

微波消解-氢化物发生原子荧光法测定土壤中的砷

倪刘建,程滢,毛慧,杨文武,李江,陈军,潘春龙,何娟
(泰州市环境监测中心站,江苏泰州 225300)

摘要:建立了微波消解-氢化物发生原子荧光光度法测定土壤中砷的方法。对微波消解条件进行了优化,用5 mL硝酸和2 mL过氧化氢的混合酸作消解溶剂,在设定的微波条件下砷提取完全。用5%的盐酸作为反应载流,12 g/L硼氢化钾与0.5%氢氧化钠的混合液为还原剂,直接定容后应用HG-AFS测定,并通过测定国家标准参考物质和加标回收实验,对方法进行了验证。实际土壤加标回收率97%~103%。

关键词:微波消解;氢化物发生;原子荧光光度法;土壤;砷

中图分类号:X833

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2013)-01-0030-03

Determination of Arsenic in Soil Samples Using the Method of Microwave Digestion Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

NI Liu-jian, CHENG Ying, MAO Hui, YANG Wen-wu, LI Jiang, CHEN Jun, PAN Chun-long, HE Juan
(Taizhou Environmental Monitoring Central Station, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

ABSTRACT: A simple and rapid method for determination of arsenic in soil samples by microwave digestion followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry was developed. The microwave digestion process were optimized. A mixture of 5 mL nitric acid and 2 mL hydrogen peroxide was used as digestion solvent, with which the arsenic in soil samples can be sufficiently extracted. 5% of hydrochloric acid was used as carrier, and a mixture of 12 g/L of potassium borohydride and 0.5% of sodium hydroxide was used as reducing agent. For four certified reference materials, the values of Hg obtained by this method were in good agreement with the certified values. The recoveries of spiked samples were over the range between 97% and 103%.

KEY WORDS: microwave digestion; hydride generation; atomic fluorescence spectrometry; soil; arsenic

全球每年向土壤输入的砷总量约1万t,砷在土壤中累积,不仅会污染地表水和地下水,还可以通过植物吸收而最终进入食物链,从而危害人体和动物的健康^[1-4]。因此土壤中砷的快速、准确测定对研究土壤砷污染具有重要意义。

目前,国家标准规定土壤中总砷的测定方法有氢化物原子荧光光度法、二乙基二硫代甲酸银分光光度法、硼氢化物还原比色法等。而氢化物发生-原子荧光光谱法光谱分析技术(HG-AFS),以其灵敏度高、谱线简单、共存元素干扰少、检出限低、方法简单快速等优点,近年来被广泛应用于可形成挥发性氢化物元素的分析测定中。利用HG-AFS测定土壤中的砷,关键在于测定前土壤样品的消解,常用的消解体系主要有王水、硝酸、盐酸以及硝酸/硫酸混酸。国家标准方法中样品的前处理往往存在分析时间过长、消解体系过于复杂、操作比较繁琐等问题。利用硝酸和双氧水的混合酸对土壤样

品进行微波消解,在设定的微波条件下土壤中的砷提取完全。用盐酸作为反应载流,硼氢化钾与氢氧化钠的混合溶液作为预还原剂,硼氢化钾与氢氧化钠的混合液为还原剂,直接定容后用HG-AFS测定其中的砷,用国家标准物质对分析方法进行验证,结果准确。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:AFS-9130型双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司);CEM MARS 密闭微波消解仪(美国CEM公司)。

试剂:硝酸,盐酸,氢氟酸,过氧化氢,氢氧化钠。

收稿日期:2011-11-24;修订日期:2012-01-10

作者简介:倪刘建(1980—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

载流:5%盐酸。

预还原剂:50%硫脲+50%抗坏血酸溶液。

还原剂:12 g/L 硼氰化钾(0.5%氢氧化钠溶液)。

砷标准溶液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家标准物质中心),使用时逐级稀释至所需质量浓度。

