

文章编号: 1674-7054(2017)03-0348-05

微波消解——双道原子荧光光谱法 同时测定土壤中的砷和汞

陈保, 刀仕强, 蒲泓君, 刘新月, 姜东华

(国家普洱茶产品质量监督检验中心/普洱市质量技术监督综合检测中心, 云南, 普洱 665000)

摘要: 采用硝酸—盐酸氢氟酸作为消解体系, 以微波消解的方法处理土壤样品, 双道原子荧光光谱法同时测定土壤样品中的砷和汞。设定最佳的样品前处理条件和仪器测定条件, 通过国家标准参考物质和加标回收试验, 对方法进行验证。结果表明, 采用该方法, 砷、汞的浓度范围分别在 $(0 \sim 50)$, $(0 \sim 10) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时校正曲线呈线性, 检出限分别为 $0.012, 0.049 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定不同土壤标准物质, 砷、汞测定结果均在标准值允差范围内, RSD 范围分别为 $1.2\% \sim 3.5\%$ 和 $1.8\% \sim 4.2\%$, 测定土壤中砷、汞的回收率范围分别为 $96\% \sim 112\%$ 和 $90\% \sim 117\%$ 。说明该方法稳定性好、精密度高、操作简便、成本低, 适用于大量土壤样品砷、汞的同时测定。

关键词: 土壤; 微波消解; 原子荧光光谱法; 砷; 汞

中图分类号: X 833

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2017.03.016

砷和汞是环境中有毒污染元素, 通过迁移影响环境质量, 并通过食物链影响着食品安全及人体健康, 是土壤环境质量的必测项目^[1]。国家标准 GB/T 22105.1 和 GB/T 22105.2 给出了单独测定土壤中砷和汞的方法^[2-3], 但是该方法在测定砷、汞的操作时需用上不同的试剂浸提和不同的设备检测, 操作比较繁琐, 所需的化学试剂较多, 对于大批量土样的分析, 方法的时效性差。氢化物发生-原子荧光法具有高的选择性和灵敏度^[4-5], 仪器简单实用, 普及率很高; 微波消解作为近年来发展起来的新技术, 具有快速、高效、操作方法简单、空白低等优点^[6-9], 采用微波消解-原子荧光法联用技术, 在测定砷、汞方面已有较多的研究^[10-14]。测定土壤样品中的砷和汞, 样品前处理是关键, 消解过程中不同消解体系及消解条件的选择对测定结果影响较大。目前测定土壤中的砷、汞含量是检测机构常做的工作之一, 当土壤样品较多时, 工作量较大, 而且费时, 因此需要建立 1 种同时测定砷、汞的检测方法, 在保证一定灵敏度和准确性的前提下, 减少工作量, 提高工作效率。笔者采用硝酸—盐酸—氢氟酸作消解体系, 微波消解处理土壤样品, 再加入双氧水进行驱酸, 利用双道原子荧光光谱法, 同时测定土壤样品中的砷和汞, 旨在为大批量土壤样品的分析工作提供检测技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 AFS-8800 双道原子荧光光度计购自北京科创海光仪器有限公司; 砷、汞空心阴极灯购自北京有色金属研究总院; CEM 微波快速消解仪购自美国 CEM 公司; 精确控温电热消解器购自北京安南科技; Millipore 型超纯水仪购自美国 Millipore 公司; AL204 型电子天平购自梅特勒—托利多仪器有限公司。

砷(GBS 09C20)、汞(GBS 10116)标准溶液: $1\ 000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心提供); 土壤标准物质 GBW07423, GBW07428, GBW07448 (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所

收稿日期: 2016-12-09

修回日期: 2017-03-21

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2015QK198); 云南省科技厅应用基础研究计划青年项目(2015FD100)

作者简介: 陈保(1984-), 女, 工程师。研究方向: 仪器分析。E-mail: chenbao8493@163.com

提供)。土壤样品采自云南省普洱茶主产区,其中1号土壤样品 pH 4.8,有机质含量为 $131 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;2号土壤样品 pH 6.9,有机质含量为 $11 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;3号土壤样品 pH 5.1,有机质含量为 $67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

