

# 微波消解—原子荧光法测定土壤中汞砷含量

陈海霞\*

(广州建研工程检测服务有限公司, 广州 510663)

**摘要: 目的** 研究微波消解—原子荧光法测定土壤中汞砷的含量。**方法** 本研究采用微波消解法为前处理方法, 通过优化了消解温度、消解液用量等参数, 用王水(盐酸和硝酸混合液)进行消解, 并用原子荧光法测定样品中汞和砷的含量。**结果** 汞砷标准曲线的相关性系数分别为0.9996和0.9999; 方法检出限分别为0.0011、0.0096 mg/kg; 平行实验相对标准偏差在1.3%~8.7%, 均在10%以内; 加标回收率分别在91.2%~117.4%和86.0%~98.0%; 有证标准物质测定值均在理论值范围内。**结论** 通过优化消解温度、消解液用量等参数, 本方法测定结果准确, 简单、可靠、具有较好的实用性。

**关键词:** 汞; 砷; 土壤; 微波消解; 原子荧光

## Determination of mercury and arsenic content in soil by microwave digestion - atomic fluorescence method

CHEN Hai-Xia\*

(Guangzhou Jianyan Engineering Testing Service Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the determination of mercury and arsenic content in soil by microwave digestion/atomic fluorescence method. **Methods** In this study, microwave digestion was used as the pretreatment, by optimizing the digestion temperature, digestion solution dosage and other parameters, digested with aqua regia (a mixture of hydrochloric acid and nitric acid), and the contents of mercury and arsenic in the samples were determined by atomic fluorescence. **Results** The results showed that the correlation coefficients of the standard curves of mercury and arsenic were 0.9996 and 0.9999, and the detection limits of the method were 0.0011 mg/kg and 0.0096 mg/kg, respectively. The relative standard deviation of parallel experiments was 1.3%~8.7%, all of which were within 10%. The recoveries were 91.2%~117.4% and 86.0%~98.0%, respectively. The measured values of the certified reference materials are all within the theoretical range. **Conclusion** By optimizing digestion temperature, digestion solution dosage and other parameters, the method is accurate, simple, reliable and has good practicability.

**KEY WORDS:** mercury; arsenic; soil; microwave digestion; atomic fluorescence

## 0 引言

随着时代的进步, 我国的工业、农业生产力和不断提高和增强以及人类各方面活动剧增, 加上经济产业结构和布局仍不尽合理, 污染物排放总量较高, 土壤作为大部分污染物的最终受体, 部分地区污染较为严重, 其环境质量受到显著影响。在环境生态部详解国务院印发《土壤污染防治行动计划》中了解造成我国土壤污染的主要原因有四点。一是工矿企业生产经营活动中

排放的废气、废水、废渣是造成其周边土壤污染的主要原因<sup>[1]</sup>。尾矿渣、危险废物等各类固体废物堆放等, 导致其周边土壤污染。汽车尾气排放导致交通干线两侧土壤铅、锌等重金属和多环芳烃污染。二是农业生产活动是造成耕地土壤污染的重要原因。污水灌溉, 化肥、农药、农膜等农业投入品的不合理使用和畜禽养殖等, 导致耕地土壤污染。三是生活垃圾、废旧家用电器、废旧电池、废旧灯管等随意丢弃, 以及日常生活污水排放, 造成土壤污染。四是自然背景值高是一些区域和流域土壤重金属

\* 通信作者: 陈海霞, 助理工程师, 研究方向为环境监测。E-mail: 1006212158@qq.com

\* Corresponding author: CHEN Hai-Xia, Assistant Engineer, Guangzhou Jianyan Engineering Testing Service Co., Ltd., Guangzhou 510663, China. E-mail: 1006212158@qq.com

超标的原因。由于重金属难以降解,导致重金属对土壤的污染基本上是一个不可完全逆转的过程。不断向相邻的环介质转移,生物链法通过富集积累最终会导致重金属在生物体内长期积累,通过空气、水、植物等危害人体健康。表层土壤中的重金属极易进入人体,特别是汞、砷极小的剂量即能对人体健康造成危害,所以在土壤质量监测中,汞和砷是重要的监测指标。通过监测数据分析,为土壤环境的评估和监测提供准确数据和科学决策支持<sup>[2]</sup>。

