

高原条件下原子荧光法测定土壤中的砷和汞

潘崇双

(西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所, 西藏 拉萨 850032)

摘要: 由于高原环境中大气压力、环境温度均不同程度降低, 采用 GB/T 22105 测定土壤中总砷和总汞结果常常偏低。为了摸索出高原条件下土壤样品中总砷和总汞快速、准确的测定方法, 用不同前处理消解土壤成分分析标准物质(GSS10、GSS-1a、GSS-2a), 采用原子荧光光谱法测定总砷和总汞。结果表明, 在高原条件下按照 GB/T 22105.2 测定土壤中总砷时, 样品需要泡酸静置过夜或适当增加沸水浴时间。在海拔为 3 658 m、沸水浴温度为 89 ℃时, 沸水浴 3 h 最佳, 回收率为 95%~103%, 相对标准偏差(RSD)为 1%~2%。在高原条件下按照 GB/T 22105.1 测定土壤中总汞时, 沸水浴时间不宜过长, 建议≤4 h。E 组测定总砷和总汞结果均在土壤成分分析标准物质参考值范围内, 总砷的 RSD≤7%, 总汞的 RSD≤12%, 回收率也均在 80%~120% 范围内。

关键词: 土壤; 水浴消解; 原子荧光光谱法; 总砷; 总汞

中图分类号: S153.6

文献标志码: A

Determination of Arsenic and Mercury in Soil by Atomic Fluorescence Spectrometry under Plateau Conditions

PAN Chongshuang

(Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850032, China)

Abstract: Because the atmospheric pressure and ambient temperature in the plateau are reduced, the results of the determination of arsenic and mercury in soil by GB/T 22105 are often low. To develop a rapid and accurate method for the determination of total arsenic and total mercury in soil samples under plateau conditions, the reference materials (GSS10, GSS-1a, GSS-2a) for soil composition analysis were dissolved with different pre-treatment, and the total arsenic and total mercury were determined by atomic fluorescence spectrometry. Results showed that in the determination of total arsenic in soil according to GB/T 22105.2 under the plateau condition, the sample should be soaked in acid overnight, or the boiling water bath time should be increased appropriately. At the altitude of 3,658 m, the temperature of boiling water bath is 89 ℃ and the boiling water bath for 3 h was the best with the optimum recovery rate 95%~103% and RSD 1%~2%. When the total mercury in soil is measured according to GB/T 22105.1 under plateau conditions, the boiling water bath time is not too long, which is recommended to less than 4 h. The results of total arsenic and total mercury in group E were all within the reference range of the standard material for soil composition analysis, RSD of total arsenic≤7%, RSD of total mercury≤12%, and the recoveries were also in the range of 80%~120%.

Key Words: soil; water bath digestion; atomic fluorescence spectrometer; total arsenic; total mercury

“十四五”规划和 2035 年远景目标明确要求, 以保障国家粮食安全为底线, 坚持最严格的耕地保护制度, 守牢耕地红线, 推动“藏粮于地、藏粮于技”落实落地。由于现代工业的快速发展以及化肥、农药的过度使用, 大量重金属进入土壤, 以各种形态

存在于土壤中并表现出不同的活性和生物毒性^[1-2]。土壤重金属污染具有隐蔽性强、不易检测的特点, 因此, 研究土壤重金属分析方法对于指导农业生产和环境保护, 保障粮食安全意义重大。

目前用于检测土壤中总砷和总汞的方法有原子荧光法, 如 GB/T 22105—2008^[3]、NY/T 1121—2006^[4]、NY/T 3788—2020^[5]、HJ 680—2013^[6]等; 分光光度法, 如 GB/T 17134—1997^[7]; 电感耦合等离子体质谱法, 如 DB43/T 1220—2016^[8]; 冷原子吸收

收稿日期: 2023-03-01

基金项目: 西藏自治区自然科学基金项目(XZ202201ZR0014G)

作者简介: 潘崇双(1990-), 女, 研究实习员, 主要从事农产品质量安全检验, E-mail: panchongshuang@126.com。

分光光度法,如 GB/T 17136—1997^[9]、HJ 923—2017^[10];其他方法,如能量色散型 X 射线荧光光谱法、阳极溶出伏安法等。原子荧光光谱法因其性价比高、操作简便、准确度高等优点而被广泛使用^[11-25]。

《土壤质量总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》(GB/T 22105—2008)是测定土壤中总砷和总汞最常使用的国家标准,由于高原环境中大气压力、环境温度均不同程度降低,按照国标 GB/T 22105 在高原条件下测定砷和汞的结果常常偏低。针对上述问题,本文主要讨论了不同前处理对测定结果的影响,并在 GB/T 22105—2008 的基础上对前处理进行了优化,希望摸索出适合高原环境下测定土壤样品中的总砷和总汞的前处理方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

