

水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋

林海兰^{1,2}, 朱日龙^{1*}, 于磊², 成永霞³, 朱瑞瑞², 刘沛², 任战红³

1. 湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082
2. 湖南省生态环境监测中心, 国家环境保护重金属污染监测重点实验室, 湖南长沙 410019
3. 济源市环境监测站, 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室, 河南济源 454650

摘要 建立了王水水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋。将试样置于50 mL具塞玻璃比色管中,加入10 mL王水(1+1),于沸水浴中消解2 h,取出冷却后,超纯水定容,摇匀后取上清液待测。相比于微波消解的昂贵设备和低安全(高温高压)性,水浴消解法具有设备简单、易操作、重复性高等优点;同时由于实际样品中汞、硒和铋的含量都比较低,水浴消解后的试样能直接上机测定,可以大大地简化操作过程。重点研究了硼氢化钾浓度对检测灵敏度的影响,结果表明,相同仪器条件下,对于砷、硒、锑和铋元素,高的硼氢化钾浓度能在一定程度上提高其荧光强度;而对于汞而言,低的硼氢化钾浓度反而能增加其荧光强度,当采用0.1%硼氢化钾作为还原剂时,汞可以获得较好的检测灵敏度。通过比较不同还原剂对测定结果的影响,验证了该方法测定样品中硒的可靠性,数据表明,该方法消解所用的盐酸量足够将Se(VI)还原成Se(IV),不仅不需要额外添加盐酸或硫脲,向样品中添加硫脲反而会使测定结果偏低很多。仪器最佳条件下,采用王水水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤或沉积物中砷、汞、硒、锑和铋的方法检出限分别为0.008, 0.002, 0.002, 0.005和0.003 mg·kg⁻¹(取样量为0.5000 g,定容体积为50 mL),测定下限分别为0.032, 0.008, 0.008, 0.020和0.012 mg·kg⁻¹。该方法用于测定土壤/沉积物标准样品中砷、汞、硒、锑和铋的相对误差范围分别为-3.3%~4.5%, -3.9%~15%, -20%~-7.8%, -13%~3.4%和2.2%~7.0%;该方法用于测定实际样品,相对标准偏差范围为1.3%~11%。采用水浴消解原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋,具有操作简便、无需转移容器、普适性强、检出限低、精密度和准确度好等优点,分析结果满足环境监测要求。

关键词 水浴消解;原子荧光光谱法;土壤和沉积物;砷汞硒锑铋

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1528-06

引言

砷、汞、硒、锑和铋在一定程度上对环境和人体健康产生不同程度的影响。目前,测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋常用的方法有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)以及测汞仪等^[1-4]。原子荧光光谱法用于测定砷、汞、硒、锑和铋不仅具有高灵敏度,该仪器对进样溶液中酸体系的要求也比较低(酸含量可以高达10%~20%),也就意味着样品消解后不用进行赶酸处理,具有操作简单、节省时

间、降低劳力等优势,备受研究学者的青睐。

原子荧光光谱法用于测定土壤/沉积物中砷、汞、硒、锑和铋常用的前处理方法有微波消解和水浴消解^[3,5]。微波技术是先进技术,设备比较昂贵且存在安全隐患,普适性不强;水浴消解法因具有所用设备简单且价格便宜、操作过程简便、无需转移容器(降低污染)、普适性更强等优点而使用最多。目前采用原子荧光光谱法测定经水浴消解后的土壤/沉积物中砷、汞、硒和铋,一般都需要在消解液中加入一定量的盐酸或硫脲溶液再上机检测^[6-8],而本方法涉及的5个元素采用同一消解体系,样品消解完后,除砷和锑的测定需要用硫脲预还原外,汞、硒和铋元素不用再加其他盐酸或硫脲进

收稿日期:2019-04-11,修订日期:2019-07-29

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(2014YQ06077307),河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室重点开放课题(2017206)和中央高校基本科研业务费(531118010314)资助

作者简介:林海兰,女,1985年生,湖南省生态环境监测中心高级工程师 e-mail: haierhailan@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zrliden@hnu.edu.cn

