

文章编号: 0254-5357(2009)02-0182-03

原子荧光光谱法测定土壤和水系沉积物国家标准物质中砷

郭敬华, 马 辉, 王水锋*

(北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

摘要: 用王水浸提法和硝酸-高氯酸-氢氟酸混合酸消解法处理样品, 原子荧光光度光谱法测定土壤和水系沉积物国家标准物质样品中的砷。方法检出限为 0.02 mg/kg。两种前处理方法砷的测定值与标准值相符, 均可以满足土壤和水系沉积物样品中砷含量的测定要求。单纯测定样品中砷含量时, 王水浸提法更好; 如果在测定砷时还要测定其他元素, 则可选用混合酸消解法。

关键词: 样品前处理; 原子荧光光谱法; 砷; 土壤; 水系沉积物

中图分类号: O657.31; O613.63; S151.93 **文献标识码:** B

Determination of Arsenic in National Standard Reference Soil and Stream Sediment Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry

GUO Jing-hua, MA Hui, WANG Shui-feng*

(Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Two sample preparation procedures (Aqua regia and $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ mixture acid) were used to dissolve the National Standard Reference soil and stream sediment samples and arsenic in the sample solution was then determined by atomic fluorescence spectrometry (AFS). The detection limit of the method for As was 0.02 mg/kg. The analytical results from both sample preparation procedures were in agreement with certified values, showing that these sample preparation methods can satisfy the requirements of arsenic determination in soil and stream sediment samples and aqua regia dissolution procedure was better than the other one when only arsenic is determined. For multi-element analysis (including As), $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ mixture acid procedure is recommended.

Key words: sample preparation; atomic fluorescence spectrometry; arsenic; soil; stream sediment

土壤作为环境污染物的主要受体和农业生产的主要载体, 其污染状况不仅反映某地区环境污染状况, 更与人们的生活息息相关。含 As “三废” 进入土壤及水体环境中, 使环境中 As 含量不断增加, 含 As 农药以及化肥的使用也使土壤含 As 量不断累积。我国颁布的《土壤环境质量标准》^[1] 中规定适于农业生产的土壤中重金属 As 含量必须小于 40 mg/kg。进入水体环境中的重金属污染物通常沉积于水系沉积物中并通过食物链最终影响人类生存环境。对土壤、水以及水系沉积物中 As 含量的监测成为环境监测的重点。原子荧光光谱法 (AFS) 具有谱线简单、基体干扰小、检出限低、运行成本低等优点, 已经成为当前检测环境样品中 As 含量的常规方法。AFS 法测定土壤样品中 As 的样品前处理方法各有不同, 如 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 混合酸消解法^[2]、王水浸提法^[3-7]、悬浮液进样法^[8]、微波辅助提取法^[9-11]。

王水 (王水与水体积比为 1:1) 浸提法是目前较为常用的样品前处理方法, 农业部颁布的标准^[12] 也使用此方法。微波辅助提取法由于每次处理的样品量有限, 不适于大批量样品的分析。本文用王水浸提法和 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 混合酸消解法处理样品, AFS 法测定土壤和水系沉积物国家标准物质样品中的 As, 比较了两种样品处理方法的优缺点。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-930 顺序注射双道原子荧光光度计 (北京吉天仪器有限公司), 砷编码空心阴极灯。仪器工作条件为: 灯电流 80 mA, 负高压 285 V, 载气流量 200 mL/min, 屏蔽气流量 600 mL/min, 载流为 1.2 mol/L HCl; 还原剂为 7 g/L NaBH_4 溶液。

收稿日期: 2008-06-17; 修订日期: 2008-08-05

基金项目: 国家重大自然科学基金——“亚洲沙尘对中国近海初级生产力的影响及其气候效应”项目资助 (40490260)

