

王水消解-原子荧光光谱法测定土中砷和汞

杜英秋

(黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为探讨检测土壤中砷和汞的新方法,采用王水-水体系进行消解,应用原子荧光光谱法对土壤样品中的砷和汞进行测定。结果表明:当砷的质量浓度处于 $0\sim 100.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,汞的质量浓度处于 $0\sim 2.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,浓度与荧光强度均能呈良好的线性关系,相关系数分别为0.999 9和0.999 3,方法的检出限分别为0.260和 $0.022\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,将该方法用于不同土壤标准物质的测定,测定结果均在标准值允许范围内,RSD处于1.3%~3.5%,说明该方法线性范围宽,稳定性好,灵敏度高,准确度高,可广泛用于批量土样中砷和汞的测定。

关键词:原子荧光光谱法;土壤;砷;汞

中图分类号:X132

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2013)10-0100-04

砷、汞是污染土壤的重要危害因子,汞及其化合物属于剧毒物质,在人体内可以进行蓄积而无法代谢排出,砷是目前发现的毒性仅次于汞、镉的污染元素,中毒后不仅能引起人体肝肾功能和免疫系统损伤,还能引发癌症^[1-2]。在土壤的监测项目中,砷和汞一直是重要的监测对象,目前,我国国家标准中有关土壤中砷、汞的检测方法主要有二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法^[3]、硼氢化钾-硝酸银分光光度^[4]、冷原子吸收分光光度法^[5]以及王水消解法^[6-7],前3种方法操作比较繁琐,需要试剂种类多,灵敏度和检出限有限,而国标中的王水消解法需要对土样分别进行消解,消耗了

大量的时间。针对砷和汞的检测,原子荧光光谱技术是非常有效、准确且快速的检测技术,该研究通过王水-水体系完成土中砷、汞的一次提取,通过原子荧光光谱技术完成测定,特别适合大批量土壤样品的分析工作,具有检出限低,准确性和灵敏度高,省时高效等特点。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-230E 原子荧光分光光度计(北京海光仪器公司);砷(As)、汞(Hg)高性能空心阴极灯(北京海光仪器公司);砷标准储备液 GBW08611、汞标准储备液 GBW08617(国家钢铁材料测试中心);硫脲(分析纯,北京益利精细化学试剂公司);氢氧化钾(优级纯,北京益利精细化学试剂公司);抗坏血酸(优级纯,天津天新精细化工开发中心);硼氢化钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);重铬酸

收稿日期:2013-05-09

作者简介:杜英秋(1981-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,助理研究员,从事光谱分析研究。E-mail: xunzhao1981@163.com。

Analysis on Favorable Condition in Ningxia for Pollution-free Agriculture Development

ZHANG Jing

(Institute of Science & Technology Academy for Development and Information of Ningxia, Yinchuan, Ningxia 750001)

Abstract: Development of pollution-free agriculture had become the key of domestic and international market competition as well as a demand of consumers. There was a certain limitation in the construction and implementation of standard system for pollution-free agricultural products. The natural resources, regional characteristics, cultural and agricultural product features and other advantages of Ningxia were analyzed deeply, in order to provide a theoretical basis for constructing standard system and implementation of pollution-free agricultural products with Ningxia characteristics.

Key words: pollution-free; agriculture; favorable condition

钾、硝酸、盐酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硫酸(优级纯,北京化工厂)。保存液:取 0.5 g 重铬酸钾溶解,加入 50 mL 硝酸,纯水定容至 1 000 mL。稀释液:取 0.2 g 重铬酸钾,溶解,加入 28 mL 硫酸,纯水定容至 1 000 mL。砷标准工作液($0.50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$):用 10% HCl 将砷标准储备液逐级稀释至 $0.50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

汞标准工作液($0.025\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$):用保存液将汞标准储备液逐级稀释至 $0.025\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。标准物质:GBW07424(松嫩平原)、GBW07425(辽河平原)、GBW07427(华北平原)、GBW07428(四川盆地),标准值认定机构为中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所。(1+1)王水:1 份硝酸

与 4 份水、3 份盐酸混合。

硫脲-抗坏血酸($50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}+50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$):称取 5 g 硫脲与 5 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中,临用前现配。

砷还原剂:2.50 g 氢氧化钾溶于水,向该溶液中加入 7.50 g 硼氢化钾,定容至 500 mL。

汞还原剂:2.50 g 氢氧化钾溶于水,向该溶液中加入 2.50 g 硼氢化钾,定容至 500 mL。

砷载流(10% HCl)、汞载流(5% HCl):均为与纯水的体积比。

实验室用水均为超纯水,所用玻璃仪器用 20% HCl 浸泡过夜后用去离子水清洗干净。

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Work conditions of instruments

元素 Element	负高压/V Negative pressure	灯电流/mA Lamp current	载气流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Carrier gas flow	屏蔽气流/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Blocking air flow	原子化器高度/mm Height of atomizer
As	290	60	500	1000	8
Hg	300	15	500	1000	8