试剂为盐酸、硝酸、硫酸、重铬酸钾、硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血酸,均为优级纯;汞、砷标准溶液(浓度均为 100 μg/mL)。土壤样品:土壤标准物质 GBW07424 (GSS-10)、土壤标准物质 GBW07401a (GSS-1a)、土壤标准物质 GBW07402a (GSS-2a)。

1.2 仪器

主要仪器为 AFS-9700 型双道原子荧光光度计(北京海光),砷空心阴极灯,汞空心阴极灯,电子天平,水浴锅。

1.3 土壤样品前处理

样品前处理采用水浴消解,具体参照 GB/T 22105.1 的 5.1 和 GB/T 22105.2 的 5.1 部分。选择 5 种前处理方法消解土壤成分分析标准物质(GSS-10、GSS-1a、GSS-2a),分别设为 A 组、B 组、C 组、D 组和 E 组。

A 组:称取土壤样品于消解管中,加入(1+1)王水 10 mL 后摇匀,置于沸水浴中消解 2 h,中间摇动几次,取下冷却。总汞:立即加入 10 mL 保存液,用稀释液稀释至刻度,摇匀后静置 1 h,取上清液待测。总砷:比色管用超纯水定容后摇匀,静置至溶

液澄清,约 1 h。吸取一定量上清液于容量瓶中,依次加入 3 mL HCl、5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用超纯水定容后摇匀静置待测。

B 组:称取土壤样品于消解管中,加入(1+1)王水 10 mL 后摇匀静置过夜。次日于沸水浴中消解 2 h,中间摇动几次,取下冷却。总汞:立即加入 10 mL 保存液,用稀释液稀释至刻度,摇匀后静置 1 h,取上清液待测。总砷:比色管用超纯水定容后摇匀,静置至溶液澄清,约 1 h。吸取一定量上清液于容量瓶中,依次加入 3 mL HCl、5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用超纯水定容后摇匀静置待测。

C 组:称取土壤样品于消解管中,加入(1+1)王水 10 mL 后摇匀,置于沸水浴中消解 3 h,每隔 30 min 摇匀一次,取下冷却。总汞:立即加入 10 mL 保存液,用稀释液稀释至刻度,摇匀后静置 1 h,取上清液待测。总砷:比色管用超纯水定容后摇匀,静置至溶液澄清,约 1 h。吸取一定量上清液于容量瓶中,依次加入 3 mL HCl、5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用超纯水定容后摇匀静置待测。

D 组:称取土壤样品于消解管中,加入(1+1)王水 10 mL 后摇匀,置于沸水浴中消解 4 h,每隔 30 min 摇匀一次,取下冷却。总汞:立即加入 10 mL 保存液,用稀释液稀释至刻度,摇匀后静置 1 h,取上清液待测。总砷:比色管用超纯水定容后摇匀,静置至溶液澄清,约 1 h。吸取一定量上清液于容量瓶中,依次加入 3 mL HCl、5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用超纯水定容后摇匀静置待测。

E 组:称取土壤样品于消解管中,加入(1+1)王水 10 mL 后摇匀,置于沸水浴中消解 3 h,每隔 30 min 摇匀一次,取下冷却。立即加入 10 mL 保存液,用超纯水稀释至刻度,摇匀后静置 1 h,取上清液直接进行汞的测定。同一消解液吸取 5 mL 上清液于 50 mL 容量瓶中,加入 3 mL 盐酸,5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用超纯水定容后摇匀,静置 1 h 后进行砷的测定。

1.4 仪器工作参数和实验条件

仪器工作参数设置详见表 1,实验条件详见表 2。

表 1 仪器工作参数

元素	负高压/V	灯电流/mA	原子化器高度/mm	屏蔽器流量/mL·min ⁻¹	载气流量/mL·min ⁻¹	读数时间/s
砷(As)	240	30	10	1 000	400	20
汞(Hg)	270	80	8	800	300	19

表2 实验条件

实验地点	海拔/m	大气压强/hPa	实验室温度/℃	环境湿度/%	水浴锅沸水浴温度/℃
西藏拉萨	3 658	643	15	31.3	89.1

1.5 标准曲线的绘制及样品的测定

配制As含量分别为0、1、2、4、6、8、10、20 ng/mL的系列标准溶液以及Hg含量分别为0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8 ng/mL的系列标准溶液。

