

双道原子荧光光谱同时测定土壤中砷、汞的方法研究

孟立红, 任凤山, 刘 宾

(山东省农业科学院中心实验室, 济南 250100)

摘要: 研究了土壤中总 As、总 Hg 的同时测定方法, 并对消化体系进行了筛选, 利用正交试验设计法对测试条件进行了优化。建立了用王水消解样品, 在 10% 盐酸溶液中用双道原子荧光光度计同时测定土壤中 As、Hg 的新方法。方法线性范围宽 (As 0~200 μg/L; Hg 0~10 μg/L); 检出限低 (As 0.05 μg/L; Hg 0.007 μg/L); As 的回收率为 96.0%~101.0%, Hg 的回收率为 97.0%~103.7%; 相对标准偏差 (RSD) As 为 2.7%, Hg 为 4.5%。该方法准确、简便、快速, 结果令人满意。

关键词: 砷; 汞; 土壤; 原子荧光光谱; 同时测定

中图分类号: S151.9

随着人们生活水平的逐渐提高, 人们不仅关心食物的营养价值, 更关心食品的安全性。而一种安全的食品必须保证它的每一个生产环节都是安全的。土壤是植物生长的载体, 土壤一旦被污染, 通过食物链就会间接地影响人类健康。As 是有毒的非金属元素, 它在人体内排泄缓慢, 可因其蓄积作用而导致慢性中毒, 主要症状为胃肠道功能障碍, 皮肤、黏膜的颜色变黑和多发性神经炎, 砷化物是肺癌的致病原因之一^[1]。Hg 是具有蓄积作用的有害重金属, 对动物和人类具有高毒性, 也是食品监测的重要指标之一。Hg 残留在植物的籽实中, 通过食物链而危害人体健康, 长期摄入会对人体的神经系统、肾、肝脏等产生不可逆的损害。

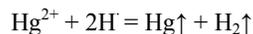
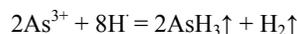
土壤中 As、Hg 的检测方法很多。As 的检测方法有分光光度法、砷钼兰法、银盐法、原子吸收法、氢化物发生电加热原子吸收法、石墨炉原子吸收法、原子荧光法、仪器中子活化和极谱法等; Hg 的检测方法有双硫脲比色法、冷原子吸收法、中子活化法和冷原子荧光法等^[2-4]。但在同一介质中, 用氢化物发生双道原子荧光光谱同时测定土壤中 As、Hg 的方法还未见报道。本文在参考有关文献的基础上, 通过研究建立了用王水消解样品-在 10% 盐酸溶液中-用氢化物发生双道原子荧光光谱同时测定土壤中的 As、Hg。该方法准确、简单、快速, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 原理

试样经王水消化后, 使土壤中的 As 和 Hg 进入溶液, 加入硫脲和抗坏血酸作为干扰离子络合剂及 5 价 As 的预还原剂。在酸性介质中, 试样溶液中的 As 与

KBH_4 反应, 在氢化物发生系统中生成 AsH_3 ; Hg 与 KBH_4 反应, 生成原子态 Hg 蒸汽。而 AsH_3 和 Hg 蒸汽具有很低的沸点及不与水或酸作用的特点:



生成的 AsH_3 和 Hg 蒸汽迅速与溶液脱离, 用氩气导入加热的原子化器, 氢气和氩气形成氩氢火焰, 使待测元素原子化。As、Hg 空心阴极灯发射的特征谱线激发 As、Hg 原子, 使基态原子被激发至高能态, 再由高能态回到基态时, 发射出特征波长的原子荧光。在一定条件下其荧光强度与试样中 As、Hg 的浓度成正比, 与标准系列比较定量。

1.2 试剂

(1) NaOH 溶液 ($\rho = 100 \text{ g/L}$) (供配制 As 标准溶液用, 少量即够)。

(2) As 标准储备液 ($\rho = 1 \text{ mg/L}$): 精确称取于 100°C 干燥 2 h 以上的 As_2O_3 1.3200 g 于烧杯中, 加 100 g/L NaOH 10 ml, 用 20% (v/v) 盐酸转入 1000 ml 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 置冰箱冷藏。

(3) As 标准工作液 ($\rho = 1.0 \mu\text{g/L}$): 取上述 As 标准储备液用 20% (v/v) 盐酸逐渐稀释至此浓度, 置冰箱冷藏。

(4) Hg 标准储备液 ($\rho = 0.5 \text{ mg/L}$): 精确称取于干燥器中干燥过的 HgO 基准物质 0.1080 g 于 40 ml (1+1) 王水中, 加 50 g/L 重铬酸钾溶液 1 ml, 稀释至 200 ml。

