

# 全自动石墨消解 - 原子荧光法测定土壤总汞

吕睿

(甘肃省环境监测中心站, 甘肃 兰州 730020)

**摘要:**采用全自动石墨消解 - 原子荧光光度法对土壤总汞进行测定, 确定最佳消解时间为 1 h, 消解液最佳用量为 8.0 mL。方法在总汞质量浓度为 0.2 ~ 2.0  $\mu\text{g/L}$  范围内具有良好的线性, 相关系数为 0.999 9, 当取样量为 0.500 0 g 时, 检出限为 0.002 mg/kg; 测定不同标准土壤样品总汞的结果均在保证值范围内, 精密密度为 4.0% ~ 7.0%, 加标回收率为 95.0% ~ 108.5%; 对甘肃省实际土壤及沉积物样品测定进一步验证了方法的适用性。该法适合大批量样品分析, 对于提高工作效率有重要意义。

**关键词:**土壤总汞; 全自动石墨消解; 原子荧光法

中图分类号: X833; O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)01 - 0024 - 04

## Determination of the Total Mercury in Soil by Atomic Fluorescence Spectrometry Coupled with Fully-Automatic Graphite Digestion

LV Rui

(Gansu Province Environmental Monitoring Center, Lanzhou, Gansu 730020, China)

**Abstract:** Fully-automatic graphite digestion method was developed and used in the determination of total mercury in soil by atomic fluorescence spectrometry (AFS). The optimum digestion time was 1 h using 8.0 mL digestion solution. Good linear relationship with coefficient value of 0.999 9 was obtained when the total mercury concentration was in the range of 0.2 ~ 2.0  $\mu\text{g/L}$ . The detection limit was 0.002 mg/kg when the sampling amount was 0.500 0 g. For different standard soil samples, the results of total mercury were all within the guaranteed range. The precision was in the range of 4.0% ~ 7.0%, and the recoveries were from 95.0% to 108.5% using the standard addition method. This method was further tested on the soil and sediment samples from Gansu Province. It is particularly suitable for rapid determination of large amount of soil samples to ensure high precision and high accuracy measurement.

**Key words:** Total mercury in soil; Fully-automatic graphite digestion; Atomic fluorescence spectrometry

目前土壤和沉积物中痕量汞的分析方法主要有原子荧光法、冷原子吸收法。原子荧光法具有操作简单、快速、基体干扰少、灵敏度高、检出限低等特点。土壤和沉积物中总汞的消解方法有王水水浴消解法、微波消解法、电热板消解法等<sup>[1-4]</sup>。其中,微波消解法操作简便,节能省时,但消解后样品需转移,易污染,不适宜大批样品的测定;电热板消解法存在操作不方便,样品中汞易损失,消解终点不易判断等问题。相比不同前处理方法,王水水浴法操作简单,适合大批样品的测定,是最为简单有效的土壤及沉积物中元素汞的消解方法<sup>[5]</sup>。但根据实际样品的类型不同,王水水浴法仍然有很大改进的空间。现针对不同类型土壤和沉积物样品,对王水水浴法进行改进,采用原子荧光法分析,并将

该法应用于甘肃多地农田土壤及工矿企业周边土壤、污水处理厂污泥等实际样品中总汞的测定。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验试剂及仪器

主要仪器: AFS930 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院),Polytech ST60 型全自动消解仪(北京普利泰科公司)。

主要试剂:汞标准储备液(100 mg/L, 国家标准物质研究中心);还原剂:0.01% 硼氰化钾(GR,

收稿日期:2015 - 08 - 04;修订日期:2015 - 08 - 27

作者简介:吕睿(1987—),女,助理工程师,本科,从事环境监测与管理工作。

天津科密欧试剂有限公司)溶解于0.5%氢氧化钠(GR,天津科密欧试剂有限公司);载流:5%盐酸溶液;消解液:(1+1)王水(临用现配);盐酸(GR,北京化工厂),硝酸(GR,北京化工厂);预还原剂:10%硫脲(GR,天津科密欧试剂有限公司)。水由Millipore纯水机制备。

