

## 原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞

栾云霞<sup>1,2</sup>, 李伟国<sup>1</sup>, 陆安祥<sup>2</sup>, 马智宏<sup>2</sup>, 潘立刚<sup>2\*</sup>

(1. 北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心, 北京 100097; 2. 国家农业信息化技术研究中心, 北京 100097)

**摘要** [目的] 研究土壤中砷和汞同时测定的优化方法。[方法] 采用王水对样品进行消解, 选择最佳仪器测定条件, 优化还原剂和酸的用量, 应用双道原子荧光光度计测定土壤中砷和汞的含量。[结果] 结果表明, 原子荧光光度法检出限分别为砷 0.13 μg/L, 汞 0.03 μg/L; 回收率分别为砷 96.1%~111.0%, 汞 90.0%~119.5%。[结论] 该研究方法操作高效、简便、快速、灵敏度高, 适用于土壤中砷、汞的同时测定。

**关键词** 原子荧光光谱法; 土壤; 砷; 汞

中图分类号 S151.9+5 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)12-05344-03

## Simultaneous Detection of Arsenic and Mercury in Soil with Atomic Fluorescence Spectrometry

LUAN Yun-xia et al (Beijing Research Center for Agricultural Product Testing and Farmland Monitoring, Beijing 100097)

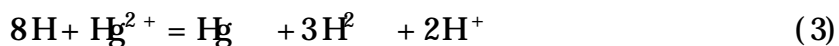
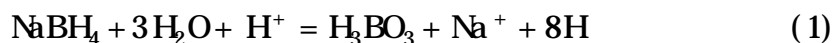
**Abstract** [Objective] The research aimed to study the optimum method of simultaneous detection of mercury and arsenic in soil samples. [Method] After the sample was digested by aqua regia (1+1), arsenic and mercury in soil were determined by dual-channel atomic fluorescence spectrometry, using optimum working conditions of apparatus and amount of reductant and acid. [Result] The results showed that the detection limits of arsenic and mercury was 0.13 μg/L and 0.03 μg/L. The recovery rate of As was 96.1% - 111.0%, and Hg was 90.0% - 119.5%. [Conclusion] It was proved that this method is efficient, simple, rapid and high sensitivity, and practicable for simultaneous detection of mercury as well as arsenic in soil samples.

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

砷和汞的分析测定常用银盐法、分光光度法、原子吸收法、原子荧光光谱法等, 其中原子荧光光谱法灵敏度高、仪器简单实用, 普及率很高。但由于砷和汞元素特殊的化学特性和土壤基质的复杂性, 土壤中砷汞的同时测定一直是个难题。虽然 GB/T 22105.1-2008<sup>[1]</sup> 和 GB/T 22105.2-2008<sup>[2]</sup> 中分别给出了单独测定土壤中总砷和总汞的方法, 但对于大批量土样的分析, 该方法步骤较繁琐, 时效性差。笔者采用水浴浸提法处理样品, 用氢化物发生原子荧光光谱法同时测定土壤中的总砷和总汞。该方法具有操作简便、快速、准确、干扰少等优点, 适用于测定大批土壤样品中的砷和汞。

## 1 材料与方

**1.1 试验原理** 样品在酸性条件下消解, 王水使样品中的 As 和 Hg 氧化为 As(Ⅴ) 和 Hg<sup>2+</sup>, 样品中的 As 和 Hg 转入溶液中, 硫脲-抗坏血酸将 As(Ⅴ) 还原为 As(Ⅲ)。As(Ⅲ) 与 NaBH<sub>4</sub> 在 HCl 介质中发生氢化物反应, Hg<sup>2+</sup> 与 NaBH<sub>4</sub> 反应还原为原子汞。



生成的 AsH<sub>3</sub> 和 Hg 蒸气迅速与溶液脱离, 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<sup>[3]</sup>。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 的浓度呈正比, 与标准系列比较定量。

