

## 常压辉光放电微等离子体激发源与光化学蒸气发生联用检测水体中的痕量铁

杨春<sup>1</sup>, 姚思琪<sup>1</sup>, 郑洪涛<sup>2</sup>, 朱振利<sup>1\*</sup>

1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 基于原子发射光谱法原理(AES), 通过常压辉光放电(APGD)与光化学蒸气发生(PVG)联用发展了一种简单, 快速, 灵敏的检测水体中痕量铁的方法。含 Fe 溶液与甲酸混合后进入紫外灯(UV lamp)反应生成 Fe 的挥发性物种, 然后被载气带入到 APGD 激发源激发并由 Maya 2000 pro 微型光谱仪检测。为了获得最佳的分析性能, 实验优化了氩气流速, 样品流速, 甲酸浓度, pH 值以及放电电流等系列实验参数。Fe 的发射信号强度随着氩气流速, 样品流速和 pH 值的变化趋势都是先增大后减小, 其中, 氩气流速, 样品流速和 pH 值分别为  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $2.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  和 3.5 时 Fe 发射信号最佳; 甲酸浓度在 10%~50%(V/V) 范围内, 随着甲酸浓度升高 Fe 的发射信号不断增强, 但甲酸浓度过高会使 APGD 激发源稳定性变差, 综合考虑甲酸浓度选择为 40%(V/V); 放电电流在 10~35 mA 范围内随着放电电流升高 Fe 的发射信号不断降低, 但放电电流低于 10 mA 时 APGD 产生放电等离子体会不稳定甚至熄灭, 综合考虑放电电流选择为 12 mA。在最优实验条件下, PVG-APGD-AES 方法检测 Fe(249.8 nm) 的检出限(DL)达  $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并且方法稳定性良好, 多次测定相对标准偏差(RSD)为 2.5%( $n=9$ )。实验还评估了  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  等一系列干扰元素对 PVG-APGD-AES 方法检测 Fe 的干扰, 回收率在 87.6%~107.2% 之间, 结果表明了这些共存离子不会显著干扰 Fe 的测定。此外, 实验还通过测定 Fe 的标准参考物质(GSB 07-1188-2000)验证了该方法的准确性, 测定值与参考值一致证明 PVG-APGD-AES 测定 Fe 是准确可靠的。上述这些结果表明所提出的简单, 可靠, 廉价的 PVG-APGD-AES 方法有望用于野外痕量 Fe 的检测。

**关键词** 常压辉光放电; 光化学蒸气发生; 原子发射光谱; 铁; 野外

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1366-06

### 引言

铁是人体正常代谢活动的所需的微量营养元素之一, 但人体对铁の利用是有限的, 当人体摄入铁过量时会通过促进自由基的产生进而破坏细胞大分子和细胞组织等, 诱发许多疾病, 甚至与高致癌风险相关<sup>[1]</sup>。因此, 痕量铁的检测和监控十分必要。分光光度法能很好的满足痕量铁的检测, 但一般需要用到大分子有机试剂会造成二次污染, 另外直接显/褪色光度法检测实际水样时易受基体干扰等<sup>[2]</sup>。原子光谱法

一直是元素分析检测的主要工具, 可以实现痕量铁元素的准确和可靠分析, 例如电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), 电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)和原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)等。但传统原子光谱分析仪器价格昂贵, 维护复杂, 功耗高, 惰性气体消耗高等限制了只能在实验室使用, 无法用于野外痕量铁元素的现场直接分析。近年来, 微等离子体作为激发光源可以有效的简化光谱分析仪器结构, 降低功耗, 降低成本等, 因此成为研究便携

收稿日期: 2019-01-22, 修订日期: 2019-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21822405, 41673014), 国家重点研发计划项目(2017YFD0801202)和湖北省自然科学基金项目(2016CFA038)资助

作者简介: 杨春, 1989年生, 生物地质与环境地质国家重点实验室博士研究生 e-mail: cyang\_cug@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: zlzhu@cug.edu.cn