土壤标准样品:中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 GBW07408(GSS-8)、GBW07409(GSS-9)、GBW07403(GSS-3)、GBW07448(GSS-19)、GBW07450(GSS-21)、GBW07402(GSS-2)、GBW07456(GSS-27)、GSBZ50011-88(ESS-1)、GSBZ50012-88(ESS-2)、GSBZ50013-88(ESS-3)。

### 1.2 仪器最佳工作条件的确定

基于灯电流、光电倍增管负高压、载气流量等对分析灵敏度、精密度和准确度的影响,对仪器工作条件进行了优化,仪器最佳工作条件见表1。

表1 仪器最佳工作条件

项目	条件	项目	条件
PMT 负高压	270 V	读数时间	7.0 s
HCL 主阴极灯电流	30 mA	延迟时间	1.0 s
屏蔽气流量	800 mL/min	测量方式	标准曲线
载气流量	400 mL/min	读数方式	峰面积
观测高度	8 mm	测量重复次数	2

### 1.3 样品采集与处理

#### 1.3.1 样品采集

采集甘肃不同类型农田土壤样品、工矿企业周边土壤样品及污水处理厂底泥样品。土壤及底泥样品经自然风干,细磨,过0.149 mm筛,保存备用。

#### 1.3.2 样品消解

称取一定量样品于聚四氟乙烯消解管中,加少许水润湿样品,全自动消解仪自动加入一定体积的(1+1)王水,以40%的幅度震荡3 min,升温至100℃,在设定的消解时间下进行消解,再以40%的幅度震荡3 min,冷却后仪器自动定容至50 mL,摇匀,静置,取上清液测定,同时做全程序空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性范围与标准曲线

配置质量浓度分别为0.2,0.4,0.8,1.6及2.0 μg/L的汞标准溶液系列,根据设定的分析条件进行分析,以荧光强度对汞质量浓度进行线性拟合,得到线性回归方程为: $y = 1\ 356.953\ 6x + 9.641\ 6$ ,相关系数为 $r = 0.999\ 9$ 。

### 2.2 不同前处理条件对分析结果的影响

为确定最佳的样品前处理条件,现以ESS-3标准土壤[其保证值为 $(0.112 \pm 0.012)$  mg/kg]作为消解样品,研究样品量、消解液用量和消解时间对土壤中总汞分析结果的影响。

#### 2.2.1 消解样品量

分别称取0.250 0,0.500 0,0.750 0,1.000 0 g的土壤样品,加入10.0 mL消解液,消解1 h,测定土壤中的总汞,结果见表2。由表2可见,样品量过少,测定值偏高,精密度较差;样品量过多,虽精密度较高,但测定值偏低,ESS-3的最佳取样量为0.500 0~0.750 0 g。表2结果说明取样量会对测定结果产生影响,在实际分析过程中,应根据土壤中汞的质量比,选取合适的取样量(若土壤汞质量比极低,可增大取样量至1.000 0 g,若土壤汞质量比较高,可减少取样量至0.250 0 g)。

表2 不同取样量下总汞质量比的测定结果

取样量/g	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均值 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
0.250 0	0.160	0.179	0.189	0.194	0.159	0.200	0.180	9.7
0.500 0	0.117	0.117	0.110	0.120	0.109	0.107	0.113	4.7
0.750 0	0.111	0.115	0.118	0.117	0.120	0.122	0.117	3.3
1.000 0	0.099	0.097	0.098	0.100	0.096	0.094	0.097	2.2