**1.2 试剂、仪器** 试验所用试剂和水, 除特殊注明外, 均指分析纯试剂和纯水; 所用玻璃仪器均需浓度 20% 硝酸溶液浸泡 24 h 以上, 洗净。

**1.2.1 (1+1) 王水溶液。** 取 3 份浓盐酸(分析纯以上) 与 1 份浓硝酸(分析纯以上) 混合, 然后用纯水稀释 1 倍。

**1.2.2 载流。** 浓度 2% 盐酸: 量取 2 ml 浓盐酸(分析纯以上), 用纯水定容至 100 ml。

**1.2.3 预还原剂。** 5% 硫脲+5% 抗坏血酸: 分别称取 5.000 g 硫脲和抗坏血酸溶于 100 ml 水中。

**1.2.4 还原剂。** 2.0% NaBH<sub>4</sub> + 0.5% NaOH: 先称取 0.500 g NaOH(分析纯) 放入水中, 待完全溶解后再加入称好的 2.000 g NaBH<sub>4</sub>, 溶解后摇匀, 定容至 100 ml。

**1.2.5 浓度 5% 硝酸(V/V)。** 50 ml 硝酸加入 1000 ml 水中, 混匀。

**1.2.6 保存液。** 0.50 g 的重铬酸钾, 用少量水溶解加硝酸 50 ml, 用水定容到 1 L, 混匀。

表1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of apparatus

元素	光电倍增管负高压 V	原子气化高度 mm	灯电流 mA	载气流量 ml/min	屏蔽气流量 ml/min
Elements	Negative high voltage	Height of Atomizer	Current	Carrier gas flow	Protection gas flow
As	270	8	60	300	300
Hg	270	8	30	300	300

**基金项目** 北京市科技计划项目“北京市农产品安全监控关键技术研究”(Z0709050050702); 北京市科委科技服务能力建设——农业科技成果转化专项(Z08005032508023)。

**作者简介** 栾云霞(1980-), 女, 山东招远人, 博士, 研究实习员, 从事农产品安全及农田环境监测技术研究。\* 通讯作者, 博士, 副研究员, E-mail: panlg@nerita.org.cn。

**收稿日期** 2009-01-22

**1.2.7 标准贮备液。** 国家标准物质研究中心提供的 As 标准贮备液(1 ng/ml) 和 Hg 标准贮备液(1 ng/ml) 成品。

**1.2.8 仪器及测定条件(表1、表2)。** 仪器: AFS-830 双道原子荧光光度计; 砷、汞双阴极空心阴极灯; DK-98-1 型恒温水浴锅; BS200S 型电子天平(精度: 0.0001 g); 氩气(99.99%)。

工作条件: 环境室温(25±2), 相对湿度(65±2)%。

**1.3 样品处理** 土壤成分分析标准物质(GBW07424,地矿部物化研究所):砷( $8.9 \pm 0.9$ ) ng/kg,汞( $0.033 \pm 0.004$ ) ng/kg。土壤成分分析标准物质(GBW07430,地矿部物化研究所):砷( $18.0 \pm 2.0$ ) ng/kg,汞( $0.460 \pm 0.050$ ) ng/kg。

表2 蠕动泵断续流动程序

Table 2 Intermittent flowing program of the peristaltic pump

步骤 Steps	时间 s Time	A 泵转速 r/min Rev of pump A	B 泵转速 r/min Rev of pump B	读数 Reading
1	10	100	100	NO
2	16	120	120	YES

准确称0.3000 g 过100 目筛的干燥土壤样品,放入25 ml 的比色管或具塞刻度试管中,加入5 ml(1:1)的王水,上盖透气玻璃塞或漏斗玻璃塞,润湿浸泡过夜,沸水浴加热消解2 h,每0.5 h 振荡1 次,取出冷却定容到25 ml,混匀,静置过夜,次日取上清液5 ml,加3.0 ml 浓度5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合液,摇匀,加2.0 ml 浓盐酸,定容至10 ml,放置30~60 min,即可测定。