作者简介: 郭敬华 (1977-), 女, 辽宁沈阳市人, 讲师, 分析化学。E-mail: gjh@bnu.edu.cn。

通讯作者: 王水锋 (1978-), 女, 山东烟台市人, 工程师, 分析化学。E-mail: wsf@bnu.edu.cn。

1.2 主要试剂和样品

砷标准储备液(1000 mg/L, 国家标准物质研究中心)。
砷标准溶液的制备:取 100 μg/L 砷标准溶液(由砷标准储备溶液稀释获得)10 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL HCl、10 mL 100 g/L 抗坏血酸溶液、10 mL 100 g/L 硫脲溶液,用水稀释至刻度,摇匀,过夜,备用。
100 g/L 抗坏血酸溶液(分析纯),100 g/L 硫脲溶液(分析纯,用时现配)。
7 g/L NaBH₄溶液:称取 7.0 g NaBH₄(分析纯)溶于 1 L 的 5 g/L NaOH 溶液(分析纯)中,用时现配。
HNO₃、HCl、HClO₄、HF 均为优级纯。所有用水均为二次去离子水。
样品:土壤国家标准物质 GBW 07401、GBW 07402、GBW 07407 和水系沉积物国家标准物质 GBW 07307、GBW 07309(国家标准物质研究中心)。

1.3 样品处理

1.3.1 王水浸提法

称取 0.1 g 样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL φ=50%(体积分数,下同)的王水,水浴加热 1.5 h(每 30 min 振荡一次),自然冷却后加入 2.5 mL HCl,定容至 25 mL,静置过夜。取上清液 1 mL,加入 1 mL HCl、1 mL 100 g/L 抗坏血酸溶液、1 mL 100 g/L 硫脲溶液,用水稀释至 10 mL,2 h 后待测。同时做样品空白试验。

1.3.2 混合酸消解法

称取 0.1 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 3 mL HNO₃、1 mL HClO₄、1 mL HF,置于不锈钢外套中,在 160℃ 烘箱中加热 4 h,取出后于电热板上加热赶酸。酸赶尽后自然冷却,加入 2.5 mL HCl,定容至 25 mL。取此溶液 1 mL,加入 1 mL HCl、1 mL 100 g/L 抗坏血酸溶液、1 mL 100 g/L 硫脲溶液,用水定容至 10 mL,2 h 后待测。同时做样品空白试验。

1.4 测定

仪器设定好工作条件后预热 20 min 左右,待仪器稳定后开始测量。首先测定标准空白,当标准空白荧光强度值稳定后绘制工作曲线,进而测定样品溶液。

2 结果与讨论

2.1 两种样品处理方法的比较

王水浸提法不完全破坏样品,溶液中 Ca、Mg、Fe、Al 等干扰元素含量较低,同时王水中 As 空白很低,更有利于对 As 元素的检测。本处理方法的准确度及精密度都优于混合酸消解法。同时其实验条件简单,不需要特殊的仪器设备,是测定土壤及水系沉积物样品中 As 含量的理想处理方法。杨定清等^[6]在研究王水浸提法测定土壤中 As 含量时指出“王水(1+1)浸提对 GBW 07407 不适用,不能作为土壤中全 As 测定的理想方法。其原因与土壤结构有关。对结构致密的土壤用稀王水浸提不能完全将 As 溶出,需要使用浓王水对样品进行处理”;但是他们对样品的浸提时间较短(2 h)。赵振平等^[5]指出“用王水消解土壤应注意将王水加入土壤样品后,必须冷却一夜,再到水浴锅加热,否则结果偏低”。在实际样品测定过程中,还需要对样品消解时间以及所使用王水浓度进行条件试验,以保证样品中的 As 全部被提取出来。

混合酸消解法将样品完全消解,确保了样品中 As 的完全提取,其消解液还可以用于测定其他元素含量,可以满足多元素同时测定的需要。在使用混合酸消解法时要注意:① HF 试剂中常常会引入 As 污染,要注意同时做空白试验,选择 As 含量更低的 HF;② 控制蒸酸温度以避免样品处理过程中 As 的损失;③ 在样品处理过程中赶酸要完全,以免残留的 HF 对仪器造成损害。