#### 2.2.2 消解液用量

称取0.500 0 g土壤样品,分别加入3.0,5.0,8.0,10.0 mL消解液,测定土壤中的总汞,结果见表

3。结果表明,消解液体积过少,测定结果偏低,消解液体积为8.0和10.0 mL时测定结果无明显差异,故最佳消解液体积为8.0 mL。

表3 不同消解液用量测定结果

消解液 用量/mL	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均值 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
3.0	0.056	0.069	0.073	0.050	0.053	0.067	0.061	15.5
5.0	0.089	0.095	0.080	0.093	0.095	0.077	0.088	8.9
8.0	0.117	0.117	0.110	0.120	0.109	0.107	0.113	4.7
10.0	0.123	0.121	0.115	0.117	0.111	0.119	0.118	3.7

## 2.2.3 消解时间

称取0.500 g土壤标准样品,加入8.0 mL消解液,分别消解0.5,0.75,1.0,1.5,2 h,对其总汞的质量比进行测定,结果见表4。结果表明,随着消解时间的增长,测得土壤总汞的质量比成增大趋

势。原因可能是随着消解时间的增加,土壤晶格中其他物质的溶出干扰了土壤总汞的测定<sup>[6]</sup>。由表4可见,消解1.0 h得到的结果与ESS-3的保证值最为接近,故确定最佳消解时间为1.0 h。

表4 不同消解时间测定结果

消解时 间/h	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均值 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
0.5	0.077	0.08	0.072	0.069	0.075	0.066	0.073	7.1
0.75	0.089	0.092	0.085	0.101	0.095	0.094	0.093	5.9
1.0	0.117	0.117	0.110	0.120	0.109	0.107	0.113	4.7
1.5	0.179	0.173	0.177	0.165	0.162	0.171	0.171	3.9
2.0	0.248	0.240	0.228	0.229	0.220	0.235	0.233	4.2

## 2.3 方法检出限、准确度、精密度和回收率

## 2.3.1 方法检出限

由于国产酸纯度不够高,故消解空白中能够检出痕量汞。重复测定空白值11次,根据 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限<sup>[7]</sup>,其中标准偏差 $S$ 为 $0.008 \mu\text{g/L}$ , $t_{(n-1,0.99)} = 2.764$ ,当取样量为0.500 g时,检出限为 $0.002 \text{ mg/kg}$ 。

## 2.3.2 准确度及精密度

选用不同类型的标准土壤样品(根据土壤中汞的质量比的不同,确定取样量),按照优化的消解方法进行测定,结果见表5。结果显示,各标准土壤中总汞的测定结果均在样品的保证值范围内,相对误差为3.3~15.4%,相对标准偏差为4.0%~7.0%,测定结果可靠,进一步证实了方法的适用性,而且土壤样品的取样量在一定范围内随着土壤总汞的质量比增加而减少,可以降低分析误差。

表5 土壤标准样品测定结果 ( $n=6$ )

标准样品名称	土壤类型	保证值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	取样量/g	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	相对误差/%	RSD/%
GSBZ50012-88(ESS-2)	棕壤	0.019 ± 0.003	1.000 0	0.021	10.5	5.1
GSBZ50013-88(ESS-3)	红壤	0.112 ± 0.012	0.500 0	0.113	0.9	4.7
GBW07402(GSS-2)	栗钙土	0.015 ± 0.003	1.000 0	0.017	13.3	6.0
GBW07403(GSS-3)	黄棕壤	0.060 ± 0.004	0.750 0	0.062	3.3	4.9
GBW07408(GSS-8)	黄土	0.017 ± 0.003	1.000 0	0.019	11.8	6.6
GBW07448(GSS-19)	棕漠土	0.013 ± 0.003	1.000 0	0.015	15.4	7.0
GBW07456(GSS-27)	长江沉积物	0.116 ± 0.012	0.500 0	0.122	5.2	4.0

## 2.3.3 回收率

根据土壤中总汞的质量比,向土壤标准样品及实际样品中加入一定体积无机汞标准溶液(汞质量浓度为1000 mg/L)进行测定,结果见表6,回收率为95.0%~108.8%,符合相关技术规范要求。

