

# 水浴消解 - 原子荧光法测定土壤中的砷汞

薄维平, 孔肖肖, 陈士新, 赵建荣

(东海县环境监测站, 江苏 连云港 222300)

**摘要:**建立了王水水浴消解 - 原子荧光法测定土壤中砷汞的方法, 确定还原剂为硼氢化钾, 测砷和汞时硼氢化钾的最优质量分数分别为 2% 和 0.05%, 载流为 5% 盐酸。该法砷和汞分别在质量浓度 0.0 ~ 40.0  $\mu\text{g/L}$  和 0.00 ~ 4.00  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 相关系数均  $> 0.999 5$ , 砷和汞的检出限分别为 0.009 和 0.001  $\text{mg/kg}$ , 相对标准偏差分别为 3.90% 和 2.67%, 加标回收率分别为 94.1% ~ 107.6% 和 92.0% ~ 104.0%。采用本法对国家标准土壤样品和东海县部分农田土壤样品进行测定分析, 结果良好, 表明该法操作简单、灵敏度高、实用性好, 适用于土壤中砷和汞的测定。

**关键词:**原子荧光法; 土壤; 砷; 汞

中图分类号: X833

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6832 (2016) 03 - 0034 - 04

## Determination of Arsenic and Mercury in Soils using Water Bath Digestion Coupled with Atomic Fluorescence Spectrometry

BO Wei-ping, KONG Xiao-xiao, CHEN Shi-xin, ZHAO Jian-rong

(Donghai Environmental Monitoring Station, Lianyungang, Jiangsu 222300, China)

**Abstract:** A method for determining arsenic and mercury contents in soils was established using water bath coupled with atomic fluorescence spectrometry. Potassium borohydride was used as the reducing agent, and the optimal mass fraction for determining arsenic and mercury was 2% and 0.05%, respectively. 5% Hydrochloric acid was used as the carrying fluid. The linearity was good for arsenic and mercury in the range of 0.0 ~ 40.0  $\mu\text{g/L}$  and 0.00 ~ 4.00  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The correlation coefficients were above 0.999 5. The respective detection limits of arsenic and mercury were 0.009 and 0.001  $\text{mg/kg}$ , and relative standard deviations (RSDs) were 3.90% and 2.67%, respectively. Recoveries for arsenic were 94.1% ~ 107.6%, and 92.0% ~ 104.0% for mercury. The method was used well to analyze the national standard soil samples and farmland soil samples of Donghai County. The results proved that the method was simple, sensitive, practical and suitable for determining arsenic and mercury contents in soils.

**Key words:** Atomic fluorescence spectrometry; Soil; Arsenic; Mercury

土壤中砷和汞的监测是环境监测和农业环境保护的重要内容之一。土壤中砷的常用测定方法有: 光度比色法、原子吸收法、原子荧光法等<sup>[1-2]</sup>; 汞的常用测定方法有: 冷原子荧光法、原子荧光法、石墨炉原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法等<sup>[3-4]</sup>。土壤样品的消解方法主要为微波消解、电热板消解、水浴消解等<sup>[5-6]</sup>。其中, 水浴消解和原子荧光法相结合, 操作简单、灵敏度高、实用性好, 适合大批量土壤样品的分析, 应用广泛。为缩短分析时间和减少试剂使用量, 现对水浴消解 - 原子荧光法测定土壤中砷和汞的条件进行优化, 并将该法应用于考核样品和东海县农田土壤中砷和汞的测定, 以期能为土壤环境中砷和汞的监测提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

AFS - 2202E 型双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司), 砷、汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院), 电热恒温水浴锅 HHS - 11 - 2(上海博迅实业有限公司), 电子天平 BT224S(Sartorius, 德国)。

砷还原剂(2.0% 硼氢化钾 + 0.5% 氢氧化钠), 载液(5% 盐酸溶液), 10% 硫脲溶液, 10% 抗坏血酸溶液。(1 + 1)王水, 汞还原剂(0.05% 硼氢化钾 + 0.5% 氢氧化钠), 汞保存液(0.05% 重铬酸钾 + 5% 硝酸溶液), 汞稀释液(0.02% 重铬酸钾 +

收稿日期: 2016 - 01 - 11; 修订日期: 2016 - 02 - 14

作者简介: 薄维平(1984—), 女, 中级工程师, 硕士, 主要从事环境监测研究。

2.8% 硫酸溶液), 砷标准贮备液(100 mg/L, 环保部标样所), 汞标准贮备液(100 mg/L, 环保部标样所), 土壤标准样品 ESS-2(GSBZ500012-87, 中国环境监测总站)。试验所用试剂均为优级纯。