式现场分析光谱仪器的热点<sup>[3]</sup>。近年来相继报道了一系列微等离子体激发源用于元素的检测：例如微型电容耦合等离子体(micro-capacitively coupled plasmas, mCCP)<sup>[4]</sup>，微波诱导等离子体(microwave introduce plasma, MIP)<sup>[5]</sup>，液体阴极辉光放电(solution cathode glow discharge, SCGD)<sup>[6-7]</sup>，常压辉光放电(atmospheric pressure glow discharge, APGD)<sup>[8]</sup>，介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)<sup>[9]</sup>，尖端放电(point discharge, PD)<sup>[10]</sup>等。

其中，常压辉光放电微等离子体激发光源，具有功耗低，尺寸小，激发能力强，易于维护等特点非常适合发展野外分析检测技术。在我们前期工作中，已经证实 APGD 激发源与氢化物发生(hydride generation, HG)技术联用可以实现痕量砷(As)和锑(Sb)元素的灵敏检测<sup>[11-12]</sup>。另一方面，光化学蒸气发生(photochemical vapor generation, PVG)是近年兴起的一种简单，绿色的蒸气发生技术<sup>[13]</sup>。PVG 技术具有结构简单，抗干扰能力强，仅使用小分子量有机物，副产物对原子光谱的干扰小等特点，也非常适合与微等离子体激发源联用，比如 PVG 与 PD 微等离子体激发光源联用检测 Fe 已有报道<sup>[10]</sup>。

通过常压辉光放电激发源与光化学蒸气发生联用建立了简单快速测定痕量铁的新方法。优化了 pH 值，甲酸浓度，样品和氩气流速以及电流等实验参数，并考察了溶液中干扰元素对痕量铁测定的影响。最后通过检测铁的标准模拟水样验证了 PVG-APGD-AES 方法的可靠性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与参数

如图 1 所示为 PVG-APGD-AES 装置图。主要包括：配备蠕动泵的流动注射分析仪(FIA-3110, 北京吉天仪器有限公司)，UV lamp，气液分离器(Gas-Liquid Separator, GLS)，PC<sup>3</sup> 制冷系统(Elemental Scientific Inc., USA)，常压辉光放电激发源以及微型光谱仪 Maya 2000 Pro (Ocean Optics Inc., USA)等部件组成。其中，APGD 激发源的电源为具有恒流和恒压两种输出模式的高压电源(Kepco Inc., Flushing, NY, USA)，实验中采用恒流模式，电路上串联了一个 10 kΩ 稳流电阻 R 维持 APGD 正常放电。APGD 激发源阴极由不锈钢管(内径 1 mm，外径 2 mm)和嵌入钢管内钨针组成，此外不锈钢管上加工有 4 个均匀分布的小孔(直径 0.3 mm)，气体可以从此处进入等离子体区。在石英管(内径 3 mm)内的阳极钛管(内径 2.0 mm，外径 2.8 mm)和阴极钨针(直径 1 mm)之间放电产生微等离子体，放电电压一般约为 750 V。光化学蒸气发生反应器由一个定制的 19 W 的低压汞灯和一根插入其中的高透且多次弯曲的石英管(外径 3 mm，内径 2 mm)组成，低压汞灯在使用时用铝箔包裹，使分析物更充分地接收紫外光照射，并防止紫外光泄露对操作人员产生危害。实验中，混合甲酸的含铁样品溶液由蠕动泵带入光化学蒸气发生反应器，生成铁的挥发性物种，并经氩气吹扫在气液分离器中与废液分离，混合气体经 PC<sup>3</sup> 进一步降低残留水蒸汽含量后进入 APGD 激发源进行激发。然后由聚光镜

及透紫外光纤采集测定 Fe 特征发射线(239.1, 249.2 和 249.8 nm 等)。光谱仪采用的积分时间是 50 ms，平均次数为 20 次。

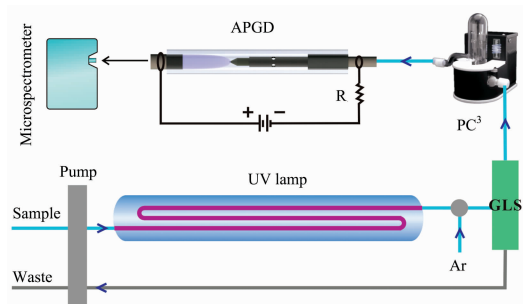


图 1 PVG-APGD-AES 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup of PVG-APGD-AES