标准参考物质:ESS-1、ESS-2、ESS-4(中国环境监测总站);GSS-12、GSS-16(中国地质科学院地球物理勘查研究所)。

试验用水为 Millipore 超纯水,所用酸均为优级纯,其余试剂为分析纯,载流和还原剂现用现配。实验器皿均经过30%硝酸浸泡过夜去离子水冲净。

氩气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

1.2 仪器工作条件

光电倍增管高压270 V,灯电流60 mA,载气流量300 mL/min,屏蔽器流量600 mL/min,读数时间6 s,延迟时间0.7 s,原子化器高度8 mm。读数方式为峰面积。

1.3 试验

1.3.1 土壤样品的制备

土壤样品采回实验室后,放在阴冷处风干,去除杂质后研磨,过100目筛,待测。

1.3.2 土壤样品的消解

准确称取0.1~0.5 g(精确至0.000 2 g)土壤样品于微波消解聚四氟乙烯消解罐中,加入浓硝酸5.0 mL、过氧化氢2.0 mL,旋紧盖子,轻摇混匀,放入微波消解仪中消解30 min,冷却至室温取出,将消化液移入25 mL具塞比色管中,用少量去离子水多次洗涤内罐,合并洗涤液于比色管中,同时做样品空白以及加标,然后分别加入5%硫脲+5%抗坏血酸溶液5 mL,用去离子水定容,摇匀,放置30 min,取上清液,待测

1.3.3 标准曲线的配制

将砷标准溶液用1.0%盐酸逐级稀释为100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的砷标准使用溶液,分别吸取0.0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL砷标准使用溶液于25 mL具塞比色管中,每根比色管中各加50%盐酸1.0 mL,50%硫脲+50%抗坏血酸溶液5 mL,用去离子水定容,摇匀,放置30 min待测。该组标准系列溶液中砷的浓度分别为0.0,4.0,8.0,12.0,16.0,20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。以标准系列各点测定的荧光强度为纵坐标,以相应的标准系列浓度值为横坐标,绘制工作曲线,其线性回归方程为 $y = 89.85x - 26.48$,相关系数为0.999 6。

1.3.4 样品测定

将配制好的标准系列溶液、样品空白、样品和加标样品进行测定,按相同仪器工作条件测试原子荧光强度,得到荧光强度与浓度的标准曲线及样品浓度。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的确定

2.1.1 微波消解体系的选择

硫酸、磷酸易产生高温,高氯酸易爆,一般在微波消解系统中不使用。土壤中砷的微波消解常用的溶剂有硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢等中的两种或三种混合酸。对国家标准参考物质ESS-4在相同条件下用5 mL : 2 mL比例的混合酸进行提取,实验表明, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的提取效果明显比其他混合酸体系好,结果见表1。

表1 不同消解体系及消解效果

消解体系	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ESS-4 参考值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%	消解液状态
5 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2	10.9		95.6	较澄清
5 mL HNO_3 + 2 mL HCL	10.2		89.4	较澄清
5 mL HNO_3 + 2 mL HF + 2 mL H_2O_2	9.8	11.4 \pm 0.7	86.0	较澄清
5 mL HCL + 2 mL HF	9.6		84.2	较澄清
5 mL HCL + 2 mL H_2O_2	9.4		82.4	混浊

2.1.2 微波消解程序的选择

微波消解系统通过温度、时间和功率设置来控制消解过程。实验采用两步程序升温。由室温升至120 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min,升温速率约20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;由120 $^{\circ}\text{C}$ 升至180 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min,升温速率约15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。微波消解程序升温条件见表2。当土壤样品数量多于8 h可增加消解功率。

表2 微波消解条件

步骤	功率/W	发射率/%	升温时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/min
1	800	100	5	120	3
2	800	100	4	180	10