**1.4 标准系列溶液配制** 移取Hg 标准贮备液(1.0 ng/ml) 10 ml,用浓度5%(V/V) HNO<sub>3</sub>-0.5%(W/V) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 固定液定容至100 ml,此溶液浓度为Hg=0.1 ng/ml。分别移取As、Hg 标准贮备液(As=1.0 ng/ml,Hg=0.1 ng/ml) 各1 ml,用浓度5%(V/V) HNO<sub>3</sub> 定容至100 ml,此混合溶液浓度As=10.0 μg/ml,Hg=1.0 μg/ml,可贮备最长不超过半年。移取上述混合溶液(As=10.0 μg/ml,Hg=1.0 μg/ml) 1 ml,用浓度10%(V/V) HCl 溶液定容至10 ml,此溶液即为配制标准系列的使用液,浓度As=1.0 μg/ml,Hg=0.1 μg/ml。取混合标准使用液(As=1.0 μg/ml,Hg=0.1 μg/ml) 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.5、5.0 ml 于50 ml 容量瓶中,加入浓盐酸和预还原剂,配制成砷、汞的终浓度分别为0、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 和0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0、5.0、10.0 μg/L 的标准系列溶液<sup>[4-5]</sup>。

## 2 结果与分析

**2.1 酸用量** 样品介质的酸度过低或过高,与硼氢化钠反应产生的氢气太少或太多,都会使火焰不稳定,导致测定结果不稳定。从检测的土样中发现,由于溶液中细小的金属沉淀会产生较严重的干扰,会在反应器中以黑色颗粒物质慢慢沉淀,增加酸度对加大金属微粒的溶解度有很明显的作用。但酸度过低的话,被还原的元素较多,引起的干扰也较严重<sup>[6]</sup>。

为了研究砷和汞同时检测时最适宜的酸度,比较了在反应中加入不同体积盐酸对测定结果的影响。在反应体系中分别加入1.0、1.5、2.0 和2.5 ml 的盐酸,检测结果显示,2 ml 的盐酸可以给预还原反应提供适当的酸度,并克服了溶液中某些金属的干扰,准确度和精确度均较好。

**2.2 预还原剂的用量** 硫脲和抗坏血酸对砷的荧光值有明显的影响,对汞的影响较小。比较了不同用量的5% 硫脲+5% 抗坏血酸作为预还原剂在还原反应中的效果,在酸度等条件不变的情况下在10 ml 的反应体系中分别加入1.0、2.0、3.0、3.5、4.0 ml 的预还原剂,测定GBW07424 中砷的含量,不

同浓度的预还原剂对荧光值的影响如图1 所示,试验发现加3.0 ml 预还原剂的反应体系,准确度最高,与酸的用量配比最佳,可以充分还原样品中的五价砷,且对样品中的干扰元素起到了很好的屏蔽作用。