目前关于环境生态部发布土壤中汞、砷测定的标准方法中前处理方法有水浴消解法、微波消解法等<sup>[3]</sup>。其中,微波消解法对样品量有限制,仪器贵,且消解时间越长,能耗越高,成本越高。基于此,本研究对微波消解法的分析条件进行验证,优化了消解温度、消解液用量等参数,确保前处理过程的简化与结果的准确性。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及其参数

汞、砷空心阴极灯;双通道原子荧光光谱仪 AFS-8520 (北京海光仪器有限公司);微波消解仪 TOPEX+ (上海屹尧仪器科技发展有限公司)。仪器设置参数详见表 1。

表 1 仪器设置参数  
Table 1 Instrument setup parameters

元素名称	汞	砷
灯电流(mA)	30	60
负高压(V)	300	300
原子化高度(nm)	10	10
载气流量(mL/min)	400	400
屏蔽气流量(mL/min)	1000	900
灵敏线波长(nm)	253.7	193.7
读数时间(s)	10	10
延迟时间(s)	1	1
读数方式	峰面积	峰面积

### 1.2 试剂

王水: 6 mL 浓盐酸+2 mL 浓硝酸(王水是浓盐酸和浓硝酸按 3:1 的比例混合而成的溶液)。

硫脲和抗坏血酸混合液: 各称取硫脲、抗坏血酸 10 g, 用 100 mL 纯水溶解, 混匀。

还原剂 A: 称取 0.5 g 氢氧化钾溶于 100 mL 纯水, 待完全溶解后再加入称好的 1.0 g 硼氢化钾, 搅拌溶解, 当日配制, 用于测定汞。

还原剂 B: 称取 0.5 g 氢氧化钾溶于 100 mL 纯水, 待完全溶解后再加入称好的 2.0 g 硼氢化钾, 搅拌溶解, 当日配制, 用于测定砷。

载流: 移取 25 mL 盐酸用纯水稀释至 500 mL。

汞标准溶液: 原液浓度 100 mg/L, 批号 102919。

砷标准溶液: 原液浓度 1000mg/L, 批号 103019。所用试剂规格和厂家见表 2。

表 2 试剂规格和厂家  
Table 2 Reagent specifications and manufacturers

名称	规格型号	生产厂家
盐酸	GR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	GR	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钾	GR	旭化成化学
硫脲	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
抗坏血酸	AR	天津市大茂化学试剂厂
氢氧化钾	GR	天津市科密欧化学试剂有限公司
汞标准溶液	标准物质	环境标准样品研究所
砷标准溶液	标准物质	环境标准样品研究所

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品前处理

(1) 称取风干并且过筛的样品 0.2000 g 放入消解罐中, 加少量纯水润湿。在通风橱中, 先加入 6 mL 浓盐酸, 再缓缓加入 2 mL 浓硝酸, 混合均匀, 使土壤样品与消解液充分接触。选择最优的升温程序进行微波消解, 消解结束后冷却。

(2) 将玻璃小漏斗插入 50 mL 容量瓶口, 用慢速定量滤纸将消解后的溶液过滤, 转移到容量瓶中, 用纯水洗涤消解罐, 将全部洗涤液并入容量瓶中, 最后用纯水定容至标线, 混匀。按同样的试剂和步骤进行空白试验。

#### 1.3.2 汞的测定

(1) 汞的标准曲线浓度: 准备 7 个 50 mL 容量瓶, 分别移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 汞标准使用液浓度 10.0 μg/L, 对应的汞浓度分别为 0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg/L; 加入 2.5 mL 浓盐酸, 用纯水定容至标线, 混匀。

(2) 分取消解后试液 10.0 mL 于 50 mL 容量瓶中, 缓慢加入 2.5 mL 浓盐酸, 混匀。室温放置 30 min, 用纯水定容至标线, 混匀<sup>[4]</sup>。

#### 1.3.3 砷的测定

(1) 砷的标准曲线浓度: 准备 7 个 50 mL 容量瓶, 分别移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 砷标准使用液浓度 100.0 μg/L, 对应的砷浓度分别为 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0 μg/L; 先加入 5.0 mL 浓盐酸, 再加入 10.0 mL 硫脲和抗坏血酸混合液, 混匀。室温放置 30 min, 用纯水定容至标线, 混匀<sup>[5]</sup>。