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 将土样置于阴凉处自然风干,剔除杂质,混匀后经四分法缩分,研磨后全部过 0.149 mm 筛,混匀备用。称取土样 0.1~0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 25 mL 具塞刻度试管中,加入一定量(1+1)王水,混匀,沸水浴消解 2 h 并不时进行摇匀,冷却至室温,分取样品进行砷和汞的测定。取出 1.00 mL,加入 1 mL 硫脲-抗坏血酸,用 10% HCl 定容至 10 mL,放置 20 min,用于砷测定。向 25 mL 具塞刻度试管余下的消解液中加入 5 mL 保存液,并用稀释液定容,静止后,用于汞测定。

1.2.2 标准曲线的配制 砷标准曲线:准确移取砷标准工作液 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸,用 10% HCl 定容至刻度(对应 As 的浓度分别为 0、10.0、20.0、40.0、60.0、100.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$),摇匀待测。汞标准曲线:准确移取汞标准工作液 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,加入 5.00 mL 保存液,用稀释液定容至刻度(对应 Hg 的浓度分别为 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$),摇匀,待测。

1.2.3 测定 按仪器工作条件设定好仪器,预热 30 min 后进行曲线及样品的测定。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的优化

对于土壤的消解方法,以往多以 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 敞开式全分解消解体系为主^[8],砷和汞均为易挥发元素,该消解方法需要严格控制,否则极易造成待测元素的损失,试剂浪费严重,而且消解周期长。王水为氧化性极强的混合酸,通过(1+1)王水密闭消解体系,可以很好地将土样中的砷和汞提取完全,方法简单,易于操作且试剂消耗少。

在(1+1)王水加入量的选择上,该试验考察了加入量分别为 2.00、3.00、4.00、5.00 mL 时样品的消解效果(见表 2)。

表 2 (1+1)王水加入量的选择

Table 2 The choice of(1+1) aqua added amount

标准物质 Standard materials		As/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Hg/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
GBW07424		8.9 ± 0.9	0.033 ± 0.004
王水加入量/mL	2.00	5.532	0.0187
Dosage of aqua	3.00	7.862	0.0291
	4.00	9.019	0.0325
	5.00	8.991	0.0347

由表 2 可知,当(1+1)王水加入量为 4.00 mL 时,可将土样中砷、汞同时消解完全,为了保证样品

提取的完全性,试验选择(1+1)王水加入量为5.00 mL。

2.2 载流的选择

硫酸为非挥发性酸,残留作用比盐酸、硝酸严

重,故不以硫酸为载流。实验中重点考察盐酸和硝酸对信号响应值的影响,分别配置5%、10%的HCl和HNO₃用作载流,对固定浓度的As和Hg标液进行测定(见表3)。

表3 载流的选择

Table 3 Selection of carrier

标准溶液 Standard solution	HCl		HNO ₃	
	5%	10%	5%	10%
50 ng·mL ⁻¹ As If 值	2114.96	2963.52	2055.76	2742.61
2 ng·mL ⁻¹ Hg If 值	1134.88	1096.47	876.52	891.23

由表3可知,当用HCl为载流时,As和Hg的响应值整体均高于HNO₃为载流的情况,故选择HCl作为载流介质。对于As的测定,10%的HCl具有更高的响应值,选择这个浓度为载流浓度,而对于汞的测定,5%和10%HCl载流浓度不存在明显差异,为了节省试剂消耗,选择5%为载流浓度。

2.3 硼氢化钾溶液浓度的选择

作为还原剂,硼氢化钾浓度的选择很重要,浓度过低,还原能力弱,灵敏度低,浓度过高时,产生的大量氢气会稀释砷化氢气体,汞蒸气会造成灵敏度降低,使用固定浓度的As和Hg标准溶液,对硼氢化钾溶液(2.5、5.0、10.0、15.0、20.0 g·L⁻¹)进行比较试验(见图1)。

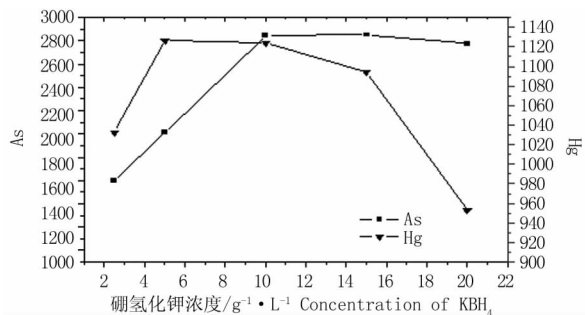


图1 硼氢化钾浓度对信号的影响

Fig. 1 The effect of KBH₄ concentration on the signal

由图1可知,当硼氢化钾浓度达到5 g·L⁻¹时,Hg即可得到相对较高的响应值,确定汞测定时最佳的硼氢化钾浓度为5 g·L⁻¹。对于As的测定,当硼氢化钾浓度达到10 g·L⁻¹后,信号响应值基本不变,故确定As测定时使用硼氢化钾浓度为10 g·L⁻¹。