将砷、汞系列标准溶液、标准空白、样品空白以及样品溶液先后放入进样器内,在表1设置的工作参数下,按照仪器操作规程进行测定。如若测定值超出曲线范围,则需要稀释后再进行测定。

1.6 数据处理

所有数据采用Excel和SPSS软件进行统计分析。检测结果保留3位有效数字,As在重复条件下测定结果的相对偏差不得超过7%,Hg在重复条件下测定结果的相对偏差不得超过12%。

2 结果与讨论

2.1 总砷的测定结果

原子荧光光谱法测定土壤标准物质中总砷,标准曲线线性方程:If=223.981*C+3.564,相关系数 $r^2=0.999\ 9$;各组前处理方法后测定的总砷结果见表3。

表3 各组前处理方法测定总砷的结果(n=3)

样品名称	组号	测量均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD%	加标量/ng	回收率/%	参考值/(mg·kg ⁻¹)
GSS-10	A	7.59±0.46b	6	10	75	8.90±0.90
	B	8.01±0.20b	3	10	83	
	C	8.99±0.10a	1	10	99	
	D	9.30±0.30a	4	10	98	
	E	8.87±0.64a	7	10	87	
GSS-1a	A	25.30±1.25c	5	10	79	33.00±3.00
	B	28.90±1.10b	4	10	91	
	C	35.20±0.78a	2	10	103	
	D	34.80±1.40a	4	10	102	
	E	31.30±2.02b	6	10	86	
GSS-2a	A	15.50±1.01b	6	10	76	18.00±1.00
	B	17.20±0.26a	2	10	86	
	C	18.60±0.25a	1	10	95	
	D	17.90±0.40a	2	10	110	
	E	17.90±0.85a	5	10	78	

注:同列不同小写字母表示差异显著($p<0.05$)。表4同。

由于高原环境下气候条件特殊,通过设定不同前处理时间,讨论沸水浴时间对测定结果的影响。

A组是按照GB/T 22105.2进行前处理,土壤样品在沸水浴中消解2 h。但是经过测定后发现,A组的总砷结果低于标准物质参考值,消解效果并不理想。与A组相比,B组在A组的基础上静置过夜,消解后测定的总砷结果在标准物质参考值范围内。C组和D组比A组增加了沸水浴时间,结果表明,沸水浴3、4 h测定的总砷均在土壤成分分析标准物质中的总砷参考值范围内,以C组(沸水浴3 h)效果最佳,RSD和回收率也较好。

吴旻等^[26]按照GB/T 22105.2对GSS-8a进行前处理,土壤样品在沸水浴中消解2 h后采用原子荧光光谱法测定总砷,其结果在参考值(13.2±1.4)mg/kg范围内,RSD为2.3%。笔者实验室位于海拔3 658 m、大气压强为643 hPa的西藏拉萨,高原条件下水浴锅沸水温度最高达到89.1℃,而土壤中的砷存在形态较为复杂,高原条件下按照GB/T 22105消解2 h容易消解不完全,测定总砷的结果会偏低,RSD也会因样品消解程度不一样而受影响。此外,笔者也尝试减少称样量,虽然过少的样品易消解完全,但是结果RSD易偏高,重复性较差。

综合考虑时间成本,在高原条件下(海拔3 658 m,沸水浴温度89℃),称样量0.2 g左右,沸水浴时间达到3 h时才能将土壤中的砷消解完全。

2.2 总汞的测定结果

原子荧光光谱法测定土壤标准物质中总汞,标准曲线线性方程:If=5 837.987*C+6.387,相关系数 $r^2=1.000\ 0$ 。各组前处理方法后测定总汞的结果见表4。

表4 各组前处理方法测定总汞的结果(n=3)

样品名称	组号	测量均值/(mg·kg ⁻¹)	RS D%	加标量/ng	回收率/%	参考值/(mg·kg ⁻¹)
GSS-10	A	0.029 0±0.001b	5	0.4	76	0.033±0.004
	B	0.029 7±0.002b	3	0.4	81	
	C	0.035 7±0.002a	4	0.4	99	
	D	0.028 0±0.001b	4	0.4	77	
	E	0.030 0±0.001c	4	0.4	84	
GSS-1a	A	0.290±0.008c	3	0.4	84	0.31±0.03
	B	0.307±0.006b	2	0.4	94	
	C	0.333±0.006a	2	0.4	110	
	D	0.270±0.01c	4	0.4	79	
	E	0.293±0.012c	4	0.4	80	
GSS-2a	A	0.013 7±0.001b	8	0.4	86	0.017±0.004
	B	0.014 3±0.001b	4	0.4	96	
	C	0.020 0±0.001a	5	0.4	105	
	D	0.011 7±0.001c	10	0.4	77	
	E	0.013 7±0.001c	5	0.4	88	