(5) Hg 标准中间液 ($\rho = 1.0 \mu\text{g/L}$): 取上述 Hg 标准储备液 1 ml 于 100 ml (1+1) 王水中, 加 50 g/L 重铬酸钾溶液 2.5 ml, 稀释至 500 ml。

(6) Hg 标准工作液 ($\rho=0.01\mu\text{g/L}$): 取上述 Hg 标准中间液 ($\rho = 1.0\mu\text{g/L}$) 2 ml 于 40 ml (1+1) 王水中, 加 50 g/L 重铬酸钾溶液 1 ml, 稀释至 200 ml。此溶液置冰箱冷藏 2 个月。

(7) KBH_4 溶液 (15 g/L): 称 KBH_4 7.5 g、 KOH 2.5 g, 用水稀释至 500 ml, 现用现配。

盐酸、硝酸为优级纯, 实验用水为去离子水, 其他试剂均为分析纯。

1.3 仪器及工作条件

所用仪器为海光 AFS-230E 型原子荧光光度计 (仪器工作条件见表 1, 蠕动泵断续流动程序见表 2); 高纯氩气; 调温电热板及实验室常用仪器设备和玻璃器皿。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the instrument

元素	As	Hg
光电倍增管负高压 (V)	270	270
原子气化高度 (mm)	8	8
灯电流 (mA)	40	20
载气流量 (ml/min)	400	400
屏蔽气流量 (ml/min)	1000	1000
读数时间 (s)	10	10
延迟时间 (s)	1	1
读数方式	峰面积	峰面积

表 2 蠕动泵断续流动程序

Table 2 Intermittent flowing program of the peristaltic pump

步骤	时间 (s)	A 泵转速 (r/min)	B 泵转速 (r/min)	读数
1	10	100	100	No
2	16	120	120	Yes

1.4 分析方法

(1) 样品处理。准确称 0.5000 g 过 100 目筛的干

燥土样于 50 ml 三角瓶中, 用少量水润湿试样, 加入 6 ml 盐酸、2 ml 硝酸, 摇匀, 于低温电热板 ($<100^\circ\text{C}$) 上, 蒸至约 1 ml 取下, 加 5 ml 盐酸, 用水转移到 50 ml 容量瓶中, 摇匀, 澄清, 备用。

取 20 ml 上述清液于干的 50 ml 三角瓶中, 各加入约 0.2 g 硫脲固体及 0.1 g 抗坏血酸固体, 溶解 20 min 后, 与标准曲线同时上机测定。

(2) 混合标准曲线的配制。取 5 个 50 ml 容量瓶, 依次加入 Hg 标准工作液 0.00, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00 ml; As 标准工作液 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 ml, 再依次加入 20% (v/v) HCl 25.0, 20.5, 16.0, 11.5, 7.0 ml, 各加入约 0.5 g 硫脲固体及 0.25 g 抗坏血酸固体, 用水定容, 摇匀, 20 min 后上机测定。混合标准曲线的质量浓度为: Hg 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 $\mu\text{g/L}$; As 0, 40, 80, 120, 160 $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同消化体系对测定结果的影响

分别选择王水-盐酸、硝酸-五氧化二砷-硫酸 (低温消化)、硝酸-高氯酸-硫酸体系^[5], 对 3 个土壤样品进行 6 次平行测定。其结果及相对标准偏差见表 3。

从测定结果可看出: 在硝酸-高氯酸-硫酸体系中, 由于高氯酸冒烟温度较高, As 有损失, 结果偏低, 而 Hg 在该条件下全部损失, 结果检测不出来; 在硝酸-五氧化二砷-硫酸体系中, Hg 的检测结果很好, 但 As 在该条件下不能被完全消解, 所以测定结果偏低近一倍; 在王水-盐酸体系中 As 和 Hg 的测定结果均较好。所以本实验选择王水-盐酸体系。

2.2 实验条件的选择

利用 $L_9(3^4)$ 正交表对试验条件: KBH_4 浓度、负高压、As 灯电流、Hg 灯电流进行优化选择。正交试验设计的因素和水平见表 4。

表 3 不同消化体系对测定结果的影响

Table 3 Effect of digestion system on measurement

体系	样品号	As 结果平均值	相对标准偏差	Hg 结果平均值	相对标准偏差
		(mg/kg)	(RSD %)	(mg/kg)	(RSD %)
王水-盐酸	T1	8.2	2.1	0.042	3.2
	T2	8.0	2.5	0.038	4.0
	T3	9.1	2.0	0.068	3.7
硝酸-五氧化二砷-硫酸	T1	4.3	2.4	0.041	3.9
	T2	4.1	2.6	0.039	4.0
	T3	4.6	2.7	0.066	3.8
硝酸-高氯酸-硫酸	T1	7.3	2.5	未检出	-
	T2	7.6	2.2	未检出	-
	T3	8.7	2.0	未检出	-