砷、汞混合标准溶液的配制:吸取 $1\,000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 砷标准溶液 0.5 mL , $1\,000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 汞标准溶液 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 $5\% \text{ HNO}_3$ 溶液定容,此时砷、汞的含量分别为 $5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。**还原剂(2% 硼氢化钾溶液):**称取 1.0 g 氢氧化钾和 2.0 g 硼氢化钾,加水溶解并定容至 100 mL ,现配现用。**载流(5% 盐酸):**取 50 mL 浓盐酸,水稀释至 $1\,000 \text{ mL}$ 。**硫脲-抗坏血酸溶液($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$):**称取 5 g 硫脲和 5 g 抗坏血酸,加水溶解,并定容至 100 mL 。**砷、汞混合标准系列:**分别吸取混标 $0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 \text{ mL}$ 于 100 mL 的容量瓶中,加入 5 mL 浓盐酸, 5 mL 硫脲-抗坏血酸,用去离子水定容,砷、汞浓度分为 $0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。盐酸、硝酸,优级纯;氢氟酸、30% 过氧化氢、硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾,分析纯;实验室用水为去离子水。

1.2 样品的前处理 称取 $0.200\,0 \text{ g}$ (精确到 $0.000\,1 \text{ g}$) 土壤样品,加入 6 mL 硝酸、 2 mL 盐酸和 2 mL 氢氟酸,拧紧盖子,放入微波消解仪进行消解(消解条件见表1)。微波消解程序结束后,旋开盖子,加入 2 mL 双氧水,置于通风橱内的控温电热消解器上, 140°C 驱酸,至溶液体积小于 1 mL ;将溶液转移入 50 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 浓盐酸, 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸,用去离子水定容,即得到待测溶液,同时做样品空白处理。

表1 微波消解的条件

Tab. 1 Condition of microwave digestion

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/ $^\circ\text{C}$	恒温时间/min
1	800	5	120	2
2	800	4	150	5
3	800	4	190	20

1.3 样品测定 开机后设定好仪器工作条件并预热 30 min ,仪器参数为光电倍增管负高压 250 V 、砷、汞的灯电流分别为 60 mA 和 30 mA 、原子化器高度为 9 cm 、屏蔽气流量为 $800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、载气流量为 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、读数时间为 10 s 、延迟时间为 1 s 、读数方式为峰面积。以 $5\% \text{ HCl}$ 溶液为载流,硼氢化钾溶液(2%)为还原剂进行测定,先测量标准系列,绘制校准曲线,然后进行样品测量。

1.4 方法评价 参照 GB/T 27404 中附录 F 检测方法确认技术要求^[15]。

2 结果与分析

2.1 校准曲线和检出限结果 砷、汞校准曲线见表2,在实验选定的条件下,分别对试剂空白溶液和标准溶液交替测定 11 次,按 $DL = 3S/K$ (其中 S 为空白溶液 11 次测得标准偏差, K 为校准曲线斜率) 计算,得出砷的检出限为 $0.012 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,汞的检出限为 $0.049 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表2 砷和汞的校准曲线和检出限

Tab. 2 Calibration curve and detection limits of arsenic and mercury

元素	校准曲线	相关系数/ r	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
As	$y = 103.31x - 8.26$	0.999 9	0.012
Hg	$y = 238.59x - 17.95$	0.999 9	0.049

2.2 方法的准确性和精密度 用土壤标准物质对方法的准确性进行验证,结果见表3。用此方法测得的均值在允许误差范围内,结果可靠,方法准确性高。将每个样品重复测定 5 次,用结果的相对标准偏差(RSD%)来考察方法的精密度,结果显示本方法测定砷和汞的相对标准偏差分别为 $1.2\% \sim 3.5\%$ 和 $1.8\% \sim 4.2\%$,结果表明此方法的精密度较好。

表3 标准物质测定结果及精密度

Tab.3 Determination results and method accuracy of standard samples

样品编号	元 素	标准值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/% ($n=5$)
GBW07423	As	8.4 ± 1.3	9.0	2.8
	Hg	0.032 ± 0.003	0.030	4.2
GBW07428	As	6.5 ± 1.3	5.8	1.2
	Hg	0.089 ± 0.004	0.088	1.8
GBW07448	As	7.7 ± 0.4	7.8	3.5
	Hg	0.013 ± 0.003	0.014	2.6