### 1.2 试剂及样品

本研究所用试剂纯度均不低于分析纯。配制试剂采用的高纯水由 Labconco 的纯化水系统(18.2 MΩ·cm, Kansas, USA)提供。研究所用甲酸溶液(88%)是分析纯甲酸试剂经双瓶二次蒸馏纯化后获得。无机标准储备溶液 K, Ca, Fe, Cd, Mg, Au, Zn, Mn, As, Al, Cr, Ni, Cu(1 000 mg·L<sup>-1</sup>)购自国家钢铁材料测试中心(北京, 中国)。工作溶液由标准储备溶液用超纯水，二次蒸馏的甲酸溶液和优级纯氨水(25%~28%，天津市科密欧化学试剂有限公司，天津，中国)逐级稀释而成。环境标准样品水质铁(GSB 07-1188-2000)从国家标准物质中心(北京，中国)购买。高纯氩气(纯度大于 99.999%)由武汉和远青盛气体有限公司提供。

## 2 结果与讨论

### 2.1 可行性探究

氩气和氦气是等离子体光源常用的两种工作气体，但由于氦气价格昂贵，本体系选用相对廉价的氩气作为工作气体。实验过程中，首先采集空白溶液的背景发射光谱并将其扣除，然后引入浓度为 0.5 mg·L<sup>-1</sup> 的含铁样品溶液并采集

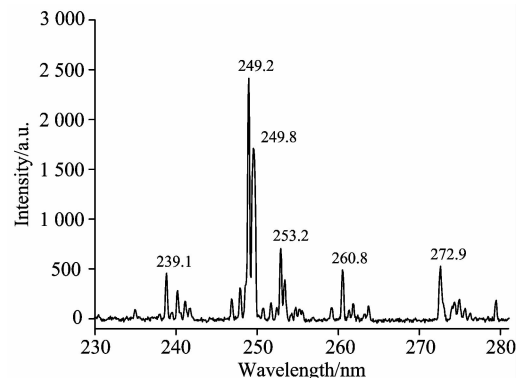


图 2 扣除背景后 Fe 的特征发射谱线

Fig. 2 The typical emission spectrum of Fe after background correction

Fe 的发射信号。从图 2 中能明显观察到多条 Fe 的特征发射谱线(239.1, 249.2, 249.8, 253.2, 260.8 和 272.9 nm)。这个结果表明,采用光化学蒸气发生与 APGD 联用检测水中的 Fe 是可行的。在多条发射线中,249.2 和 249.8 nm 的发射谱线最为灵敏,但综合考虑谱线干扰等因素,最终选取 249.8 nm 为分析线进行接下来的优化实验。

## 2.2 氩气流速优化

在 PVG-APGD-AES 系统中,氩气不仅充当放电气体,也作为载气将 Fe 的挥发性物种从气液分离器中与废液分离后传输至 APGD 激发源进行激发检测。因此,氩气流速会影响 APGD 激发源的放电稳定性以及 Fe 的分析检测。如图 3 所示,当氩气流速小于  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时 Fe 的发射信号较低,流速增大到  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时获得最佳信号强度,当 Ar 流速大于  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时 Fe 的发射信号逐渐降低。可能原因是较低氩气流速不利于 Fe 的挥发性物种从气液分离器中带出,过高氩气流速会稀释分析物从而降低了分析的灵敏度。基于以上结果,选取  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  氩气流速用于下一步的研究。