2.2 还原剂浓度对测定结果的影响

HG-AFS测定砷的还原剂为硼氢化钾,其浓度

和稳定性对测定结果的重现性和灵敏度有较大影响。根据实验结果硼氢化钾的浓度过低,不能产生足够的氢气与砷反应形成氢化物,使测定结果偏低;其浓度过高时,反应时生成的过量氢气稀释了反应形成的砷的氢化物,使测定结果的灵敏度降低,重现性变差。选择消解好的国家土壤标准物质 ESS-4 进行实验,结果表明:硼氢化钾溶液的质量浓度在 11 ~ 13 g/L 时,测定结果较准确(图 1)。实验选择 11 ~ 13 g/L 硼氢化钾溶液。而硼氢化钾的稳定性主要受溶液的 pH 值影响,在酸性条件下,硼氢化钾与水直接反应生成氢气,将不能起到还原剂的作用,且当溶液的 pH 值偏低时,硼氢化钾与载流反应非常剧烈,生成大量氢气,使测定灵敏度下降。因此,为保证硼氢化钾的稳定性就必须在溶液中加入一定量的氢氧化钠,使溶液呈碱性。

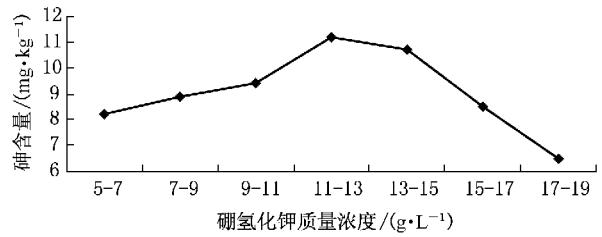


图 1 硼氢化钾浓度与砷含量的测定值关系

2.3 精密度和准确度

对国家标准参考物质 ESS-1、ESS-2、GSS-12、GSS-16 平行测定 6 次,分别计算不同有证标准物质浓度样品的平均值、相对标准偏差和回收率。该方法测定结果在标准值范围内,符合质量控制要求。结果见表 3。

表 3 土壤标准物质分析结果的精密度和准确度

土壤标样	参考值/ (mg · kg ⁻¹)	实测值 (mg · kg ⁻¹)				平均值 (mg · kg ⁻¹)	RSD/%	回收率/%		
		10.1	10.3	11.2	10.9					
ESS-1	10.7 ± 0.8	10.1	10.3	11.2	10.9	11.0	10.5	10.7	4.1	100
ESS-2	10.0 ± 1.0	9.5	9.9	10.7	10.4	10.3	10.9	10.3	5.0	103
GSS-12	12.2 ± 0.8	12.8	11.7	11.9	12.7	12.5	11.9	12.3	3.9	100
GSS-16	18 ± 2	18.7	19.6	18.9	19.8	19.0	19.3	19.2	2.2	107

2.4 样品分析及加标回收

对 5 个不同实际土壤样品进行测定,并做加标回收实验,样品加标回收率在 97% ~ 103%。结果见表 4。

表 4 样品分析结果和加标回收结果

样品	实际样品/ (mg · kg ⁻¹)	加入量/ μg	测定值/ μg	回收率/ %
1	12.3	5.0	4.98	99.6
2	13.5	5.0	5.03	101
3	11.9	10.0	9.76	97.6
4	32.6	10.0	9.89	98.9
5	29.8	10.0	10.3	102

3 结论

采用微波消解-氢化物发生-原子荧光光度法测定了土壤样品中的砷,经国家标准参考土壤物质

验证,对测定土壤样品中砷含量具有一定指导作用。样品加标回收率在 97% ~ 103%。该方法减少了酸及药品的用量、简化了分析过程、缩短了分析时间,同时还具有灵敏度高和准确度高的特点。

[参考文献]

[1] Ferreira B L, de Miguel E. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(25): 4501-4512.
 [2] Tsuda T, Babazono A, Yamamoto E, et al. Ingested arsenic and internal cancer: A historical cohort study followed for 33 years [J]. American Journal of Epidemiology, 1995, 141: 198-20.
 [3] 王新,贾永锋. 土壤砷污染及修复技术[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 107-110.
 [4] Sadler R, Olszowy H, Shaw G, et al. Soil and water contamination by arsenic from tannery waste [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1994, 78: 189-198.