行预还原,若其浓度在标准曲线范围内均可取消液直接上机测试,简化了进样过程。本文采用王水水浴溶解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋,方法操作简便、无需转移容器、普及性强,检出限低,用于土壤和沉积物有证标准物质和实际样品的测试,获得较好的准确度和精密度。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: AFS-9130 双通道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); 恒温水浴锅; ETHOS1 微波消解仪(美国麦斯顿); JRY-X350-24 电热板(金蓉园); 50 mL 具塞玻璃比色管。

表 1 仪器测试条件

Table 1 The test conditions of instrument

元素	灯电流 /mA	负高压 /V	原子化温度	载气流量 / $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	屏蔽气流量 / $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	波长 /nm
砷	60	270	200	400	800	193.7
汞	30	270	200	550	800	253.7
硒	100	270	200	400	800	196.0
锑	80	270	200	400	800	217.6
铋	60	270	200	400	800	306.8

仪器条件优化原则: $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷、硒、锑和铋标准溶液或 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞标准溶液,能产生 100 左右荧光强度为宜;测定较低浓度的砷、汞、硒、锑和铋,应适当调高负高压或灯电流,以提高仪器灵敏度,并采用低浓度标准曲线测量。

1.3 样品处理

准确称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 100 目风干样品于 50 mL 玻璃比色管中,加入 10 mL 王水(1+1),加塞于水浴锅中煮沸 2 h,期间摇动 3~4 次。取下冷却,用超纯水定容至刻度线,摇匀静置,取上清液待测。同时制备全程序空白(不称取样品,按照与试样制备相同的步骤和试剂,制备全程序试剂空白)。样品消解后应尽快测定。

1.4 试样测定

(1) 汞、铋、硒: 取王水(1+1)水浴溶解后的上清液直接上机测定,如果超出曲线则取适量上清液,用 20% 王水(1+1)稀释后按照与绘制标准曲线相同仪器分析条件测定。

(2) 砷、锑: 移取一定量(如 5.0 mL)水浴溶解后的上清液置于 10.0 mL 塑料刻度管中,加入 1 mL 盐酸、1 mL 硫脲溶液,用超纯水定容至刻度线,混匀。室温放置 30 min,当室温低于 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,应置于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中保温 20 min。然后按照与绘制标准曲线相同仪器分析条件测定。

2 结果与讨论

2.1 载流及还原剂的选择

在相同仪器条件下,生成氢化物的反应中,酸度及还原

剂: 砷、汞、硒、锑和铋标准溶液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)来自环境保护部标准样品所,使用前稀释至 $100.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷、汞、硒、锑和铋标准使用液,介质为 3% 盐酸;硝酸、盐酸、氢氧化钾、硼氢化钾等选用优级纯;硫脲溶液(10% 硫脲—5% 抗坏血酸溶液);硼氢化钾溶液 A(1% 硼氢化钾—0.5% 氢氧化钾);硼氢化钾溶液 B(0.1% 硼氢化钾—0.05% 氢氧化钾);超纯水;高纯氩气(纯度大于 99.99%);土壤和沉积物有证标准样品(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

1.2 仪器工作条件

原子荧光光度计开机预热,按照仪器使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数,推荐参考条件见表 1。

剂的浓度与荧光强度有一定的关系。一般来说,采用 5% HCl 作为反应酸度即能满足各元素的测定。还原剂则多采用硼氢化钾,实验表明,当硼氢化钾浓度为 1%,氢氧化钾浓度为 0.5% 时,可以同时满足砷、汞、硒、锑和铋的测定。而对于汞元素分析,还可适当降低硼氢化钾浓度以提高仪器灵敏度。图 1 为不同浓度的硼氢化钾溶液作为还原剂,相同仪器条件下,标准空白(曲线 a)产生的荧光强度和 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞标准溶液(曲线 b)产生的绝对荧光强度(减标准空白后的荧光强度)。从图 1 可以看出,随着硼氢化钾浓度的增加,汞标准空白的荧光强度基本没有变化;而 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞溶液的绝对荧光强度则随硼氢化钾的浓度的减小而增大。当