A组按照GB/T 22105.1,土壤样品在沸水浴中消解2 h。消解后测定的总汞结果符合土壤成分分析标准物质中的总汞参考值范围。与A组相比,B组在A组的基础上静置过夜,C组在A组的基础上沸水浴3 h,消解后B组和C组测定的总汞结果比A组稍高,均在土壤成分分析标准物质中的总汞参考值范围内,但是RSD和回收率相对较好。如果沸水浴时间过长(≥4 h),总汞测定结果则低于土壤成分分析标准物质中的总汞参考值。

综上所述,与砷相比,土壤中的汞含量较低,高原条件下沸水浴温度(89℃)较低的情况下,按照GB/T 22105中消解2 h容易也能够消解完全,回收率80%~120%。如若样品静置过夜或者沸水浴3 h,则测定结果的重复性较好。

2.3 同时测定土壤中的总砷和总汞的前处理方法

2.3.1 测定结果

在确定了最佳消煮时间的基础上,本试验尝试用同一种前处理方法测定As和Hg。E组具体操作

为:0.2 g土壤样品加入10 mL(1+1)王水后摇匀,沸水浴3 h取下冷却,加入10 mL保存液后用水定容。取一定量上清液直接测定Hg;再取一定量上清液置于50 mL容量瓶中,加入3 mL盐酸和5 mL硫脲-抗坏血酸溶液后用水定容后摇匀,静置1 h后进行总As的检测。

As和Hg的检测结果如表2、表3所示,E组总砷和总汞的测定结果均在土壤成分分析标准物质参考值范围内,总砷的RSD≤7%,总汞的RSD≤12%,回收率也均在80%~120%范围内。

2.3.2 方法检出限

按照E组方法进行前处理后用AFS-9700型双道原子荧光光度计连续11次测定空白的荧光强度,计算空白结果的标准偏差。检出限的计算公式为:检出限= $t(n-1,0.99)$ ×标准偏差,得出As和Hg的检出限为0.026 5 ng/mL、0.015 8 ng/mL。以4倍检出限作为测定下限,得出As和Hg的测定下限为0.106 1 ng/mL、0.063 2 ng/mL。具体见表5。

表5 原子荧光法检出限的实验结果 ng/mL

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	检出限	测定下限
As	0.090 5	0.089 1	0.114 6	0.100 7	0.110 7	0.112 7	0.113 1	0.114 8	0.108 3	0.104 1	0.113 1	0.026 5	0.106 1
Hg	0.007 3	0.003 9	0.017 5	0.010 7	0.017 5	0.011 4	0.018 0	0.006 5	0.009 0	0.003 8	0.004 3	0.015 8	0.063 2

注:As标准曲线线性方程:If=112.28×C-13.885,相关系数 $r^2=0.999\ 5$;Hg标准曲线线性方程:If=5 838×C+6.387 3,相关系数 $r^2=0.999\ 9$ 。

2.3.3 方法的准确度

分别称取GSS-10、GSS-1a、GSS-2a,按照E组方法进行前处理后用AFS-9700型双道原子荧光光

度计进行测定,结果见表6,该方法测定的结果均在土壤成分分析物质参考值范围内,总砷的RSD为5%~7%,总汞的RSD为4%~5%。

表6 原子荧光法测定准确度的实验结果(n=3)

样品名称	As			Hg		
	测量均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD%	参考值/(mg·kg ⁻¹)	测量均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD%	参考值/(mg·kg ⁻¹)
GSS-10	8.87±0.64	7	8.9±0.9	0.030±0.001	4	0.033±0.004
GSS-1a	31.30±2.02	6	33.0±3.0	0.293±0.012	4	0.310±0.030
GSS-2a	17.90±0.85	5	18.0±1.0	0.014±0.001	5	0.017±0.004

2.3.4 方法的精密度

称取7份GSS-10按照E组方法进行前处理后用AFS-9700型双道原子荧光光度计进行测定,结

果见表7。连续7次测定总砷的RSD为4%,总汞的RSD为7%。

表7 原子荧光法测定精密度的实验结果(n=7)

元素	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD/%	参考值
砷	8.51	8.34	8.90	8.23	9.15	9.00	8.66	8.68	4	8.90±0.90
汞	0.331	0.310	0.345	0.297	0.364	0.313	0.311	0.324	7	0.033±0.004

