



监测分析

# 双道氢化物发生原子荧光光谱法 同时测定土壤中的砷和汞

李艳

(农业部农业环境质量监督检验测试中心(西安), 陕西 西安 710003)

**摘要:** 为建立双道氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定土壤中砷、汞的方法,研究了线性范围、检出限、准确性、精密度及回收率等。在最佳条件下,砷、汞的检出限分别为  $0.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**关键词:** 双道氢化物发生;原子荧光光谱法;土壤;砷;汞  
**文章编号:** 1005-4944(2004)01-0041-02

砷和汞的分析测定有分光光度法、银盐法、原子吸收法、冷原子荧光法等,氢化物原子荧光光谱法是近年来发展起来的一种新的痕量元素分析方法。本试验将土壤样品经一次消解,用双道氢化物发生原子荧光光谱法同时测定土壤中砷和汞含量,具有操作简单、快速、准确、灵敏、重复性好的优点。

## 1 材料和方法

### 1.1 原理

在酸性条件下,以硼氢化钾为还原剂,使砷生成砷化氢、使二价汞还原成元素汞由载气(氬气)带入石英原子化器,在特制砷、汞空心阴极灯的照射下产生原子荧光,其荧光强度在一定浓度范围内与砷、汞含量成正比,与标准系列比较定量。

### 1.2 仪器

AFS-230a型双道原子荧光光度计(北京万拓仪器有限公司)。

### 1.3 试剂

实验室用水均为去离子水,用酸均为优级纯,其他试剂为分析纯。

砷标准储备液( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ):国家标准物质研究中心;

汞标准储备液( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ):国家标准物质研究中心;

硝酸-盐酸混合试剂,王水(1+1):取1份硝酸与3份盐酸混合,然后用去离子水稀释1倍;

还原剂(1.5%  $\text{KBH}_4$  + 0.5%  $\text{KOH}$ ):称取15.00 g  $\text{KBH}_4$ 溶于1000 mL 5.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$ 溶液中,临用现配;

载流(5%  $\text{HCl}$ ):量取50 mL 盐酸加水稀释至1000 mL;

5% 硫脲溶液:称取5.00 g 硫脲溶于100 mL 水中;

砷、汞标准使用溶液:以砷和汞的标准储备液逐级稀释到每毫升含  $1.0 \mu\text{g As}$ ,  $0.1 \mu\text{g Hg}$ ;

砷、汞混合标准系列溶液:分别吸取砷、汞标准使用液于50 mL 容量瓶中,体积如下:砷0.00, 0.25, 0.50, 1.50, 2.50, 3.50, 5.00 mL;汞0.00, 0.25, 0.50, 1.50, 2.50, 3.50, 5.00 mL加入5 mL 硫脲溶液,用5%  $\text{HCl}$  定容。相当于砷的浓度0.00, 5.00, 10.00, 30.00, 50.00, 70.00, 100.00  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;汞的浓度0.00, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 1.4 分析步骤

#### 1.4.1 样品处理

称取过100目的风干土样0.3000 g于50 mL 具塞比色管中,加少许水润湿样品,加(1+1)王水10 mL,加塞摇匀于95℃水浴中消解2 h,中间摇动4次,自然停止冷却用纯水稀释至刻度,摇匀后放置。吸取25 mL 消解试液于50 mL 比色管中,加5 mL 硫脲溶液,2.5 mL  $\text{HCl}$  用纯水定容至50 mL,摇匀放置30 min后测定。

#### 1.4.2 测定

仪器条件:PMT电压280 V, A道灯电流60 mA, B道灯电流25 mA, 原子化器温度200℃, 原子化器高度8 mm, 载气流量400  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 屏蔽气流量1000  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 读数时间10 s, 延迟时间1 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性范围

6次配制混合标准系列在砷为 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,汞为 $0 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,它们的线性相关系数均大于0.9990,表明本方法在较宽的浓度范围内均有很好的线性关系。

## 2.2 相对标准偏差和检出限

以 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 砷, $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞混合标准溶液连续进行11次测定的荧光值的标准偏差除以测量平均值,得砷、汞相对标准偏差分别为1.28%,0.98%,连续测定空白溶液15次,用3倍空白样品荧光值的相

对标准偏差除以标准曲线斜率即为本方法检出限,砷为 $0.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,汞为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以称样量0.3g,定容50mL计得到砷的最低检出量为 $0.018 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,汞的最低检出量为 $0.008 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 2.3 准确性和精密度

对土壤标准物质进行砷、汞同时测定,连续11次测定的平均值均在标准值范围内,所得结果见表1。

## 2.4 回收率

结果见表2。

表1 砷和汞分析结果( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

| 土壤编号  | 标准值            |                   | 测定平均值 |       | 相对标准偏差(%) |     |
|-------|----------------|-------------------|-------|-------|-----------|-----|
|       | As             | Hg                | As    | Hg    | As        | Hg  |
| Ess-3 | $15.9 \pm 1.7$ | $0.112 \pm 0.012$ | 14.5  | 0.107 | 6.2       | 8.2 |
| Gss-3 | $4.4 \pm 0.9$  | $0.060 \pm 0.006$ | 4.0   | 0.057 | 5.9       | 8.7 |
| Gss-8 | $12.7 \pm 1.8$ | $0.017 \pm 0.004$ | 11.6  | 0.018 | 6.7       | 9.1 |

表2 砷和汞在样品的回收率

| 元素 | RSD(%) | 本底值( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |     | 加标量( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |       | 测得值( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |      | 回收率(%) |
|----|--------|--|-----|--|-------|--|------|--------|
|    |        | 1  | 2   | 1  | 2     | 1  | 2    |        |
| As | 39.6   | 20                                       | 40  | 57.3                                     | 76.1  | 94.2                                     | 91.2 | 6.4    |
| Hg | 0.345  | 0.5                                      | 1.0 | 0.864                                    | 1.321 | 105.5                                    | 93.0 | 8.7    |

## 2.5 预还原剂的选择

比较了5%硫脲溶液和混合液(5%硫脲+5%抗坏血酸)作为预还原剂的区别。结果表明,硫脲加抗坏血酸可使砷、汞灵敏度略有提高,但只用硫脲即可满足实验要求,且抗坏血酸溶液不稳定,需用现配,为节省试剂,选择硫脲作为预还原剂。

## 3 小结

本文采用王水进行土壤前处理,用双道氢化物发生原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞,有两个优点:(1)一次消解样品数量多,恒温水浴消解各点温度均匀,保证了样品消解条件的一致,消解过程中控温自动进行,无需看管。(2)分解过程避免了污染样品,试剂用量少,空白值低,消解速度快,减少了对环境的污染和对人体的危害。可广泛应用于绿色食品、

无公害农产品基地和其他环境土壤样品的测定,方法准确、可靠。

## 参考文献:

- [1] 江志刚. 氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[J],分析测试室,1999.
- [2] 魏复盛. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.
- [3] 韩宏伟,等. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定保健品中砷、汞的研究[J],中国食品卫生杂志,2000,12(5).
- [4] GB/T17135-1997. 土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法[S].

作者简介:李 艳(1977—),女,助理工程师,主要从事农业环境监测工作。

收稿日期:2003-12-25