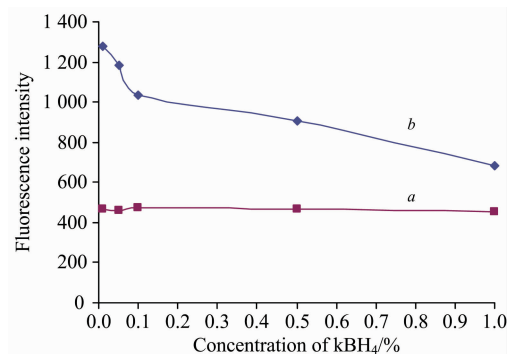


图 1 不同硼氢化钾浓度测定汞的影响

a: 汞标准空白; b: $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞溶液

Fig. 1 Effect of different concentrations of KBH_4 on determination of mercury

a: Mercury standard blank; b: $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Mercury solution

硼氢化钾浓度为 0.1% 时, $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞溶液能产生 1 000 以上的绝对荧光强度, 考虑到降低硼氢化钾浓度, 汞出峰时间晚且易拖尾, 因此实验过程选择 0.1% 硼氢化钾浓度作为测定汞的还原剂。

2.2 标准曲线的绘制

因为原子荧光仪允许试样中酸含量高达 10%~20%, 标准曲线的配制所用酸种类及含量应尽可能与样品中酸介质保持一致, 而且配制标准曲线所用试剂尽可能与样品前处理所

用试剂取自同一瓶, 这样可以消除不同试剂中杂质的微量差异引起的结果偏差。各元素标准系列所用酸介质、预还原剂、曲线线性方程及相关系数见表 2。

2.3 消解方式的影响

采用微波消解和水浴消解两种前处理方法分别处理土壤和沉积物标准样品中砷、汞、硒、锑和铋(平行 6 次), 然后采用原子荧光光谱法进行测定, 结果见表 3。

表 2 标准曲线绘制

Table 2 Drawing of the calibration curve

	校准曲线点(单位: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)						酸介质	预还原剂	线性方程	相关系数 r
	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0				
砷	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	10% HCl	10% 硫脲溶液	$y=105.9x+54.8$	0.999 6
汞	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	20% 王水(1+1)	/	$y=928.6x+22.2$	0.999 7
硒	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20% 王水(1+1)	/	$y=181.1x+52.4$	0.999 9
铋	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20% 王水(1+1)	/	$y=192.2x+80.7$	0.999 8
锑	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	10% HCl	10% 硫脲溶液	$y=288.6x-97.3$	0.999 5

注: 砷、锑和汞的标准系列现配现用, 硒、铋的标准系列可以放置一个月。

表 3 两种消解方式的准确度比较($n=6$)

Table 3 Comparison of the accuracy and precision of two digestion systems ($n=6$)

	GSS-13		GSS-16		GSD-8a		GSD-5a	
	相对误差/%	RSD/%	相对误差/%	RSD/%	相对误差/%	RSD/%	相对误差/%	RSD/%
水浴-As	3.1	1.8	-3.3	1.8	-1.0	2.3	4.5	5.7
微波-As	5.6	1.8	-1.3	3.4	2.3	5.1	-0.7	2.2
水浴-Hg	-1.5	6.9	15	7.7	-3.9	7.0	2.5	5.5
微波-Hg	22	13	33	3.1	-11	11	31	4.1
水浴-Se	-20	1.6	-20	1.0	-13	5.5	-7.8	2.0
微波-Se	-11	2.2	-12	4.1	-18	2.2	-1.8	2.3
水浴-Sb	-6.1	7.0	3.4	6.1	-13	6.5	-2.7	10
微波-Sb	18	25	-29	9.8	-10	21	2.2	9.5
水浴-Bi	2.2	5.5	7.0	0.8	4.3	6.2	3.9	4.0
微波-Bi	8.3	1.7	17	1.5	7.5	3.8	12	13