(2) 分取消解后试液 10.0 mL 于 50 mL 容量瓶中, 缓慢加入 5.0 mL 浓盐酸, 再加入 10.0 mL 硫脲和抗坏血酸混合液, 混匀。室温放置 30 min, 用纯水定容至标线, 混匀。

## 2 结果与分析

### 2.1 消解温度的优化

本研究对 3 组消化温度程序(消解液 6 mL, 消解时间 30 min, 取样量 0.2 g)的影响。图 1 是不同消解温度下土壤 GSS-27 的汞、砷测定结果。可以看出, 3 组不同消解温度下的汞、砷测定值均在标准值范围内, 准确度较高, 结合能耗, 选择①作为消解温度。

①步骤 1 升温时间 5 min, 在温度 100℃ 保持 2 min; 步骤 2 升温时间 5 min, 在温度 150℃ 保持 3 min; 步骤 3 升温时间

5 min, 在温度 180°C 保持 25 min。

②步骤 1 升温时间 5 min, 在温度 110°C 保持 2 min; 步骤 2 升温时间 5 min, 在温度 160°C 保持 3 min; 步骤 3 升温时间 5 min, 在温度 190°C 保持 25min。

③步骤 1 升温时间 5 min, 在温度 120°C 保持 2 min; 步骤 2 升温时间 5 min, 在温度 170°C 保持 3 min; 步骤 3 升温时间 5 min, 在温度 200°C 保持 25 min。

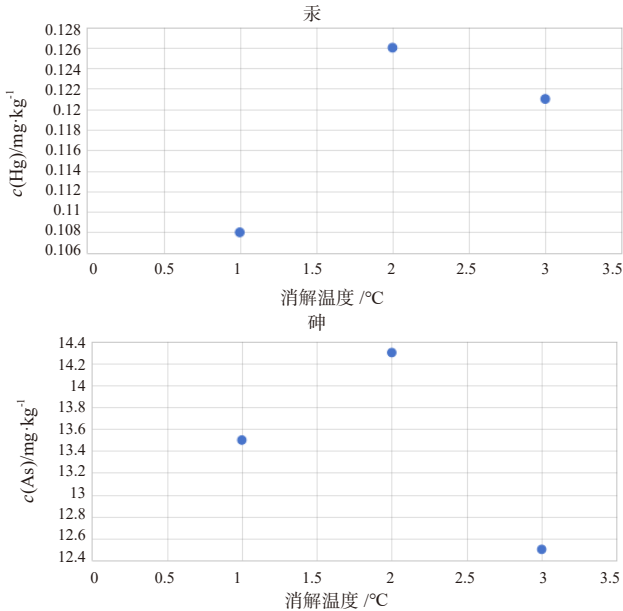


图 1 不同消解温度对汞、砷结果的影响

Fig.1 Effect of different digestion temperatures on mercury and arsenic results

2.2 消解量的优化

本研究对消解液的用量进行了优化：对土壤 GSS-27 加入不同体积王水 (3 : 1) 进行观察, 分别加入 6、10、15 mL, 根据 2.1 选择最优消解程序。土壤 GSS-27 结果显示 (见图 2), 汞、砷所有的测定结果均在标准值范围内。

为进一步评估本研究方法的性能, 在上述得出的最优条件下, 对方法线性、检出限、精密度和准确度进行验证<sup>[6]</sup>。

2.3 方法线性

按 1.3.2 和 1.3.3 制备不同浓度的标准系列, 按表 1 设置测量条件进行测试, 以汞砷元素含量为横坐标, 以荧光强度为纵坐标, 汞砷元素浓度与荧光值呈现良好的线性关系, 得到线性

回归方程 ( $y=bx+a$ ) 和相关系数 ( $r$ ) 为:

$$\text{Hg: } y=880.1045x+23.7155, r=0.9996 \quad (1)$$

$$\text{As: } y=202.3194x+418.0131, r=0.9999 \quad (2)$$

由上述结果可知, 汞砷的相关性系数均大于 0.999, 满足测试要求。

2.4 方法检出限

按上述试验方法进行样品前处理, 制备得到 11 份空白样品, 按表 1 仪器条件下测定空白值, 计算 11 次的空白响应值, 分别计算汞、砷的标准偏差<sup>[7]</sup>。汞标准偏差为 0.00039%, 砷标准偏差为 0.00349%, 以称样 0.2000 g 计, 计算结果得出汞检出限为 0.0011 mg/kg, 测定下限为 0.0043 mg/kg; 砷检出限为 0.0096 mg/kg, 测定下限为 0.0386 mg/kg。由结果可以看出汞砷检出限均能满足 HJ 680—2013 中的要求。