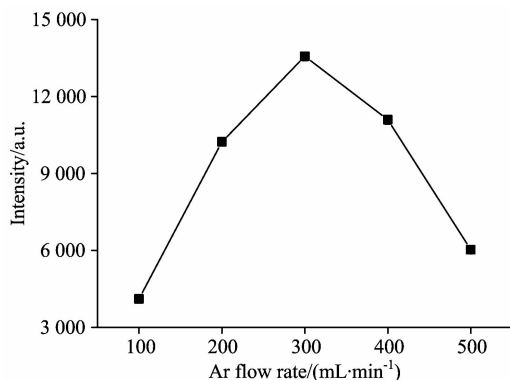


图 3 载气流速对 Fe 信号强度的影响

Fig. 3 Effect of Ar flow rate on the emission signal of Fe

## 2.3 进样流速优化

在本实验中,样品经蠕动泵进样后进入紫外灯实现蒸气发生,生成的 Fe 挥发性蒸气经过气液分离后直接引入 APGD 进行检测。因而进样流速既决定了样品的紫外照射时间,又会影响单位时间内进入 APGD 的 Fe 的总量从而影响测试灵敏度。为了简化起见,我们只在整体上优化了进样流速对 Fe 发射信号的影响。实验中我们在优化的氩气流速条件下,在  $1.3 \sim 3.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  范围内对进样流速进行了优化。如图 4 所示,当流速较低时,随着流速增大 Fe 的信号强度也不断增大,在进样流速为  $2.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时获得最佳信号强度。当进样流速进一步增大时 Fe 的信号强度开始下降,可能是流速过快时样品经过紫外光辐照的时间短,导致样品中的 Fe 并未充分地蒸气发生而不利于检测。因此,综合上述结果,选取进样流速为  $2.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  进行下一步研究。

## 2.4 甲酸浓度优化

含有 Fe 离子的溶液与小分子酸在紫外光照射下会产生挥发性物种,已有报道表明 Fe 离子与乙酸和丙酸反应可以产生含铁挥发性物种,但可能由于乙酸和丙酸与铁反应的动

力学反应速度过慢或者产生的挥发性物种难以从液相中分离开来,这些因素都不利于对含铁挥发性物种的分析测定,而小分子甲酸用于 Fe 的光化学蒸气发生效果良好<sup>[10]</sup>。

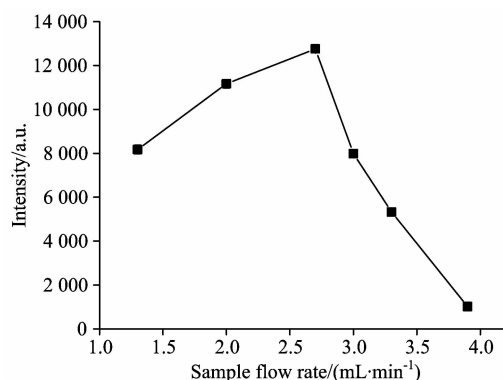


图 4 样品进样流速对 Fe 信号强度的影响

Fig. 4 Effect of sample flow rate on the emission signal of Fe

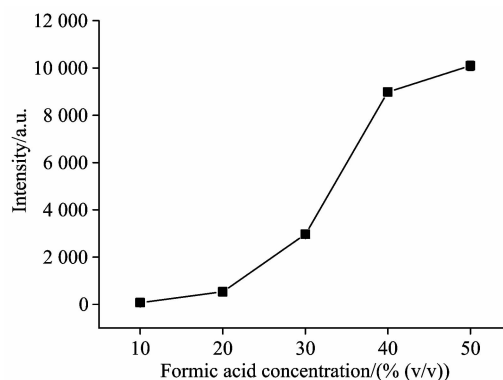


图 5 甲酸浓度对 Fe 信号强度的影响

Fig. 5 Effect of formic acid concentration on the emission signal of Fe

因此研究中选择了甲酸作为紫外光蒸气发生的辅助试剂,并且对甲酸浓度进行了优化。如图 5 所示,甲酸浓度太低时基本观察不到 Fe 的发射信号,在浓度范围  $10\% \sim 50\%$  之间时铁的发射信号随着甲酸浓度增加而不断增加,当甲酸浓度超过  $50\%$  时 APGD 激发源变得不稳定甚至熄灭而无法检测。这可能是由于过量的甲酸在紫外光作用下产生较多的挥发性物种随氩气进入 APGD 激发源,从而影响了 APGD 激发源的稳定性。综合考虑 Fe 的发射信号强度和 APGD 激发源的稳定性,我们选用  $40\%$  的甲酸进行后续研究。