2.3 样品分析与加标回收实验结果 选择3个土壤样品按照上述方法进行分析并加入一定量的砷、汞标准溶液进行回收试验,回收率=(加标测量值-样品实测值)/加标值 $\times 100\%$,结果见表4。由表4可知,砷的加标回收率为96%~112%,汞的加标回收率为90%~117%,结果符合要求,说明此实验方法准确可靠。

表4 回收率实验结果

Tab.4 Recoveries of soil samples

序号 Code	土壤样品理化特性 Soil physic-chemical properties		元素 Element	样品实测值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Sample	加标值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Spike	加标测量值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Spiked sample	回收率/% Recovery
	pH	有机质/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) Organic matter					
1	4.8	131	As	3.8	10.0	15.0	112
			Hg	0.168	2.000	2.188	101
2	6.9	11.2	As	17.8	10.0	28.5	104
			Hg	1.115	2.000	2.914	90
3	5.1	67	As	35.0	10.0	44.6	96
			Hg	2.268	2.000	4.615	117

3 讨 论

微波消解具有消解快速、试剂消耗量少、节约能源和降低分析人员劳动强度等优点,但是消解过程中不同消解体系及消解条件的选择对测定结果影响较大。通过对大量的土壤样品进行试验,土壤样品量应在0.15~0.30 g范围。如果样品量过小,会影响测定结果的稳定性和准确性,而样品量过大,则会导致样品消解不完全,导致检测结果偏低。笔者提出逆王水的消解体系,采用逆王水的强氧化能力,加入氢氟酸,用于破坏土壤的晶格,消解土壤中的氧化硅^[6],微波消解结束加入双氧水于控温电热消解器上驱酸,提高消解液的压强,缩短赶酸的时间^[7],同时进一步消解液体中残余的有机物,从而降低消解液的色度与浊度,减小测量过程中基体效应与空白本底等影响。赶酸仪的温度控制在140℃,温度过高,会导致挥发性元素汞的损失。

仪器的负高压、灯电流、载气流量等都会影响到仪器的荧光值和准确度,经过优化的仪器参数为光电倍增管负高压250 V、砷、汞的灯电流分别为60 mA和30 mA、原子化器高度为9 cm、屏蔽气流量为800 mL $\cdot$ min⁻¹、载气流量为400 mL $\cdot$ min⁻¹。在一定范围内负高压与荧光信号成正比,但负高压增大同时暗电流等噪声也相应增大;灯电流越高,相应荧光值也越大,但灯电流过大会发生自吸现象,噪音也会增大,同时灯的寿命缩短;载气流速过低,不足以将被测物带入仪器,载气流速过高,会冲淡被测物,降低灵敏度^[8]。

氢化物发生原子荧光法测定砷、汞元素时,对反应介质及酸度有一定的要求,经大量的优化实验,笔者发现以5%盐酸作为反应介质,硼氢化钾的浓度为2%。还原剂盐酸作为载流时,砷、汞荧光强度比较稳

定,硝酸作为载流时,砷的荧光强度有较明显的变化^[9],硫脲—抗坏血酸对汞的荧光强度及测定结果没有影响,对砷的测定影响较大,消解液中加入硫脲—抗坏血酸是为了将五价砷还原成三价砷,以便测到总砷量,如果加入的硫脲—抗坏血酸含量及还原时间不够,会导致检测结果偏低。硼氢化钾作为还原剂,其浓度的选择很重要,浓度过低,还原能力弱,灵敏度低,浓度过高时,产生大量的氢气会稀释砷化氢和汞蒸汽,从而会造成灵敏度降低,当硼氢化钾的浓度为2%时,砷和汞的荧光值都较为理想^[5],当硼氢化钾的浓度降低到0.5%时,汞的灵敏度急剧下降,无法满足测定要求。

综上所述,用6 mL 硝酸+2 mL 盐酸+2 mL 氢氟酸的体系微波消解土壤样品,再加入2 mL 双氧水进行赶酸,能将土壤样品完全消解,可同时测定土壤中的砷和汞,大大缩短样品前处理时间,减少试剂用量,提高工作效率。用2% 硼氢化钾为还原剂,5% 盐酸为载流,双道原子荧光光谱仪同时测定土壤中的砷、汞含量,该方法检出限低,准确度和精密度高,减少了土壤重金属检测的工作量,节约了检测成本,提高了检测效率,可用于大量土壤样品的检测。

参考文献:

- [1] 夏家洪,蔡道基,夏增禄,等. GB 15618—1995 土壤环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [2] 刘凤枝,刘岩,蔡彦明,等. 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] 刘凤枝,刘岩,蔡彦明,等. GB/T 22105.2—2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第2部分: 土壤中总砷的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 秦玉燕,唐玉娟,唐莹莹,等. 氢化物发生原子荧光法同时测定土壤中砷和汞的含量 [J]. 农业研究与应用, 2016, 3: 43—47.
- [5] 梁云霞,李伟国,陆安祥,等. 原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(12): 5344—5346.
- [6] Arabinda K. Das, Ruma Chakraborty. Microwave-enhanced speciation analysis of environmental samples [J]. Current Microwave Chemistry, 2017, 4(1): 5—15.
- [7] 高利娟,孙钦平,许俊香,等. 探索制备土壤重金属统一试液的最佳消解条件 [J]. 中国农学通报, 2012, 28(27): 104—108.
- [8] Nouri M Hassan, Pat E Rasmussen, Ewa Dabek-Zlotorzynska, et al. Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: maximizing total element recoveries [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2007, 178(1): 323—334.
- [9] Ara V, Pajio S, Janne S, et al. Ultra-sound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(1/2): 93—97.
- [10] Tianshu WANG, Yuxia YANG, Yu YA, et al. Determination of arsenic and mercury in soil by microwave digestion and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Agricultural Science & Technology, 2013, 14(4): 651—653.
- [11] 付斌. 微波消解—双道原子荧光分析仪联合测定土壤中砷和汞 [J]. 黑龙江环境通报, 2014, 38(4): 33—36.
- [12] 任占军,郝贵奇,尹长田,等. 微波消解—氢化物发生原子荧光光谱法测定污泥中汞和砷 [J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 52—56.
- [13] Vibor Roje. A fast method for multi-metal determination in soil samples by high-resolution inductively-coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2010, 22(2): 135—139.
- [14] Rahman L, Corns W T, Bryce D W, et al. Simultaneous determination of arsenic and mercury species in rice by ion-pairing reversed phase chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2008, 52(5): 833—43.
- [15] 鲍晓霞,乔东,章晓氢,等. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] 陆建华,顾志权,钱卫飞,等. 反王水消解法测定土壤中重金属的方法研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(1): 70—73.

- 〔7〕 甘杰, 许晶, 余江. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中痕量砷和汞〔J〕. 四川环境, 2010, 29(6): 25-27.
- 〔8〕 李波, 崔杰华, 刘东波, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光法同时测定土壤中的砷汞〔J〕. 分析实验室, 2008, 27(7): 106-108.
- 〔9〕 高燚, 杨海霞, 于卫荣. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定海洋沉积物中的砷和汞〔J〕. 海洋水产研究, 2005, 26(4): 53-59.

Simultaneous Determination of Arsenic and Mercury in Soil by Microwave Digestion and Double Channel Atomic Fluorescence Spectrometry

CHEN Bao, DAO Shiqiang, PU Hongjun, LIU Xinyue, JIANG Donghua

(National Center for Pu'er Tea Product Quality Supervision and Inspection/Pu'er Comprehensive Testing Center for Quality and Technical Supervision, Pu'er, Yunnan 665000, China)

Abstract: Soil samples collected were treated by microwave digestion of nitric acid hydrochloric acid and hydrofluoric acid system to determine arsenic and mercury in soil simultaneously by using double channel atomic fluorescence spectrometry. The experimental conditions for treating and analyzing samples were optimized; the accuracy of the method was validated by determination of the certified reference materials, and spike recovery test. The results showed that the concentration curve was linear within the range of 0-50.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ of arsenic and 0-10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ of mercury, the detection limits were 0.012 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and 0.049 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for arsenic and mercury, respectively. This method was used to determine arsenic and mercury in different soil reference materials, and the results fell within the allowable range. The relative standard deviations (RSD) were in the range of 1.2%-3.5% and 1.8%-4.2%, and the recoveries of the soil samples collected were 96%-112% and 90%-117% for arsenic and mercury, respectively. This method was proved to be good in stability, high in precision, easy in operation and low in cost, and can be applied to determine arsenic and mercury simultaneously in a large number of soil samples.

Keywords: Soil; microwave digestion; atomic fluorescence spectrometry; arsenic; mercury