表 4 正交试验设计的因素和水平

Table 4 Factors and levels of the orthogonal test design

水平	浓度 (g/L)	负高压 (V)	As 灯电流 (mA)	汞灯电流 (mA)
	C	EH	I _{As}	I _{Hg}
1	C1 (10)	EH1 (250)	I _{As} 1 (40)	I _{Hg} 1 (15)
2	C2 (15)	EH2 (260)	I _{As} 2 (45)	I _{Hg} 2 (20)
3	C3 (20)	EH3 (270)	I _{As} 3 (50)	I _{Hg} 3 (25)

注: 正交试验的试验方案和试验结果见表 5。

通过对结果 $I_{f(As)}$ 、 $I_{f(Hg)}$ 的极差分析和方差分析, 并考虑到在同一条件下 $I_{f(As)}$ 、 $I_{f(Hg)}$ 要同时达到最大值, 得出最佳测试条件为: 硼氢化钾浓度为 2 水平, 15 g/L; 负高压为 3 水平, 270 V; As 灯电流为 1 水平, 40 mA; Hg 灯电流为 2 水平, 20 mA。上述条件恰好是正交表中第 6 个试验号 (表 5)。

2.3 方法检出限

配制混合标准溶液, 使 As、Hg 浓度各为 0 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 和 0 ~ 10 $\mu\text{g/L}$, 测定混合标准溶液, 结果列于表 6。

As、Hg 标准曲线的线性范围很宽, 但在实际工作中, 根据山东省土壤中 As、Hg 的丰度值, 选择 As 的曲线范围为 40 ~ 160 $\mu\text{g/L}$; Hg 0.5 ~ 2.0 $\mu\text{g/L}$, 就能满足实际工作需要。

表 5 正交试验的试验方案和试验结果

Table 5 Design and results of the orthogonal test

试验号	水平				$I_{f(As)}$	$I_{f(Hg)}$
	C	EH	I _{As}	I _{Hg}		
1	1	1	1	1	179.067	406.724
2	1	2	2	2	221.301	691.410
3	1	3	3	3	276.623	1135.593
4	2	1	2	3	248.308	623.805
5	2	2	3	1	352.680	524.495
6	2	3	1	2	433.395	890.525
7	3	1	3	2	290.490	483.125
8	3	2	1	3	354.076	787.870
9	3	3	2	1	530.483	677.233

表 6 As、Hg 标准曲线

Table 6 Standard curve of arsenic and mercury

As 标准浓度 ($\mu\text{g/L}$)	仪器读数 ($I_{f(As)}$)	曲线相关系数 (γ_{As})	Hg 标准浓度 ($\mu\text{g/L}$)	仪器读数 ($I_{f(Hg)}$)	曲线相关系数 (γ_{Hg})
0.0	0.000	0.9997	0.0	0.000	0.9999
5.0	17.560		0.5	45.267	
10.0	34.271		1.0	90.306	
20.0	69.267		1.5	150.001	
40.0	138.770		2.0	198.422	
80.0	265.705		4.0	388.548	
120.0	373.513		6.0	590.733	
160.0	502.653		8.0	808.200	
200.0	630.211		10.0	1001.027	

对空白溶液进行 11 次连续平行测定, 并计算出标准偏差、3 倍的标准偏差, 在曲线中查得的相应浓度, 即为 As、Hg 的检出限, 本法为 (As 0.05 $\mu\text{g/L}$; Hg 0.007 $\mu\text{g/L}$)。

2.4 准确度试验

用两种方法做准确度试验。

(1) 回收率试验。本方法采用在未知样品中加入一定量的混合 As、Hg 标准溶液, 进行加标回收实验,

来验证方法的准确度。测量结果见表 7。

从表 7 中数据可知, As 回收率在 96.0% ~ 101.0% 之间; Hg 回收率在 97.0% ~ 103.7% 之间, 可见方法的准确度满足实验要求。

(2) 土壤标准物质验证实验。用实验室现有的国家土壤标样 GSS-2 和环境土壤标样 ESS-2, 每个标准物质平行称 3 份, 用本实验方法进行分析测定, 结果见表 8。

表 7 测定结果和回收率

Table 7 Results of the measurement and recovery rate of the samples

样品	本底值 (mg/kg)		加标值 (mg/kg)		加标测量值 (mg/kg)		回收率 (%)	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg
土样	7.34	0.0211	1.00	0.010	8.35	0.0313	101.0	102.0
			2.00	0.020	9.27	0.0405	96.5	97.0
			3.00	0.030	10.33	0.0522	99.7	103.7
			4.00	0.040	11.18	0.0610	96.0	99.8