## 2.5 pH 值优化

在光化学蒸气发生中,溶液 pH 值对光化学蒸气发生效率有很大影响。实验中采用氨水调节溶液 pH 值已获得更好的分析性能。如图 6 所示,在 pH 值为 1.5 时 Fe 的发射信号很弱,当 pH 值从 1.5 增加到 3 的过程中 Fe 的发射信号明显增强。在 pH 值为 3.5 时获得了最佳的检测灵敏度。随着 pH 值进一步增大,Fe 的发射信号开始缓慢下降。这说明在光化学蒸气发生过程中,当溶液酸性太强,pH 过低时,不利于 Fe 的蒸气发生或者生成的 Fe 的挥发性物种不稳定可能重新

变为铁离子；而当溶液 pH 值过高，则可能形成 Fe 的金属氢氧化物，从而抑制 Fe 的光化学蒸气发生而不利于最终检测。因此，选取 pH 值为 3.5 进行后续研究。

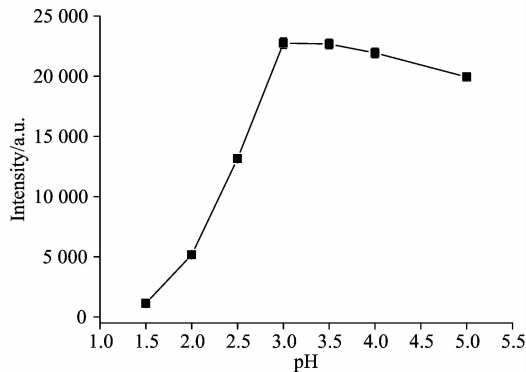


图 6 溶液 pH 值对 Fe 信号强度的影响

Fig. 6 Effect of pH value on the emission signal of Fe

2.6 放电电流优化

研究中高压电源采用恒流模式为 APGD 激发源供电，即电流保持不变而电压与之自动匹配。当电流小于 10 mA 时，难以维持稳定放电，等离子体容易熄灭。当电流高于 30 mA 时，放电形态由弥散状变为弧丝状(见图 7 插图)，并导致阴极温度过高降低阴极的使用寿命。因此电流优化范围选择 10~30 mA，如图 7 所示，在 10~30 mA 范围内随着放电电流的增加 Fe 的发射信号强度呈现不断下降趋势，这可能是由于 APGD 放电形态改变所导致的。综合考虑 APGD 激发源的放电稳定性和信号强度，我们选取放电电流为 12 mA 进行之后的研究。

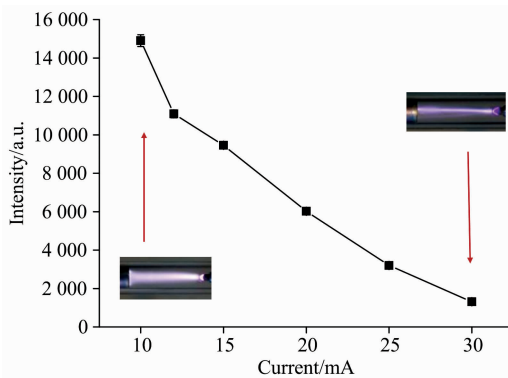


图 7 放电电流对 Fe 信号强度的影响

Fig. 7 Effect of discharge current on the emission signal of Fe

2.7 金属离子的干扰研究

实际样品通常基体较为复杂含有多种杂质元素。为了评估所建立的 PVG-APGD-AES 方法检测 Fe 元素的抗干扰能力，实验考察了实际水样中常见的 Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Au<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, As<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 等一系列金属元素单独存在时对 PVG-APGD-AES 方法检测 Fe 回收率的影响(表 1)。其中 As 和 Zn 对 Fe 的测定有一定的抑制作用，而 Mg 对 Fe 的测定有轻微的增敏作用，总体而

言 Fe 的回收率在 87.6%~107.2% 之间，回收率较为理想。上述结果表明所建立的 PVG-APGD-AES 方法此方法具有较好的抗干扰能力，可较好用于实际样品中 Fe 的测定。

表 1 干扰元素对铁回收率的影响  
Table 1 Influence of interfering elements on the recovery of Fe