### 1.2 样品保存与消解

土壤样品干燥后, 过 0.149 mm 孔径筛, 于棕色广口玻璃瓶中保存, 备用。

砷的消解: 分别称取 6 份 0.500 0 g 上述土壤样品于 50 mL 比色管中, 分别加 10 mL 水润湿样品, 加入 10 mL(1+1)王水, 加塞用纱布捆紧摇匀, 于沸水浴中消解 2 h, 20 min 摇动 1 次, 冷却后用水定容至刻度, 摇匀。吸取 10 mL 消解试液于 50 mL 比色管中, 加 3 mL 5% 的盐酸、5 mL 10% 的硫脲溶液、5 mL 10% 的抗坏血酸溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀静置, 取上清液待测。同法做 2 个试验空白。

汞的消解: 分别称取 6 份 0.500 0 g 上述土壤样品于 50 mL 比色管中, 分别加 10 mL 水润湿样品, 加入 10 mL(1+1)王水, 加塞用纱布捆紧摇匀, 于沸水浴中消解 2 h, 20 min 摇动 1 次, 消解完毕后冷却。在消解液(视情况可做稀释)中加入 10 mL

保存液, 用稀释液定容至刻度, 摇匀后放置, 取上清液待测, 同法做 2 个空白试验。

参照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011)进行土壤含水量的测定。

### 1.3 标准溶液配制

将 100 mg/L 砷标准贮备液配制成 1.00 mg/L 的砷标准工作溶液, 准确吸取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 和 4.00 mL 砷标准工作液置于 6 个 100 mL 的容量瓶中, 加入 5 mL 5% 的盐酸、5 mL 10% 的硫脲溶液和 5 mL 10% 的抗坏血酸溶液, 用纯水定容, 摇匀, 得 0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 和 40.0  $\mu\text{g/L}$  的砷标准溶液系列。

将 100 mg/L 汞标准贮备液配制成 100  $\mu\text{g/L}$  的汞标准工作液, 准确吸取 0.00, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 和 4.00 mL 汞标准工作液于 6 个 100 mL 的容量瓶中, 加入 20 mL 保存液, 用稀释液定容, 得 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 和 4.0  $\mu\text{g/L}$  的汞标准溶液系列。

### 1.4 仪器测定条件

原子荧光光度计工作参数见表 1。

表 1 AFS-2202E 型原子荧光光度计工作参数

元素	灯主电流 /mA	灯辅助电流 /mA	负高压 /V	原子化器高度 /mm	原子化器温度 / $^{\circ}\text{C}$	载气流量 /( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	屏蔽器流量 /( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )
砷	60	30	280	8	200	400	900
汞	30	15	280	10	200	400	900

### 1.5 样品测定

土壤样品中金属元素含量  $\omega$  以质量比计(单位: mg/kg), 按下式计算。

$$\omega = \frac{(c - c_0) \times V_2 \times V_{\text{总}} / V_1}{m \times (1 - f) \times 1000},$$

式中:  $c$ ——从校准曲线上查得金属元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  $c_0$ ——试剂空白溶液测定金属元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  $V_2$ ——测定时分取样品溶液稀释定容体积, mL;  $V_{\text{总}}$ ——样品消解后定容总体积, mL;  $V_1$ ——测定时分取样品消解液体积, mL;  $m$ ——试样质量, g;  $f$ ——土壤含水量, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原剂质量分数的选择

现以硼氢化钾为还原剂, 20.0  $\mu\text{g/L}$  的砷标液和 0.80  $\mu\text{g/L}$  的汞标液为研究对象, 考察硼氢化钾质量分数对砷汞测定结果的影响, 结果见图 1。

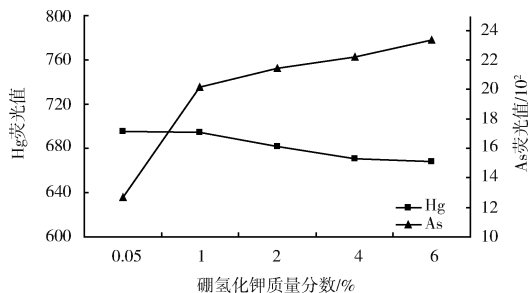


图 1 硼氢化钾质量分数对砷和汞荧光强度的影响

由图 1 可见, 汞的荧光强度在硼氢化钾质量分数为 0.05% ~ 6% 之间变化不大, 随着硼氢化钾质量分数的升高, 汞对应的荧光强度略有下降; 硼氢化钾的质量分数 > 1% 时, 砷对应的荧光强度则明显增强。这是因为当硼氢化钾质量分数过低时, 砷不能被完全还原, 故而测定结果偏低; 当硼氢化钾