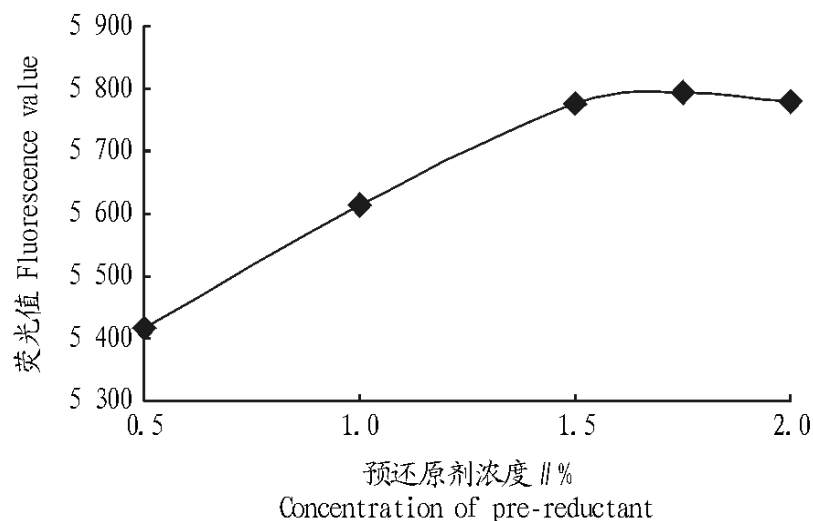


图1 硫脲 抗坏血酸溶液浓度对砷荧光值的影响

Fig.1 Effects of concentration of pre-reductant on fluorescence signal of As

另外,试验发现,预还原剂的加入顺序很重要,一定要在加入5% 硫脲+5% 抗坏血酸之后,充分混匀再加入盐酸。先加入酸再加入5% 硫脲+5% 抗坏血酸测得的砷的数据要偏低12%左右,因为土样中如先加入盐酸,土壤中含有大量铁离子,在酸性条件下较易与样品消解液中As(Ⅴ)生成难溶化合物FeAsO<sub>4</sub>。将样品处理液中加入预还原剂的目的一方面是抗坏血酸可将三价铁离子还原成二价铁离子,以释放出AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,同时硫脲将五价砷还原成三价砷阻止了FeAsO<sub>4</sub>等难溶化合物的生成。

**2.3 检出限及线性试验** 配制As 为0~100.0 ng/ml,Hg 为0~10.0 ng/ml 的混合标准系列溶液,在表1 所示的仪器条件下测定混合标准溶液的荧光值,结果如表3 所示,回归方程分别为砷: $y = 57.5780x + 9.1366$  ( $r = 0.9992$ );汞: $y = 534.2900x - 33.7150$  ( $r = 0.9994$ )。砷和汞的相关系数分别为0.9992 和0.9994。根据北京市郊区土样中砷、汞的丰度值,可以调整标准曲线范围至0~100.0 ng/ml 和0~1.6 ng/ml。

表3 砷、汞标准系列溶液荧光值测定结果

Table 3 Determination results of fluorescence value on As and Hg standard serial solutions

As 浓度 μg/L As concentration	荧光值 I <sub>f As</sub> Fluorescence value	Hg 浓度 μg/L Hg concentration	荧光值 I <sub>f Hg</sub> Fluorescence value
1.0	45.34	0.1	78.47
2.0	111.19	0.2	99.61
4.0	228.44	0.4	194.23
8.0	458.22	0.8	399.78
16.0	920.08	1.6	803.17
20.0	1159.08	2.0	950.86
50.0	3018.37	5.0	2595.68
100.0	5705.64	10.0	5347.74

## 2.4 准确度试验

**2.4.1 回收率试验。**为进一步验证方法的准确度,对所用方法处理的样品进行加标回收评价。向检测样品中加入不

同浓度的混合标准使用液,检测样品中的 As、Hg,测得 As 和 Hg 的回收率如表4 所示。砷的回收率在 96.1% ~111.0% 之

间,汞的回收率在 90.0% ~119.5% 之间,结果显示,方法的准确度满足试验的要求。

表4 回收率试验结果

Table 4 Recoveries of adding standards for soil samples

本底值 ng/kg Basic value	加标测量值 ng/kg Addition value	加标值 ng/kg Addition amount	回收率 %Recovery
As	Hg	As	Hg
9.89	0.044	1.0	96.1
		2.0	108.6
		3.0	111.0
		4.0	109.7

2.4.2 土壤标准物质验证试验。用该试验方法对实验室常用的土壤成分分析标准物质 GBW07430 和 GBW07424 进行3

次重复测定,结果见表5,从结果可以看出,用该方法测定土壤中 As、Hg 是可行的,其测定值与标准值相吻合。

表5 标准物质测定结果

Table 5 Determination results of standard samples

土壤标准物质编号 Standard sample number	标准值 ng/kg Standard value	测量平均值 ng/kg Determination average	相对误差 % Relative error
	As	Hg	As
GBW07424	8.9 ±0.9	9.237	3.79
GBW07430	18.0 ±2.0	17.060	5.22