干扰元素	浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	回收率/%
Cd <sup>2+</sup>	5	94.8±1.9
Mg <sup>2+</sup>	5	107.2±2.1
Ca <sup>2+</sup>	5	101.2±3.1
Au <sup>+</sup>	5	92.7±3.0
Zn <sup>2+</sup>	5	89.4±2.9
Mn <sup>2+</sup>	5	99.1±3.7
K <sup>+</sup>	5	100.0±2.2
As <sup>5+</sup>	5	87.6±4.2
Al <sup>3+</sup>	5	99.5±3.6
Cr <sup>3+</sup>	5	103.7±3.0
Ni <sup>2+</sup>	5	101.5±1.9
Cu <sup>2+</sup>	1	92.3±4.2

2.8 分析特性及样品分析

在 40% 甲酸介质，pH 值为 3.5，进样流速 2.6 mL · min<sup>-1</sup>，载气流速 300 mL · min<sup>-1</sup> 和放电电流 12 mA 等优化条件下考察了 PVG-APGD-AES 系统检测 Fe 元素的分析性能。如图 8 所示，测定了在 20~1 000 μg · L<sup>-1</sup> 浓度范围的 Fe 标准溶液并得到其标准曲线。以 Fe 在 249.8 nm 的发射谱线的净峰高计算得到线性拟合方程为 y = 12.353x - 183.66 (y 为 Fe 发射信号强度，x 为 Fe 的浓度)，其线性相关系数 r > 0.999。根据 3s/m (s 为多次测定的空白溶液信号强度的标准偏差，m 为工作曲线斜率) 定义公式计算检出限 (detection limit, DL)，Fe 的检出限为 2.1 μg · L<sup>-1</sup>，测定 50 μg · L<sup>-1</sup> 的 Fe 标准溶液其相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 2.5% (n = 9)，表明了该方法具有良好的灵敏度和重现性，可用于痕量铁的检测分析。现有报道 PVG-PD-AES<sup>[10]</sup> 测定 Fe 时样品进入紫外灯需要停留 3 min 从而获得更多 Fe 的挥发性物种进入 PD 激发源激发，Fe 的

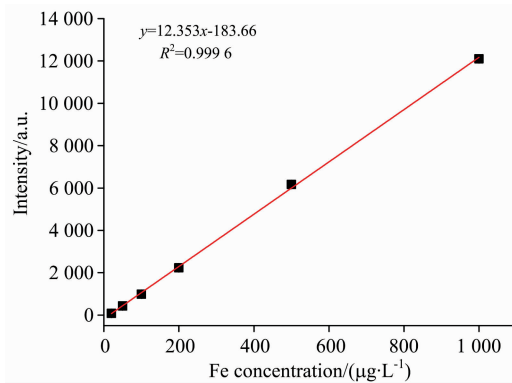


图 8 以铁 249.8 nm 为分析线的标准曲线

Fig. 8 The calibration curve established using emission line of Fe 249.8 nm

检出限为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本文提出的 PVG-APGD-AES 与 PVG-PD-AES<sup>[10]</sup>方法相比,蠕动连续进样耗时更少,效率更高,并且检出限降低了近 5 倍,这表明 PVG-APGD-AES 测痕量 Fe 优势明显。

表 2 PVG-APGD-AES 测定 Fe 的标准物质  
Table 2 Analytical result of Fe in certified reference material by PVG-APGD-AES

标准物质	测定值 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	标准值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
GSB 07-1188-2000	$0.498 \pm 0.012$	$0.495 \pm 0.020$

为进一步验证 PVG-APGD-AES 测 Fe 元素方法的准确性,我们对 Fe 的环境标准物质(GSB 07-1188-2000)进行了检测。除了加入定量甲酸和氨水以及适当的稀释,铁的标样未经过其他预处理。测定结果如表 2 所示, PVG-APGD-AES