2.4 检出限与线性范围

在给定的仪器工作条件下,As标准曲线的线性范围为0~100 ng·mL⁻¹,回归方程为:If = 29.381×C - 18.208,相关系数为0.9999;Hg标准曲线的线性范围为0~2.0 ng·mL⁻¹,回归方程为:If = 554.509×C + 11.984,相关系数为0.9993,由此可知,As、Hg线性范围宽且具有良好的线性。

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对检出限的规定,检出限D.L = KSb/a(Sb-空白多次测得信号的标准偏差;a-方法的灵敏度;K = 3),对样品空白溶液进行11次荧光强度测定,得出As和Hg的检出限分别为0.260和0.022 ng·mL⁻¹。

2.5 精密度和准确性

按照该试验测定方法,对不同标准物质中的As及Hg均进行5次平行测定,测定结果及相对标准偏差见表4、表5。

表4 砷的精密度和准确度试验

Table 4 The precision and accuracy of arsenic test

标准物质 Standard material	标准值 Standard value	测得值/mg·kg ⁻¹ Measured value					平均值 Mean value	RSD/%
GBW07424	8.9±0.9	8.79	8.32	9.16	9.17	8.82	8.85	3.5
GBW07425	7.4±0.5	7.43	7.67	7.54	7.55	7.38	7.51	1.3
GBW07427	10.6±0.8	10.82	10.69	11.18	10.78	11.21	10.94	2.0
GBW07428	6.5±1.3	7.02	6.83	6.63	6.49	6.61	6.72	2.8

表 5 汞的精密度和准确度试验
Table 5 The precision and accuracy of mercury test

标准物质 Standard material	标准值 Standard value	测得值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Measured value					平均值 Mean value	RSD/%
GBW07424	0.033 ± 0.004	0.0314	0.0323	0.0312	0.0336	0.0327	0.0322	2.7
GBW07425	0.060 ± 0.009	0.0629	0.0606	0.0618	0.0636	0.0641	0.0626	2.0
GBW07427	0.052 ± 0.006	0.0544	0.0532	0.0546	0.0551	0.0567	0.0548	2.1
GBW07428	0.089 ± 0.004	0.0910	0.0855	0.0919	0.0921	0.0941	0.0909	3.2

由表 4、表 5 可知,对 4 种标准物质土样中 As 和 Hg 的测定结果均在标准值允许范围内,而且平行结果间具有良好的精密度,说明该方法测定结果准确且稳定。

3 结论

该研究采用王水-水体系消解土壤样品,并通过原子荧光光谱法对土中砷和汞进行测定,实验中优化了消解所用(1+1)王水的用量、硼氢化钾溶液的最佳浓度以及载流介质等条件,并通过测定不同国家标准物质中砷和汞的含量验证了该方法的准确性和可靠性,方法的准确性和精密度均满足国家标准对测试的要求。该方法检出限低,操作简单,实用性强,通过一次消解同时提取土中砷和汞,大大缩短实验时间,减少试剂消耗,更为大批量土样的准确快速测定工作提供了基础。

参考文献:

[1] 朱剑,时南平,王红娟,等. 稻米中砷汞铅镉重金属元素含量及分析[J]. 粮油仓储科技通讯,2009(1):50-51.
[2] 李萍. 污染源废水中砷的测定[J]. 环境科学导刊,2012(6):42-45.
[3] GB/T 17134-1997,土壤质量 总砷的测定,二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法[S].
[4] GB/T 17135-1997,土壤质量 总砷的测定,硼氢化钾-硝酸银分光光度法[S].
[5] GB/T 17136-1997,土壤质量 总汞的测定,冷原子吸收分光光度[S].
[6] 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].
[7] 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].
[8] 魏复盛,王惠琪. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2001:362-395.

Determination of Arsenic and Mercury in Soil by Atomic Fluorescence Spectrometry with Aquafortis Bath Digestion

DU Ying-qiu

(Agricultural Products Quality and Safety Research Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: To explore new methods of determinating arsenic and mercury in soil, through atomic fluorescence spectrometry with aquafortis digestion, arsenic and mercury in soil samples were determinated. The results showed that good linear relationship when concentrations of arsenic was $0\sim100\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ and mercury was $0\sim2.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, the correlation coefficient were 0.999 9 and 0.999 3 respectively, the detection limits were 0.260 and $0.022\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, the method was used for the determination of arsenic and mercury in different soil standard materials, results were in the standard value range, RSD was $1.3\%\sim3.5\%$, that indicatd that the method had wide linear range, good stability, high sensitivity, high accuracy and it could be widely used for the determination of arsenic and mercury in bulk soil samples.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; soil; arsenic; mercury