从表 3 可以看出, 采用原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋, 水浴消解法和微波消解法都能获得较好的精密度和准确度, 大部分样品的相对误差和相对标准偏差都在 10% 以内; 相对于微波消解法, 水浴消解法的重复性和准确度更好, 且具有样品消解操作简单, 避免了溶液转移、定容带来的损失等优点。

2.4 预还原剂对测定土壤和沉积物中硒的影响

水浴/原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中 Se 容易存在结果偏低的情况。查文献[9]获悉, Se(VI) 完全不与硼氢化钾反应, 故测总 Se 时应将消解好的样品用 10%~20% 盐酸或硫脲-抗坏血酸进行预还原, 即将 Se(VI) 还原成 Se(IV)。各方案设计如表 4 所示, 测定结果见表 5。

表 4 不同方案情况介绍

Table 4 Presentations of the different procedures

方案	消解体系	消解后处理	上机方式
①	王水(1+1)	直接用超纯水定容	取上清液直接测定
②	王水(1+1)	加入 10%(V/V) 浓盐酸 再用超纯水定容	取上清液直接测定
③	王水(1+1)	直接用超纯水定容	取上清液加入 1 mL 10% 硫脲-2.5% 抗坏血酸溶液, 定容至 10 mL 后测定
④	王水(1+1)	直接用超纯水定容	取上清液加入 1 mL 浓盐酸, 定容至 10 mL 后测定
⑤	王水	直接用超纯水定容	取上清液直接测定

从表 5 可以看出, 与本方法(方案①)相比, 在消解液中加盐酸(方案②和方案④)或者直接用王水消解(方案⑤)等处理方案, 其测定结果都无任何改善, 这说明本方法消解用的盐酸量应该足够将 Se(VI)还原成 Se(IV); 而在消解液中直接加硫脲-抗坏血酸溶液(方案③), 三种样品中 Se 的测定结

果都偏低很多, 这说明在消解液中加入硫脲-抗坏血酸不利于硒的测定, 这可能是因为硫脲具有一定的还原性, 能将反应过程中生成的中间产物还原成硒单质, 而影响硒化氢的生成, 导致测定结果偏低。因此本文采用的水浴方法是处理土壤和沉积物中硒最简单的一种方式。

表 5 不同方案测定土壤和沉积物中硒的影响($n=6$)(单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 5 Effects of different programmes to detect selenium in soil and sediments ($n=6$) (unit: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

	方案①			方案②			方案③			方案④			方案⑤		
	平均值	相对误差/%	RSD/%	平均值	相对误差/%	RSD/%	平均值	相对误差/%	RSD/%	平均值	相对误差/%	RSD/%	平均值	相对误差/%	RSD/%
GSD-8a	0.104	-26	3.5	/	/	/	0.042	-70	3.0	0.086	-38	4.2	0.105	-25	1.0
GSD-5a	0.340	-8	1.6	0.340	-8.2	0.8	/	/	/	0.323	-13	0.9	0.351	-5.2	0.8
GSS-13	0.128	-20	3.4	/	/	/	0.045	-72	16.6	0.114	-29	2.1	0.130	-19	1.3
GSS-16	0.415	-19	1.5	/	/	/	0.108	-79	19.5	0.392	-23	1.2	0.422	-17	1.2

2.5 比色管不同处理方式对汞残留的影响

众所周知, 由于汞元素容易产生记忆效应, 低浓度汞很难测量准确, 其中消解汞所用容器清洗方法不正确是常见的原因。为此比较了容器不同处理方式的区别: 取日常方法处理干净的比色管(消解土壤/沉积物的比色管用洗洁精清洗干净后, 放入 10% HNO_3 中浸泡 24 h, 取出用自来水冲洗, 再

用超纯水润洗, 晾干后备用)18 根, 依次进行以下处理: ①加入 10 mL 王水(1+1)荡洗, 倒入 50 mL 塑料刻度管中, 定容待测; ②加入 10 mL 王水(1+1)加热煮沸 2 h 后冷却, 超纯水定容, 转移至 50 mL 塑料刻度管中待测; ③经②处理后的比色管, 依次用自来水和超纯水清洗后, 加入 10 mL 王水(1+1)加热煮沸 2 h 后冷却, 定容后待测。测定结果见表 6。