的质量分数过高时,反应生成的过量氢气会对砷和汞起稀释作用,而导致结果灵敏度降低。从保证测定灵敏度和节约试剂的角度考虑,确定硼氢化钾的质量分数测汞时为0.05%,测砷时为2%。为有效防止硼氢化钾分解,保证其稳定性,硼氢化钾需溶解在0.5%的氢氧化钠溶液中,使溶液呈碱性。

### 2.2 载流的选择

在生成砷化氢和原子态汞的反应中酸性介质可用硫酸、盐酸、硝酸等酸。硫酸为非挥发性酸,残留比盐酸、硝酸严重,故不采用硫酸为载流。现以0.80 μg/L的汞标液和20.0 μg/L的砷标液为实验对象,考察盐酸和硝酸作为载流对砷和汞测定的影响。研究结果证实,盐酸为载流时砷和汞的荧光强度整体高于硝酸为载流时砷和汞的荧光强度,故选择盐酸为载流介质。

如图2所示,当盐酸体积分数在1%~10%范围时,汞的荧光强度无显著变化;砷在盐酸体积分数为5%~10%时荧光强度相对稳定。故本方法测砷汞时以5%的盐酸为载流。

### 2.3 线性关系和检出限

对1.3中配置的砷和汞的标准溶液系列进行测定,以荧光强度和对应的元素质量浓度为参数进行线性拟合,得砷和汞分别在质量浓度0.0~40.0 μg/L和0.00~4.00 μg/L范围具有良好的线性;其中,砷

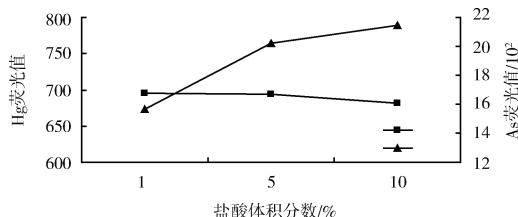


图2 盐酸体积分数对砷和汞荧光强度的影响

的线性回归方程为:  $y = 111.570x - 47.108$ , 线性相关系数  $r = 0.9997$ ; 汞的线性回归方程为:  $y = 745.304x + 33.045$ , 线性相关系数  $r = 0.9995$ 。

依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对检出限的规定,根据  $D.L = K \cdot SD/a^{[3,7]}$  计算方法检出限,其中,SD为连续11次测定空白溶液信号的标准偏差,a为方法的灵敏度(即标准曲线的斜率),K取3,得砷和汞的检出限分别为0.009和0.001 mg/kg。

### 2.4 精密度、准确度及回收率

对土壤样品ESS-2中的砷和汞进行测定,结果见表2。由表2可见,标准土壤样品砷和汞的测定值均在标准参考值范围内,相对标准偏差分别为3.90%和2.67%,符合质量控制要求<sup>[8]</sup>。

表2 精密度及准确度结果

元素	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	标准参考值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
砷	10.7	10.6	9.9	9.8	10.7	10.4	10.4	10.0 ± 1.0	3.90
汞	0.020	0.021	0.021	0.020	0.021	0.020	0.021	0.019 ± 0.003	2.67

采集东海县3个村的农田土壤样品作为本底,分别加入砷标液和汞标液进行加标回收实验,得砷

和汞的加标回收率分别为94.1%~107.6%和92.0%~104.0%(见表3)。

表3 加标回收试验

样品	本底值/(μg·L <sup>-1</sup> )		加标量/(μg·L <sup>-1</sup> )		加标后测定值/(μg·L <sup>-1</sup> )		回收率/(%)	
	砷	汞	砷	汞	砷	汞	砷	汞
李埏乡恰恰村	4.86	0.121	5.0	0.10	10.08	0.215	104.4	94.0
	4.86	0.121	10.0	0.20	15.62	0.318	107.6	98.5
双店镇代相村	9.24	0.092	5.0	0.10	14.12	0.196	97.6	104.0
	9.24	0.092	10.0	0.20	18.74	0.294	95.0	101.0
石湖乡尤塘村	13.70	0.122	5.0	0.10	18.75	0.214	101.0	92.0
	13.70	0.122	10.0	0.20	23.11	0.315	94.1	96.5