2.5 精密度

取土壤标准物质 GSS-4a、GSS-8a 和两个不同土壤样品①、样品②, 按试验方法进行样品前处理测定样品, 在最佳实验条件下, 平行测定 6 次分别计算样品的相对标准偏差由表 3 可知, 汞和砷的相对标准偏差分别为 2.4%~8.7% 和 1.3%~5.0%, 具有良好的重现性。

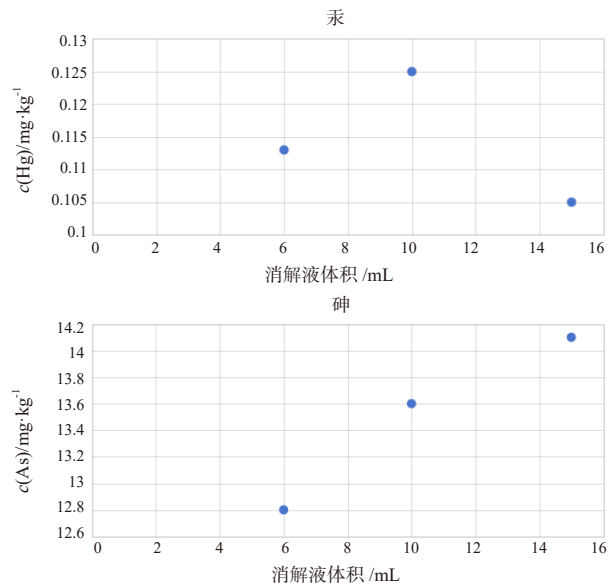


图 2 不同消解液体积对汞、砷结果的影响

Fig.2 Effect of different digestion volumes on mercury and arsenic results

表 3 精密度结果表  
Table 3 Precision result table

项目	样品编号	各次测定值(mg/kg)						平均值(mg/kg)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD(%)
		1	2	3	4	5	6			
汞	GSS-4a	0.073	0.073	0.070	0.069	0.071	0.070	0.071	0.0017	2.4
	GSS-8a	0.023	0.025	0.024	0.026	0.025	0.023	0.024	0.0012	5.0
	样品①	0.098	0.082	0.092	0.078	0.082	0.093	0.084	0.012	8.7
	样品②	0.440	0.406	0.388	0.413	0.410	0.388	0.408	0.018	4.3
砷	GSS-4a	9.1	9.1	9.4	9.8	9.7	9.2	9.4	0.31	3.3
	GSS-8a	13.0	13.7	13.6	12.5	12.8	12.0	13.0	0.65	5.0
	样品①	8.01	7.88	8.01	8.74	8.74	8.50	8.31	0.36	4.3
	样品②	54.1	53.9	53.9	53.0	53.6	52.1	53.4	0.69	1.3

## 2.6 准确度

### (1) 加标回收率

取土壤实际样品进行加标,按文中试验方法进行样品的前处理和测定。对加标后的样品进行6次测定,分别计算汞、砷的加标回收率<sup>[8]</sup>。

汞样品浓度为0.503 mg/kg,加标量为0.5 mg/kg,6次测定值分别为1.01、1.08、0.959、0.968、1.05、1.09 mg/kg,加标回收率范围在91.2%~117.4%。

砷样品浓度为10.5 mg/kg,加标量为10.0 mg/kg,6次测定

值分别为20.3、19.4、20.2、20.0、19.3、19.1 mg/kg,加标回收率范围在86.0%~98.0%。

### (2) 有证标准物质检测

取土壤标准物质ERM-S-510204、GSS-27、GSS-77,按文中试验方法进行样品的前处理和测定。每个标准物质样品测定6次,分别计算汞、砷的相对误差。对不同含量的标准土壤测试,汞总体相对误差为-9.4%~9.5%,砷的总体相对误差为-3.7%~8.3%,且均在有证标物的标准值不确定度范围内<sup>[9-10]</sup>。结果见表4。