表 6 不同处理方式比色管中汞的残留情况(单位: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 6 The mercury residues by different treatments the color tubes(unit: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

	管 1	管 2	管 3	管 4	管 5	管 6	管 7	管 8	管 9
①	0.022	0.019	0.022	0.028	0.017	0.032	0.039	0.021	0.047
②	0.036	0.018	0.080	0.040	0.162	0.113	0.060	0.123	0.141
③	0	0	0	0.003	0	0.004	0	0	0.009
	管 10	管 11	管 12	管 13	管 14	管 15	管 16	管 17	管 18
①	0.019	0.054	0.014	0.015	0.009	0.071	0.014	0.011	0.016
②	0.031	0.058	0.035	0.054	0.030	0.086	0.061	0.011	0.006
③	0	0	0.003	0	0.009	0	0.001	0	0

从表 6 可以看出, 比色管经方法①处理后都含有或高或低的汞含量, 这表明常用的酸浸泡方法并不能完全消除汞的残留问题; 比色管经方法②处理后, 比色管中残留的汞含量更高, 这表明经酸浸泡处理过的比色管, 再经王水的煮沸后, 残留的汞更易析出, 这也就不难解释采用水浴消解土壤/沉积物中汞易出现全程序空白过高的原因; 比色管经方法③处理后, 比色管中汞的残留量基本没有, 最大残留量为 $0.009 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 也低于该方法检出限(见 2.6 部分), 这表明比色管经王水煮沸处理更容易消除汞的残留。后续工作中, 经水浴消解后的比色管直接用王水煮沸处理未出现汞全程序空白高的情况。

2.6 检出限及测定下限

按照样品分析步骤和仪器测定条件对全程序空白样品加标后进行测定(平行 7 次)。根据 7 次测定结果的标准偏差 S 的 3.14 倍计算方法检出限, 并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。实验表明, 当取样量为 0.5000 g , 定容体积为 50 mL , 王水水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中

砷、汞、硒、锑和铋的方法检出限分别为 $0.008, 0.002, 0.002, 0.005$ 和 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 测定下限分别为 $0.032, 0.008, 0.008, 0.020$ 和 $0.012 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本方法中各元素(除汞外)的方法检出限均低于现有环境保护标准《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)》^[10], 汞的方法检出限与标准 HJ 680—2013 相同。

2.7 准确度

采用水浴消解-原子荧光光谱法, 测定土壤和沉积物有证标准样品(GSS-13, GSS-16, GSD-8a 和 GSD-5a)中砷、汞、硒、锑和铋, 平行测定 6 次($n=6$), 根据所得的测定结果计算方法的准确度, 结果见表 7。

从表 7 可以看出, 采用水浴王水消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋的相对误差范围分别为 $-3.3\% \sim 4.5\%$, $-3.9\% \sim 15\%$, $-20\% \sim -7.8\%$, $-13\% \sim 3.4\%$ 和 $2.2\% \sim 7.0\%$, 具有较好的准确度。

表 7 土壤和沉积物中各元素的准确度测试数据 ($n=6$) (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 7 Precision results of elements in five standard certified samples ($n=6$) (unit: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素		GSS-13	GSS-16	GSD-8a	GSD-5a
As	平均值	10.9	17.4	7.22	77.4
	标准值范围	10.6 ± 0.8	18 ± 2	7.3 ± 0.5	74 ± 4
	相对误差/%	3.1	-3.3	-1.0	4.5
Hg	平均值	0.051	0.531	0.023	0.297
	标准值范围	0.052 ± 0.006	0.46 ± 0.05	0.024 ± 0.005	0.29 ± 0.03
	相对误差/%	-1.5	15	-3.9	2.5
Se	平均值	0.128	0.407	0.122	0.341
	标准值范围	0.16 ± 0.02	0.51 ± 0.05	0.14 ± 0.02	0.37 ± 0.04
	相对误差/%	-20	-20	-13	-7.8
Sb	平均值	0.808	1.76	0.331	8.66
	标准值范围	0.86 ± 0.06	1.7 ± 0.2	0.38 ± 0.05	8.9 ± 0.7
	相对误差/%	-6.1	3.4	-13	-2.7
Bi	平均值	0.296	1.54	0.188	3.12
	标准值范围	0.29 ± 0.02	1.44 ± 0.11	0.18 ± 0.02	3.0 ± 0.2
	相对误差/%	2.2	7.0	4.3	3.9