### 2.5 方法的应用

#### 2.5.1 考核样品的测定

采用本文方法对2015年9月国家实验室能力验

证土壤考核样品IERM T15-10(代码156)进行测定,测得砷和汞的质量比分别为38.1和425 mg/kg,相对标准偏差分别为3.16%和2.96%,测定结果在标

准样品给定的不确定度范围内,考核结果为合格。

### 2.5.2 农田土壤样品的测定

对东海县 2010—2015 年间 20 个村庄农田土壤中砷和汞的质量比进行测定,结果见表 4。由表 4 可见,东海县 20 个村庄农田土壤中砷的质量比为 1.58 ~ 9.07 mg/kg,汞的质量比为 0.005 ~ 0.080 mg/kg,砷和汞的质量比均低于《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332—2006)<sup>[9]</sup>规定的限值,说明东海县各乡镇 20 个村庄的农田土壤中砷和汞量均满足农作物种植要求。

表 4 东海县农田土壤中砷汞的质量比

序号	采样地点	元素含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
		汞	砷
1	李埭乡恰恰村	0.012	2.43
2	双店镇代相村	0.009	4.62
3	石湖乡尤塘村	0.012	6.85
4	驼峰乡八湖村	0.005	3.08
5	洪庄镇陈西村	0.019	5.09
6	牛山镇郑庄村	0.010	3.36
7	山左口乡团林村	0.017	6.80
8	桃林镇桃西村	0.042	8.60
9	房山镇芝麻村	0.023	4.19
10	石榴镇柳汪村	0.038	4.16
11	平明镇关墩村	0.023	5.51
12	东海农场	0.011	7.01
13	双店镇三浦村	0.015	1.58
14	石梁河镇上小村	0.019	4.60
15	白塔埠镇机场	0.022	5.50
16	温泉镇羽阳村	0.080	3.22
17	青湖镇尚庄村	0.050	8.81
18	黄川镇前湾村	0.021	5.83
19	张湾乡七里村	0.011	9.07
20	曲阳乡曹庄村	0.013	5.37
	平均值	0.023	5.42

### 3 结论

通过研究,确定采用王水水浴消解-原子荧光法测定土壤中砷和汞时,还原剂硼氢化钾质量分数

分别选择为 2% 和 0.05%,载流确定为盐酸,体积分数选择为 5% 结果较为理想。优化后的方法在线性范围内具有良好的线性和检出限,精密度和准确度均达到相关要求;对国家土壤考核样品 IERM T15-10 测定的结果也显示为合格。该法操作简便、稳定性好、实用性强,可广泛适用于环境土壤的监测。应用其对东海县各乡镇 20 个村庄农田土壤样品砷汞测定的结果显示东海县 20 个村庄的农田土壤中砷和汞量均满足农作物种植要求。该法为农田土壤环境的监控提供了有效的技术支持。

### [参考文献]

- [1] 倪刘建,程滢,毛慧,等.微波消解-氢化物发生原子荧光法测定土壤中的砷[J].环境监控与预警,2013,5(1):30-32.
- [2] 黄臻,商仲彬.水浴消解-原子荧光法同时测定土壤中砷和硒[J].广州化工,2014,42(15):162-163,167.
- [3] 黄勇,陈蓓.水浴消解法测定土壤中的汞[J].中国环境监测,2007,23(3):10,13.
- [4] 冷庚,杨嘉伟,谢晴,等.微波消解-氢化物发生原子荧光光度法测定土壤中的汞[J].环境工程学报,2011,5(8):1893-1896.
- [5] 吴训,陈广林,韦仁飞.原子荧光光谱法测定土壤中砷的前处理方法改进探讨[J].应用预防医学,2014,20(4):252-253.
- [6] 夏彤,陈冬兰,展锦波,等.水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤中的砷[J].现代农业科技,2013,5:232-233.
- [7] 舒天阁,王维,许惠英.石墨消解-原子荧光法测定土壤中的汞和砷[J].化学分析计量,2014,23(2):27-29.
- [8] 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.土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法:GB/T 22105—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9] 国家环境保护局.食用农产品产地环境质量评价标准:HJ 332—2006[S].北京:中国环境科学出版社,2006.

栏目编辑 胡伟

## 声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。