注:表中除RSD外,其余项单位均为mg/kg。

3 结论

在高原条件下按照 GB/T 22105.2 测定土壤中总砷时,由于大气压力、环境温度均不同程度降低,沸水浴温度低于 100 ℃,样品需要泡酸静置过夜或者适当增加沸水浴时间。在海拔为 3 658 m,沸水浴温度为 89 ℃时,沸水浴时间以 3 h 最佳,该条件下回收率为 95%~103%,RSD 为 1%~2%。

在高原条件下按照 GB/T 22105.1 测定土壤中总汞时,在海拔为 3 600 m,沸水浴温度为 89 ℃条件下,沸水浴时间不宜过长,建议小于 4 h。

E 组测定总砷和总汞结果均在土壤成分分析标准物质参考值范围内,总砷的 RSD≤7%,总汞的 RSD≤12%,回收率也均在 80%~120% 范围内。使用此法测定土壤中总 As 和总 Hg 是可行的,该方法简单易行,经济节约,结果比较满意。

参考文献:

- [1] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [2] PIERZYNSKI G M, SCHWAB A P. Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal contaminated alluvial soil[J]. Journal of Environmental Quality, 1993, 22: 247-254.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 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.
- [4] 中华人民共和国农业部. 土壤检测: NY/T 1121—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [5] 中华人民共和国农业部. 农田土壤中汞的测定 催化热解-原子荧光法: NY/T 3788—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [6] 环境保护部. 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 680—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 土壤质量 总砷的测定: GB/T 17134—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [8] 湖南省质量技术监督局. 土壤中铜、锌、铅、镉、铬、汞、砷的测定 电感耦合等离子体-质谱法: DB43/T 1220—2016[S]. 长沙: 湖南省地方标准, 2016.
- [9] 国家环境保护局. 土壤质量 总汞的测定: GB/T 17136—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [10] 环境保护部. 土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法: HJ 923—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [11] 陈 双, 徐慧静, 郝玉杰, 等. 原子荧光光度计和电感耦合等离子体质谱仪对总砷测定的研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(15): 189-192.
- [12] 王 莉, 张晓红, 冯娅男. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中镉和总汞[J]. 化学分析计量, 2017, 26(3): 64-66.
- [13] 司敬沛, 刘以笏, 刘海涛. 稻米及其植株器官、环境土壤中总汞的快速测定[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 64-68.
- [14] 李亚丽, 唐 衫, 魏淑敏, 等. DMA-80 直接测汞仪测定肥料样品中总汞含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(30): 84-88.
- [15] 邹 强, 刘 芳, 龚世龙, 等. 土壤总砷测定前处理方法探讨[J]. 土壤通报, 2011, 42(6): 1341-1344.
- [16] 冯艳红, 王国庆, 应蓉蓉, 等. 土壤中总汞测定的预处理方法探讨[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(9): 87-91, 98.
- [17] 周 军, 王 惠, 冉新权, 等. 土壤中总汞测定方法的改进[J]. 环境保护, 1997(10): 18-19.
- [18] 丁立人, 丁立彤, 徐 凯. 土壤中总汞的测定方法的探索——盐酸硫脲抗坏血酸定容法[J]. 农业与技术, 2016, 36(7): 34-36, 84.
- [19] 于 莉, 陈 纯, 李 贝, 等. 总汞环境样品的前处理技术及分析方法研究进展[J]. 中国环境监测, 2014, 30(1): 129-137.
- [20] 沈凌志. 土壤中总汞测定的不确定度评定[J]. 农业环境与发展, 2012, 29(5): 79-82.
- [21] 郭 超. 土壤中重金属污染总汞的测定方法[J]. 化工管理, 2022(34): 53-55.
- [22] 薛海英. 原子荧光光度法土壤中总汞的测定[J]. 黑龙江环境通报, 2020, 33(1): 9-10, 13.
- [23] 王 刚, 陈 辉, 陈礼玲. 原子荧光法测定土壤中砷和汞的方法改良[J]. 广州化工, 2019, 47(23): 111-113.
- [24] 路新燕, 陈 纯, 高 勇, 等. 固体进样-冷原子吸收法直接测定土壤中总汞[J]. 中国环境监测, 2016, 32(3): 126-128.
- [25] 梁冬丽. 原子荧光光度法中湿法消解、微波消解前处理法测定土壤中总汞、总砷的比较[J]. 农业研究与应用, 2011(5): 24-27.
- [26] 吴 旸, 赵娇娇, 王 婷, 等. 土壤中砷含量测定方法的比对分析[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会论文集. 2022: 358-361.