2.2 工作曲线

取 10 μg/L 砷标准溶液,使用仪器自动稀释功能,分别配制 1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、8.0 μg/L、10 μg/L 的砷标准溶液绘制工作曲线。As 浓度在 0~10 μg/L 的线性方程为 $I = 458.43\rho - 34.44$ (式中, I 为荧光强度; ρ 为溶液中 As 的浓度,单位 μg/L),相关系数为 0.9995。

2.3 检出限

连续测定空白溶液 11 次,以 3 倍标准偏差计算得仪器检出限为 0.008 μg/L。以本法中称样量 0.1 g,定容至 25 mL 并稀释 10 倍测定,计算得方法检出限为 0.02 mg/kg。在实际测定中,可以适当提高称样量和降低稀释倍数来降低方法检出限,以满足测定要求。

2.4 共存离子的干扰

采用完全消解方法对样品进行预处理,样品中含有大量的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 等离子。崔海容等^[13]的研究表明,溶液中 P、Ca、Mg、Pb、Sn、Se 等共存元素对 As 的测定均有不同程度的干扰,Fe 和 Sr 则不干扰 As 的测定。加入硫脲与抗坏血酸的混合液即可掩蔽干扰离子,取得较好的测量效果。本实验也表明在加入硫脲和抗坏血酸掩蔽剂后分析结果令人满意。

2.5 准确度和精密度

对土壤标准物质 GBW 07401、GBW 07402、GBW 07407 和水系沉积物标准物质 GBW 07307、GBW 07309 按照 1.3 节方法处理、测定。表 1 结果表明,王水浸提和混合酸消解两种处理方法的测定值与标准值符合较好,具有较高的准确度。由于混合酸消解法需要加热蒸酸,比较难以控制,致使测定的精密度较差,相对标准偏差(RSD)为 5%~10%;而王水浸提法处理过程相对简单,测定的精密度较好,RSD 小于 5%。

表 1 准确度和精密度试验
Table 1 Accuracy and precision tests of the method

标准物质 及编号	处理方法	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/%
		标准值	测定值 ^①	
土壤 GBW 07401	王水浸提法	33.5±5.2	31.2	3.0
	混合酸消解法		33.9	5.2
土壤 GBW 07402	王水浸提法	13.7±1.8	12.4	3.1
	混合酸消解法		14.5	7.8
土壤 GBW 07407	王水浸提法	4.8±1.9	3.0	2.8
	混合酸消解法		5.5	10.0
水系沉积物 GBW 07307	王水浸提法	84±9	84.0	4.0
	混合酸消解法		87.4	5.5
水系沉积物 GBW 07309	王水浸提法	8.4±1.4	7.5	3.0
	混合酸消解法		9.5	8.8

① 测定值为 6 次测定的平均值。

3 实际样品测定

使用王水浸提法和 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{HF}$ 混合酸消解法处理样品,分别测定土壤样品和水系沉积物样品中 As 的含量,结果见表 2。可见两种方法对样品中 As 的检测都适用。

表 2 实际样品中 As 的测定

Table 2 Analytical results of As in practical environmental samples

样品	$w(\text{As})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	王水浸提法	混合酸消解法
黄河入海口土壤 A	16.9	17.9
黄河入海口土壤 B	23.7	22.0
湖泊底泥	46.6	44.5
污水处理厂底泥	36.4	33.3

4 结语

使用王水浸提法和 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{HF}$ 混合酸消解法处理样品,均可以满足土壤和水系沉积物样品中砷含量的测定要求。王水浸提法不完全破坏样品,溶液干扰元素含量较低,更有利于对砷元素的检测;同时其实验条件简单,不需要特殊的仪器设备,是测定土壤和水系沉积物样品中砷含量的理想处理方法。混合酸消解法将样品完全消解,处理过程相对复杂;但其可以满足多种元素同时测定的需要。单纯测定样品中砷含量时,用王水浸提法更好;如果在测定砷时还要测定其他元素,则可以选用混合酸消解法。