2.8 精密度

采用水浴消解-原子荧光光谱法,测定来自湖南及广西某地的土壤和沉积物实际样品中各元素,平行测定 6 次 ($n=6$),根据所得的测定结果计算方法的精密度,结果见表 8。

表 8 土壤和沉积物中各元素的精密度测试数据 ($n=6$) (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 8 Accuracy results of elements in soil/sediment samples ($n=6$) (unit: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

		土壤 样品 1	土壤 样品 2	沉积物 样品 1	沉积物 样品 2
As	平均值	238	5.97	47.3	18.2
	RSD/%	3.6	3.6	3.6	7.3
Hg	平均值	0.213	0.081	0.242	0.201
	RSD/%	2.8	6.5	9.0	4.0
Se	平均值	22.2	0.215	0.56	0.717
	RSD/%	1.8	10	4.9	2.3
Sb	平均值	11.2	0.417	8.04	3.30
	RSD/%	2.5	5.2	11	7.7
Bi	平均值	49.6	0.391	4.07	0.519
	RSD/%	5.5	1.5	1.3	3.3

References

- [1] WU Zheng, XIONG Ying, WANG Long-shan(吴 峥,熊 英,王龙山). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2015, 34(5): 533.
- [2] YAN Xue-quan(闫学全). China Measurement & Test(中国测试), 2018, 44(11): 77.
- [3] LI Yan, CHENG Yong-yi, CHEN Ke-ya, et al(李 艳,程永毅,陈可雅,等). Journal of Southwest University • Natural Science Edition (西南大学学报 • 自然科学版), 2016, 38(11): 155.
- [4] YANG Xiao-hong, ZHANG Yu-xia, WANG Yan, et al(杨晓红,张榆霞,王 燕,等). Environmental Science Survey(环境科学导刊), 2016, 35(4): 95.
- [5] LIN Hai-lan, LI Zhi-huang, ZHU Ri-long, et al(林海兰,黎智煌,朱日龙,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(4): 1217.
- [6] LI Zi-qiang, HU Si-xian, LI Xiao-ying, et al(李自强,胡思宪,李小英,等). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical

从表 8 可以看出,采用水浴王水消解原子荧光光谱法测定土壤和沉积物实际样品中砷、汞、硒、锑和铋的相对标准偏差范围分别为 3.6%~7.3%, 2.8%~9.0%, 1.8%~10%, 2.5%~11% 和 1.3%~5.5%, 具有较高的精密度,满足环境监测要求。

3 结 论

建立了王水(1+1)水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋。优化了前处理方式和实验条件。考虑到实际土壤和沉积物中汞、硒和铋的含量都较低,在标准曲线范围内,水浴消解后的试样可以直接上机测定,简化了汞、硒和铋的进样过程。本文推荐的水浴消解-原子荧光光谱法具有前处理简单、无需转移容器、普及性强、检出限低等优点;用于测定土壤/沉积物标样和实际样品,精密度和准确度结果均能满足环境监测要求。该方法已用于指导土壤详查及国控土壤调查实际工作,也为环保行业相关标准的制订提供技术支撑。