2.5 精密度试验 对北京郊区2 个土样的砷和汞含量进行测定,重复11 次,求 RSD,结果如表6 所示。由表6 可以看

出,对不同土样砷、汞测定的 RSD 均在 5.0% 以内,说明该方法的精密度较好。

表6 样品检测结果和方法精密度

Table 6 Determination results of two soil samples and method accuracy

样品编号 Sample number	元素 Elements	测定值 ng/kg Determination value											相对标准 偏差 % RSD
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	As	5.54	5.517	5.555	5.927	5.924	6.051	5.944	6.018	6.068	5.889	5.919	3.57
	Hg	0.06	0.062	0.062	0.057	0.059	0.062	0.056	0.056	0.057	0.061	0.062	4.28
2	As	9.672	9.233	9.348	9.430	9.410	9.403	9.021	8.918	9.900	9.951	9.714	3.51
	Hg	0.058	0.056	0.059	0.055	0.064	0.063	0.056	0.058	0.062	0.060	0.057	4.63

2.6 不确定度评定 以测定一个土壤样品中砷、汞含量为对象,按照上述方法进行测定,以 ISO 公布的《测量不确定度表示指南》<sup>[7]</sup> 和 JJF1059-1999 为基础,分析不确定度来源,对不确定度评定如下:

干扰少等优点,为同时测定大批土壤样品中的砷和汞提供了有效途径。

#### 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.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.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.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.
- [3] 高建忠,张庆华.氢化物发生-原子荧光光谱法测定虾中的砷含量[J].安徽农业科学,2008,36(21):9095-9096.
- [4] 王小平,马以瑾,徐元春.原子荧光光谱法测定不同产地茶叶中 As、Se、Hg 和 B 四种元素含量[J].光谱学与光谱分析,2008,28(7):1653-1657.
- [5] 袁旭,王忻昱.王水(1+1)体系-双道原子荧光光度计同方法、同步测定土壤中的砷、汞[J].生命科学仪器,2008,6(4):45-50.
- [6] 杨定清,谢永红,黄惠兰,等.王水浸提-原子荧光法测定土壤中砷方法改进[J].西南农业学报,2007,24(6):1419-1421.
- [7] 中国计量科学研究院.JJF1059-1999,测量不确定度评定与表示[S].北京:中国计量出版社,1999.

[8] 吴成.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中铅[J].农业环境与发展,2002,19(4):36-38.

[9] CAOS Y.Determination of the trace element contents in plants using atomic absorption spectrophotometer[J].Agricultural Science & Technology,2008,9(2):6-9.

[10] 张朝阳,马名扬,毕鸿亮.微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中砷和硒[J].光谱实验室,2006,23(4):58-61.

$$u_{cr}(C) = u_r^2(m) + u_r^2(x) + u_r^2(V) + u_r^2(a) + u_r^2(\quad) \quad (4)$$

其中:  $u_r(m)$  为样品称量不确定度;  $u_r(x)$  为样品消解不确定度;  $u_r(V)$  为样品定容不确定度;  $u_r(a)$  为仪器测量不确定度;  $u_r(\quad)$  为测试样品浓度不确定度。

通过评定扩展不确定度,得到该土样中砷的含量  $C = (3.40 \pm 0.51) \text{ ng/kg}$ ,汞的含量  $C = (0.021 \pm 0.005) \text{ ng/kg}$ 。

### 3 结论

试验应用 AFS 830 型双道原子荧光光度计测定土壤中砷和汞含量,使用王水(1+1) 浸提法对土壤样品进行消解,通过对反应体系最佳试验条件的优选可知,体系应加入 3 ml 5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合液与 2 ml HCl 及 2.0% NaBH<sub>4</sub> + 0.5% NaOH 的还原剂。用此方法测定 GBW07424、GBW07430 和北京郊区大量土壤样品的砷和汞,分析速度快、检测结果准确度和精密度高。该研究方法具有操作高效、快速、准确、