表4 标准物质结果表  
Table 4 Reference material result table

项目	样品编号	各次测定值(mg/kg)						平均值(mg/kg)	相对误差 RE (%)	理论值(mg/kg)
		1	2	3	4	5	6			
汞	ERM-S-510204	0.220	0.211	0.183	0.187	0.208	0.189	0.200	-9.4~8.9	0.202±0.021
	GSS-27	0.110	0.114	0.123	0.121	0.111	0.127	0.118	-5.2~9.5	0.116±0.012
	GSS-77	0.103	0.099	0.102	0.098	0.098	0.096	0.099	-3.0~4.0	0.099±0.005
砷	ERM-S-510204	82.5	86.6	84.3	85.3	91.7	81.6	85.3	-3.7~8.3	84.7±12.4
	GSS-27	13.1	13.4	13.9	12.9	13.0	13.7	13.3	-3.0~4.5	13.3±1.1
	GSS-77	8.4	8.1	8.1	7.8	8.0	7.8	8.0	-2.5~5.0	8.1±0.3

由上述的加标回收率和有证标准物质结果可见,该方法完全可以满足土壤分析要求,结果准确、可靠<sup>[11]</sup>。

## 3 讨论与结论

消解温度是影响消解效果的重要因素,有研究表明提高温度可极大缩短消化时间,但高温意味着高能耗,在达到良好的消解效果的条件下,温度越低能耗越低。本研究在消化温度程序①下能耗最低,可作为消解温度。

消解过程是密闭空间,消解液不易受到污染,避免了测定元素的挥发损失,同时减少酸废气对检测员的伤害,因此6 mL王水(3:1)足以充分提取样品中的汞、砷,而消解液的用量越大,消耗的盐酸和硝酸的量也就越大,成本增加,产生的危险废物的量也增加。考虑经济便利和防止环境二次污染的同时,选用与方法标准同样的王水体积,加入6 mL王水(3:1)作为消解液的用量。

采用微波消解前处理方式测试土壤中汞、砷含量,上文的检出限、精密性、加标回收率结果均能达到土壤检测的要求。该设备处理样品的速度快;采用密闭加热,降低了酸雾造成的环境污染、减少挥发性元素的损失,很好地满足了现代仪器分析对样品前处理过程的要求,提高了分析仪器的检测水平。通过用有证标准物质测试验证,该方法能够满足环境检测样品的测试要求。研究结果为土壤汞、砷两种重金属元素的测定提供一种成本低廉、样品通量大,简单准确的预处理方法,在目前的预处理方法中已得到广泛的应用,适宜在土壤环境监测中推广使用。

## 参考文献

[1] 中华人民共和国中央人民政府.国务院关于印发土壤污染防治行动计划的通知(国发〔2016〕31号)[EB/OL].[2016-

05-31].[https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2016-05/31/content\\_5078377.htm](https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2016-05/31/content_5078377.htm) [2024-08-21].

[2] 中华人民共和国环境生态部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S].北京:中国环境出版集团,2020.

[3] 中华人民共和国环境生态部.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:中国环境出版集团,2013.

[4] 刘欢欢,徐云龙,赵杰.水浴消解和微波消解-原子荧光法测定土壤中汞和砷的研究[J].安徽农业科学,2015,43(16):90-92.

[5] 王桂英.微波消解-原子荧光法同时测定土壤和水系沉积物中砷和汞[J].甘肃科技,2020,36(11):22-25.

[6] 甘杰,许晶,余江,等.微波消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中痕量砷和汞[J].四川环境,2010,29(06):25-27.

[7] 时佩,尹俊富.石墨消解法与电热板消解方法对比分析研究[J].山西化工,2024,44(05):98-100.

[8] 许建华,田锋,杜青,等.微波消解-原子荧光法测定土壤中汞、砷、硒[J].环境监测管理与技术,2007,(04):34-35.

[9] 常安刚,朱振东,张祯.基于王水石墨密封消解体系-原子荧光法测定土壤和沉积物中汞、砷[J].环境工程学报,2023,17(11):3738-3743.

[10] 李乐.火焰原子吸收分光光度法测定土壤中重金属含量[J].黑龙江环境通报,2023,36(03):163-165.

[11] 郑伟.土壤中重金属检测方法的应用研究[J].江西化工,2021,37(02):100-102.

## 作者简介

陈海霞,助理工程师,研究方向为环境监测。