5 参考文献

- [1] GB 15618—1995, 土壤环境质量标准[S].
- [2] 钱影虹, 赵抒颖. 氢化物发生原子荧光法测定土壤中的砷[J]. 河北农业科学, 2008, 12(5): 153—154.
- [3] 赵立红, 刘亚丽. 水浴浸提—氢化物发生—原子荧光光谱法检测土壤中痕量砷和汞[J]. 光谱实验室, 2007, 24(6): 1090—1094.
- [4] 殷秋妙, 赵沛华, 杜应琼, 张冲. 水浴消解—氢化物发生—原子荧光法测定土壤中总砷[J]. 广东农业科学, 2007(1): 74—76.
- [5] 赵振平, 张怀成, 冷家峰, 邓保军. 王水消解蒸气发生—原子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞[J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 44—46.
- [6] 杨定清, 谢永红, 黄惠兰, 王棚. 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, 20(6): 1419—1421.
- [7] 郑秀琴, 詹晓珠, 洪曾纯. 王水体系消解—原子荧光法同时测定土壤中砷和汞的研究[J]. 农业环境与发展, 2006(6): 70—72.
- [8] 温晓华, 邵超英, 张琢, 何中发. 悬浮液进样—氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷锑[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 460—464.
- [9] 马名扬, 张丽佳, 张朝阳, 毕鸿亮, 李幼菊, 卢普相. 微波辅助提取—氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中无机砷[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 372—376.
- [10] 刘佳宁, 王利佳. 微波消解—原子荧光光谱法测定土壤中砷的分析方法[J]. 黑龙江环境通报, 2007, 31(3): 50—51.
- [11] 王素燕, 陈学泽, 陈韵, 曾雪峰. 微波消解—原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷和汞[J]. 光谱实验室, 2007, 24(3): 406—409.
- [12] NY/T 1121.11—2006, 土壤检测第 11 部分: 土壤总砷的测定[S].
- [13] 崔海容, 陈建华. 氢化物发生—原子荧光法测定磷矿石中砷和汞[J]. 光谱实验室, 2000, 17(6): 694—696.

中文核心期刊
CODEN: YACEEK

《岩矿测试》

ISSN 0254—5357
CN 11—2131/TD

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《岩矿测试》是中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的分析测试技术科技期刊。国际标准刊号: ISSN 0254—5357; 国际刊名代码 CODEN: YACEEK; 国内统一刊号: CN 11—2131/TD。

《岩矿测试》的宗旨是突出服务于地球科学和地质找矿事业以及促进岩矿测试技术的发展; 根据国家地质工作的重点由单一资源向资源环境并重的转变, 《岩矿测试》的内容有所拓宽, 主要报道国内与分析科学、资源环境、地球科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果、动态、评述及相关实践经验。

《岩矿测试》1982 年创刊, 国内外公开发行。近年来刊物地位不断提高, 是全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊、中国科技论文统计用期刊, 被美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、英国《分析文摘》、俄罗斯《文摘杂志》等数据库收录。曾先后被评为国家、原地矿部、北京市、中国科协的优秀科技刊物。适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学、环境资源、地球科学等相关专业的师生阅读。

《岩矿测试》为双月刊, 大 16 开版本, 80 页/期, 逢双月出版; 国内邮发代号 2—313; 国际书店发行代号 BM4089; 广告经营许可证: 京西工商广字第 0227 号; 定价 10.00 元/本, 全年 60.00 元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》网站: <http://www.ykcs.ac.cn>。

《岩矿测试》编辑部地址: 北京西城区百万庄大街 26 号(邮政编码 100037) 国家地质实验测试中心

电话: 010—68999562; 68999563 传真: 010—68999563

E-mail: ykcs_zazhi@163.com; ykcs_zazhi@sina.com