表 8 标准物质测定结果

Table 8 Results of the measurement of standard arsenic and mercury samples

样品	定值 (mg/kg)		测定值 (mg/kg)		相对误差 (%)	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg
GSS-2	13.7±1.8	0.015±0.004	14.2	0.018	3.6	20
			13.0	0.019	5.1	13
			13.5	0.014	1.5	6.7
ESS-2	10.0±1.0	0.019±0.003	9.5	0.020	5.0	5.3
			10.7	0.022	7.0	16
			9.0	0.017	10	11

从结果看, 标准物质分析结果的相对误差 As 在 1.5%~10%之间; Hg 在 5.3%~20%之间。均在允许误差范围内, 可见该方法的准确度是令人满意的。

2.5 精密度试验

选择 5 个土壤样品, 土壤 1、土壤 2 取自东营市东营区, 为黄河冲击平原, 土壤属于沙壤; 土壤 3、

土壤 4 取自威海文登市郊, 土壤 5 取自乳山市下初镇, 这两地的基岩都是花岗岩, 土壤为棕壤。5 个土样均采自地表 0~20 cm。用本方法重复 6 次测定其 As、Hg 含量, 结果见表 9。从表中数据可知, 测定的最大相对标准偏差 As 为 2.7%; Hg 为 4.5%, 均符合要求。本方法具有较高的精密度。

表 9 方法的精密度试验

Table 9 Accuracy test of the method

样品	As 的测定结果 (mg/kg)							Hg 的测定结果 (mg/kg)						
	1	2	3	4	5	6	RSD %	1	2	3	4	5	6	RSD %
土壤 1	8.3	8.6	8.4	8.4	8.4	8.6	1.4	0.032	0.035	0.032	0.033	0.032	0.035	4.4
土壤 2	7.4	7.5	7.9	7.4	7.7	7.6	2.6	0.047	0.043	0.045	0.048	0.048	0.046	4.2
土壤 3	11.3	11.9	11.6	11.6	11.4	11.7	1.8	0.023	0.023	0.021	0.022	0.024	0.023	4.5
土壤 4	9.2	9.4	9.9	9.7	9.4	9.7	2.7	0.056	0.057	0.056	0.054	0.052	0.057	3.6
土壤 5	6.9	6.7	7.0	7.1	6.7	6.8	2.4	0.040	0.043	0.042	0.044	0.041	0.044	3.9

3 结论

用王水消解土壤样品, 在 10%(v/v) 盐酸溶液中, 用双道原子荧光光度计同时测定土壤中的总 As、总 Hg, 方法灵敏度高、线性范围宽、干扰离子少、分析速度快, 其结果准确度与精密度均满足分析要求, 可

应用于农业环境土壤质量样品的检测。

参考文献:

- [1] 孟立红, 张丙春, 王磊, 王玉涛. 用 AFS-230E 型原子荧光光度计测定饲料中的无机砷. 山东农业科学, 2006 (5): 48-49
- [2] Cai Y. Speciation and analysis mercury, arsenic, and selenium by

- atomic fluorescence photometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19 (1): 62-66
- [3] 郭小伟, 杨密云. 氢化物发生无色散原子荧光光谱法在分析中的应用. *分析化学*, 1980, 8 (5): 46-50
- [4] 中国环境监测总站编著. 土壤元素的近代分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 103-105
- [5] 农业部全国土壤肥料总站编著. 土壤分析技术规范. 北京: 农业出版社, 1993: 74-153

Determination of Arsenic and Mercury Synchronously in Soils with Dual-Channel Atomic Fluorescence Spectrometry

MENG Li-hong REN Feng-shan LIU Bin

(*Central Laboratory, Shandong Academy of Agriculture Sciences, Jinan 250100, China*)

Abstract: Study was carried out on how to determine total arsenic and mercury synchronously, and screen out an optimal digestion system. Test conditions were optimized with the orthogonal test designing method. A new method of determining total arsenic and mercury in 10% hydrochloric acid solution using the dual channel atomic fluorescence spectrometry was set up for soil samples digested in aqua regia. The method has a wide linear range (As 0 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ and Hg 0 ~ 10 $\mu\text{g/L}$) and low detection limits (As 0.05 $\mu\text{g/L}$ and Hg 0.007 $\mu\text{g/L}$). The recovery rate varied from 96.0% to 101.0% for As and from 97.0% to 103.7% for Hg in soils, whereas the RSD ($n=6$) of arsenic was 2.7% and of mercury 4.5%. The method is accurate, rapid and convenient and produces satisfactory results.

Key words: Arsenic, Mercury, Soil, Atomic fluorescence spectrometry, Determination synchronously