操作方法调整后同样有较好的灵敏度和重现性,且变得更加简单方便,由数据可知当盐酸浓度为20%,灵敏度最高。

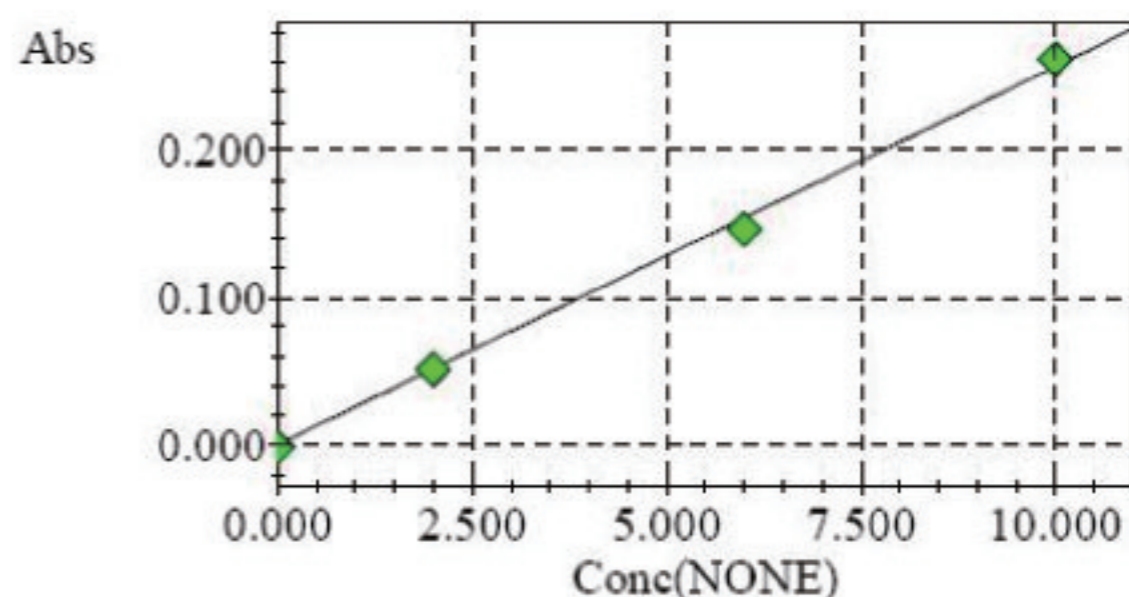
## 3、标准曲线

分别配制0.00, 2.00, 6.00, 10.00 μg/L的砷标液,每100 mL加10 mL 10% KI和2 mL盐酸,摇匀并静置反应15 min后进行测试,结果表明,在0.00~10.00 μg/L浓度

## ■ 总结

使用氢化物发生原子吸收法测定碳酸钙中砷含量并对操作方法和测定条件进行了优化,实验表明在0.00~10.00 μg/L范围内,样品浓度与吸光度有着良好的线性关系,相关系数为 $r=0.9991$ ,检测限为0.70 μg/L,该方法具有灵敏度高,干扰少,操作简便等优点。

范围内,浓度与吸光度有着良好的线性关系,相关系数为 $r=0.9991$



$$\text{Abs}=0.0257086\text{Conc}+ 0$$

$$r=0.9991$$

图2 工作曲线图

## 4、Ca<sup>2+</sup>对测定结果的影响

称基准CaCO<sub>3</sub>试剂添加到5.00 μg/L的标样中,使得标样含Ca<sup>2+</sup>浓度为2.00,4.00,8.00 g/L。测量得以下结果表:

表2 Ca<sup>2+</sup>浓度的影响

Ca <sup>2+</sup> 浓度	2.00 g/L	4.00 g/L	8.00 g/L
结果(ug/L)	5.07	4.96	5.07
RSD%	5.03	5.05	4.12

结果表明, Ca<sup>2+</sup>浓度对测试结果没影响

## 5、样品测试

表3 样品测试结果

	标准值	测试值	RSD%
Sample-1	4.30 ± 0.30	4.27	1.54
Sample-2	2.80 ± 0.20	2.73	3.17

## 6、检测限及加标回收率实验:

在选定条件下对空白样品测定11次,根据3倍的标准偏差除以曲线斜率算得方法检测限为0.70 μg/L,以表3中sample-2测定值为本底进行加标回收率实验,回收率数据如下表4所示:

表4 回收率实验结果

样品名	测量值	加标量	加标后测定值	回收率
Sample-2	2.73 μg/L	1.00 μg	3.67 μg/L	98.4%
		1.50 μg	4.24 μg/L	100.2%
		3.50 μg	6.14 μg/L	98.6%