## 2.4 实际样品测定

取甘肃省具有代表性的土壤和沉积物样品,根据样品汞的质量比确定最佳取样量,加入8.0 mL消解液,消解1 h后,测定样品中的总汞浓度,同时选取背景结构、组分、质量比水平与待测样品一致

表6 样品加标回收率结果<sup>①</sup>

样品名称	称样量/g	加标量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	加标前测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	加标后测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%
ESS-2(棕壤)	1.000	0.05	0.016	0.070	108.5
GSS-3(黄棕壤)	0.750 0	0.03	0.058	0.086	102.8
ESS-3(红壤)	0.500 0	0.02	0.116	0.137	108.0
矿区土壤	0.250 0	0.04	0.234	0.276	103.0
农田土壤	0.500 0	0.04	0.039	0.078	96.0
污水厂污泥	0.200 0	0.05	0.333	0.380	95.0

①加标量低是为保证测定值在标准曲线的线性范围内,避免稀释带来的误差。

或者相似的标准土壤样品进行同步分析,以检验方法的可靠性,测定结果见表7。表7显示,甘肃省土壤中总汞的质量比在0.025~0.253 mg/kg之间,污水厂沉积物中总汞的质量比分别为0.294和

5.56 mg/kg,测定的标准偏差为4.3%~7.7%,符合相应监测技术规范要求;标准土壤的测定结果也证实了结果的可靠性。

表7 实际样品测定结果(n=4)

样品类型	实际土样				所带标准土样		
	土壤类型	取样量/g	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%	样品编号	保证值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )
肃北矿区土壤	灰棕漠土	0.250 0	0.253	5.0	GSS-19	0.013±0.003	0.015
临夏县农田土壤	黄绵土	0.750 0	0.059	6.3	GSS-8	0.017±0.003	0.016
和政县农田土壤	红土	0.750 0	0.053	7.4	ESS-3	0.112±0.012	0.116
玉门油田土壤	风沙土	0.750 0	0.065	6.0	GSS-21	0.020±0.002	0.021
陇南农田土壤	沙壤土	1.000 0	0.025	4.8	GSS-21	0.020±0.002	0.022
甘南农田土壤	黄棕壤	0.500 0	0.091	7.0	GSS-3	0.060±0.004	0.062
白银农田土壤	黄绵土	0.500 0	0.130	6.5	GSS-8	0.017±0.003	0.019
天水农田土壤	栗钙土	0.750 0	0.080	7.7	GSS-2	0.015±0.003	0.017
定西农田土壤	棕壤	0.500 0	0.154	4.3	ESS-2	0.019±0.003	0.021
平凉农田土壤	黑垆土	0.500 0	0.164	5.0	ESS-1	0.016±0.003	0.018
污水厂污泥1	沉积物	0.250 0	0.294	6.9	GSS-9	0.032±0.003	0.034
污水厂污泥2 <sup>①</sup>	沉积物	0.250 0	5.56	6.7	GSS-27	0.116±0.012	0.124

①稀释后测定。

### 3 结语

全自动石墨消解-原子荧光法测定土壤总汞,该法实用性强,检出限、准确度、精密度都能满足相关技术规范要求,前处理过程简单安全,测定结果准确可靠,适合分析大批量样品。在实际工作中,应根据待测样品的性质、浓度,合理选择取样量及相应的前处理条件,保证数据质量。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22105.1-2008 土壤质量 总汞、总

砷、总铅的测定 原子荧光法 第1部分: 土壤中总汞的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [3] 环境保护部. HJ 680-2013 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [4] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [5] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 140-143.
- [6] 薛瑞敏, 王蓉慧, 朱雪梅, 等. 场地污染土壤中总汞的分析方法[J]. 西北农业学报, 2012, 21(6): 196-201.
- [7] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.