- Analysis(理化检验-化学分册), 2018, 54(4): 480.
- [7] LI Ri-sheng, GUO Yue-an, SUN Dong-e, et al(李日升, 郭跃安, 孙冬娥, 等). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2014, 50(5): 569.
- [8] QIU Guo-liang, CHEN Hong-lin(邱国良, 陈泓霖). Environment and Sustainable Development(环境与可持续发展), 2016, 41(3): 107.
- [9] LIU Ming-zhong, YAN Jun, WANG An-bang, et al(刘明钟, 闫 军, 王安邦, 等). Handbook on Atomic Fluorescence Applications(原子荧光应用手册), 2012, 124.
- [10] HJ 608—2013. Soil and Sediment Determination of Mercury, Arsenic, Selenium, Bismuth, Antimony Microwave Dissolution/Atomic Fluorescence Spectrometry(土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法). Beijing: Environmental Science Press of China(北京: 中国环境科学出版社).

Determination of Arsenic, Mercury, Selenium, Antimony and Bismuth in Soil and Sediments by Water Bath Digestion-Atomic Fluorescence Spectrometry

LIN Hai-lan^{1, 2}, ZHU Ri-long^{1*}, YU Lei², CHENG Yong-xia³, ZHU Rui-rui², LIU Pei², REN Zhan-hong³

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

2. Hunan Ecological and Province Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410019, China

3. Jiyuan Environmental Monitoring Station, Key Laboratory for Monitoring and Remediation of Heavy Metal Polluted Soils of Henan Province, Jiyuan 454650, China

Abstract A method for determination of the contents of As, Hg, Se, Sb and Bi in soils and sediments by atomic fluorescence spectrophotometry (AFS) was established by using aqua regia as the dissolved medium. The sample placed in a 50 mL glass colorimetric tube was dissolved with 10 mL aqua regia (1+1), then put the colorimetric tube in a boiling water bath and heated it 2 h, and then removed the colorimetric tube to cool, and then fixed with ultra-pure water and shaken to be tested. Compared with the expensive equipment and the low safety (high temperature and high pressure) of microwave digestion, the water bath digestion method has the advantages of simple equipment, easy operation and high repeatability. Considering that the content of mercury, selenium and bismuth in actual samples is relatively low, the sample after water bath digestion can directly be tested did not pretreat with any more acid or other reagent. The reducing agent (KBH_4) is another factor that affects sensitivity. Under the same instrumentation conditions, experiments have shown that the fluorescence intensity for As, Se, Sb and Bi increased first and then decreased as the concentration of KBH_4 increased, while the fluorescence intensity for Hg increases as the concentration of KBH_4 decreases. In this study, when the concentration of KBH_4 is 0.1%, it can get good sensitivity to detect Hg. In order to verify the reliability of the method, the effects of different pre-reducing agents to detect Se in soil and sediments were compared. The data showed that the amount of hydrochloric acid used in the digestion was sufficient to reduce Se(VI) to Se(IV) , and it is not necessary to add hydrochloric acid or thiourea, but it makes the results much lower when the thiourea added into the sample. Under the optimal experimental conditions, the detection limit (LOD) found were $0.008 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for As), $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for Hg and Se), $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for Sb) and $0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for Bi) (sample quantity 0.500 0 g, sample volume 50 mL), and the limit of quantitation (LOQ) found were $0.032 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for As), $0.008 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for Hg and Se), $0.020 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for Sb) and $0.012 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for Bi). The relative error ranges for the determination of As, Hg, Se, Sb and Bi in soil/sediment standard samples were $-3.3\% \sim 4.5\%$, $-3.9\% \sim 15.4\%$, $-20.2\% \sim 7.8\%$, $-13.0\% \sim 3.4\%$ and $2.2\% \sim 7.0\%$, respectively. The relative standard deviation range for the determination of actual samples was $0.4\% \sim 10.3\%$. The method has the advantages of simplicity of operation, no need for transfer of containers, high accessibility, low detection limits, high precision and accuracy. The method also can satisfy the analysis requirement of environmental monitoring.

Keywords Water bath digestion; Atomic fluorescence spectrometry; Soil and sediments; As/Hg/ Se/Sb/Bi

* Corresponding author

(Received Apr. 11, 2019; accepted Jul. 29, 2019)