测定值与标准参考值一致,进一步证实 PVG-APGD-AES 可准确测定水样中的铁。

### 3 结 论

研究中发展了 PVG-APGD-AES 方法用于痕量铁的简单,高效,绿色的检测。研究中详细评估了各种工作参数对分析灵敏度及稳定性的影响,证实了光化学蒸气发生技术与常压辉光放电激发源能很好的联用实现痕量 Fe 的灵敏分析。该方法具有很好的稳定性,准确性以及高的灵敏度,Fe 的检出限达  $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,因装置简单,抗干扰能力强,功耗低等特点, PVG-APGD-AES 有望用于发展便携式设备用于野外痕量 Fe 样品的现场分析,为野外分析提供及时准确的结果。

### References

- [ 1 ] Gozzelino R, Arosio P. International Journal of Molecular Sciences, 2016, 17(1): 130.
- [ 2 ] LI Guo-qiang, YANG Jian-jun, HE Jia-hong, et al(李国强, 杨建君, 何家洪, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2014, 34(1): 34.
- [ 3 ] Karanassios V. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(7): 909.
- [ 4 ] Covaci E, Senila M, Tanaselia C, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(5): 799.
- [ 5 ] Matusiewicz H, Ślachciński M. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 133: 52.
- [ 6 ] Mo J, Li Q, Guo X, et al. Analytical Chemistry, 2017, 89(19): 10353.
- [ 7 ] ZHENG Pei-chao, TANG Peng-fei, WANG Jin-mei, et al(郑培超, 唐鹏飞, 王金梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(5): 1567.
- [ 8 ] Broekaert J A C, Reinsberg K G. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 106: 1.
- [ 9 ] Burhenn S, Kratzer J, Svoboda M, et al. Analytical Chemistry, 2018, 90(5): 3424.
- [ 10 ] Zhang S, Luo H, Peng M, et al. Analytical Chemistry, 2015, 87(21): 10712.
- [ 11 ] Yang C, He D, Zhu Z, et al. Analytical Chemistry, 2017, 89(6): 3694.
- [ 12 ] Zhu Z, Yang C, Yu P W, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(2): 331.
- [ 13 ] Sturgeon R E. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(12): 2319.

# Determination of Trace Fe in Water Sample by Atmospheric Pressure Glow Discharge Microplasma Coupled with Photochemical Vapor Generation

YANG Chun<sup>1</sup>, YAO Si-qi<sup>1</sup>, ZHENG Hong-tao<sup>2</sup>, ZHU Zhen-li<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** A simple, novel atomic emission spectrometer (AES) based method for the determination of trace iron ion in water sample was proposed by atmospheric pressure glow discharge (APGD) coupled with photochemical vapor generation (PVG). The Fe solution mixed with formic acid was going through an ultraviolet (UV) lamp to generate volatile specie of iron and then entering the APGD excitation source for excitation and detection with microspectrometer. Several working conditions were optimized to acquire best analytical performance such as argon flow rate, sample flow rate, concentration of formic acid, pH value, and discharge current. The increase of argon flow rate, sample flow rate, and pH value along with the Fe signal intensity was increasing to a maximum value and then decreasing with similar trend. The optimal values of the argon flow rate, the sample flow rate, and the pH value were  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $2.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , and 3.5, respectively. The Fe signal intensity increased with the increase of formic acid concentration from 10% to 50% (V/V) but the formic acid concentration with 40% (V/V) was selected when taking the stability of discharge into consideration. The Fe signal intensity decreased with the increase of discharge current from 10 to 35 mA. When the discharge current was below 10 mA, the plasma was unstable and easy to extinguish and the discharge current at 12 mA was selected. Under the optimal operating conditions, the detection limit (DL) for Fe (249.8 nm) was  $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and the relative standard deviation (RSD) was 2.5% ( $n=9$ ) with the proposed PVG-APGD-AES. The interferences caused by a series of metal elements including  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  in determining Fe using PVG-APGD-AES method were examined separately and the recoveries were all in the range of 87.6%~107.2%. The accuracy of the proposed method was validated by the determination of certified reference material (GSB 07-1188-2000) and the results agreed well with the certified value. The results suggested that the developed simple, robust, and cost-effective PVG-APGD-AES is promising for the determination of trace Fe in field.

**Keywords** APGD; PVG; AES; Fe; In field

(Received Jan. 22, 2019; accepted Mar. 22, 2019)

\* Corresponding author