

Determination of Mercury, Arsenic and Antimony in the Soil and Sediments

Jun Jiang Ruilin Wu Ting Xu Fengjun Yang

Zhejiang Qiushi Environmental Monitoring Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 311100, China

Abstract

After dissolving soil and sediment samples with king water (boiling water bath of 1+1), the fixed capacity was static, and directly determined or determined after adding reducing agent using atomic fluorometer. At the same time, the standard curve point, detection limit and the determination results of multiple groups of standard quality control samples are analyzed, and some reasonable suggestions are proposed.

Keywords

soil; sediment; method of determination

土壤和沉积物中汞、砷、锑的测定

姜俊 吴瑞林 徐挺 杨奉军

浙江求实环境监测有限公司, 中国·浙江 杭州 311100

摘要

以王水(1+1)沸水浴消解土壤和沉积物样品后, 定容静置, 使用原子荧光光度计直接测定或者加入还原剂后测定, 同时对样品的标准曲线点、检出限以及多组标准质控样的测定结果进行了分析, 提出了一些合理建议。

关键词

土壤; 沉积物; 测定方法

1 引言

近些年随着重点行业企业用地调查工作的开展, 土壤污染问题越来越被社会各阶层人员重视, 相应的土壤和地下水环境监测技术规范相继出台, 其中汞、砷作为污染物中的基本项目, 锑作为最常见的特征污染物之一, 它们在土壤和沉积物的监测指标中显得尤为重要。

环境监测实验室实际开展土壤和沉积物中汞、砷、锑的监测时, 前处理消解过程考虑到实用性一般会优先选择水浴消解, 而不会选择微波消解仪, 即使环境标准中只有选择微波消解的 HJ680, 各机构实验室还是更愿意使用 GB22105, 主要原因就是在于 GB22105 是使用沸水浴消解, 可以实现大批量的样品同时进行前处理消解过程, 且操作过程简单, 不需要使用低位数的微波消解来回设置和拆卸等繁琐工作。

然而, 虽然 GB22105 是使用沸水浴消解, 但是仍然存

在一些不方便的地方: 第一, GB22105.1 测定土壤中的汞和 GB22105.2 测定土壤中的砷, 样品前处理过程不完全一致, 需要分开消解, 工作量较大; 第二, GB22105 标准没有土壤中锑的测定内容, 本文章结合实际工作, 在统筹优化各标准的基础上, 探索出高效准确的土壤和沉积物中锑的测定方法^[1]。

原子荧光法测定汞、砷、锑元素, 发展历史还是很长的, 现阶段中国国产的原子荧光光度计的稳定性大部分已经相当可靠, 同时还具备自动稀释、自动配制标准曲线、自动进样、多通道同步监测、自动清洗等高效实验功能, 符合日常实验工作的量产需求^[2]。

2 测定实验

2.1 方法原理

土壤和沉积物样品中的汞、砷、锑经过 1+1 王水—水浴消解后, 选择性加入适量盐酸和硫脲抗坏血酸溶液(汞除外), 把砷、锑还原成三价。在酸性介质中, 试液进入原子荧光光度计, 在碱性硼氢化钾溶液的还原作用下, 生成砷化氢、锑化氢气体, 汞被还原成原子态。由氩气载气直接导

【作者简介】姜俊(1990-), 男, 中国江西鄱阳人, 本科, 工程师, 从事环境监测研究。

入石英管原子化器中，进而在氩氢火焰中原子化形成基态原子，在元素空心阴极灯（汞、砷、锑）发射光的激发下产生原子荧光，利用原子荧光强度与试液中元素含量成正比的关系，根据原子荧光的相对强度，计算样品溶液中汞、砷、锑的含量。

2.2 试剂、标品和耗材

使用的试剂和标准物质有蒸馏水、盐酸（GR）、硝酸（GR）、硼氢化钾（GR）、氢氧化钾（AR）、硫脲（AR）、抗坏血酸（AR）、汞有证标准物质（1000mg/L）、砷有证标准物质（1000mg/L）、锑有证标准物质（1000mg/L）等。

使用的耗材有高纯氩气（作为实验载气和屏蔽气）、容量瓶（100mL或50mL）、烧杯（250mL、500mL）、称量勺、移液枪头、50mL比色管、10mL离心管、洗瓶、滴管等。

使用试剂溶液的配制（均限定当日配制使用）：

还原剂硼氢化钾溶液 I：10g/L（称取 0.5g 氢氧化钾放入盛有 100mL 实验用水的烧杯中，玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 1.0g 硼氢化钾，搅拌溶解，此溶液用于测定汞）。

还原剂硼氢化钾溶液 II：20g/L（称取 0.5g 氢氧化钾放入盛有 100mL 实验用水的烧杯中，玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 2.0g 硼氢化钾，搅拌溶解。此溶液用于测定砷和锑）。

硫脲和抗坏血酸混合溶液：称取硫脲、抗坏血酸各 10g，用 100mL 实验用水溶解，混匀。

标准曲线各浓度点溶液的配制按照逐级稀释的原则进行，原则上一次稀释倍数不大于 100 倍，配制过程中，保证汞的标准溶液中盐酸占比 5%；砷和锑的标准溶液中盐酸体积占比 10%，同时标准曲线各浓度点溶液中（不含中间浓度溶液）硫脲抗坏血酸溶液体积占比 20%。

推荐标准曲线溶液线性范围如表 1 所示。

表 1 标准曲线溶液线性范围

元素	标准系列（ $\mu\text{g/L}$ ）						
汞	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	1.00	2.00
砷	0.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
锑	0.00	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00	20.00

2.3 实验设备和工具

水浴锅：要求加热稳定，能长时间保持水沸腾的状态，同时，水面高度能满足高于试样液面的高度。

原子荧光光度计：配置有汞、砷、锑元素的空心阴极灯；配置有自动进样器，经过调整优化和预热稳定后，建议最低荧光的相对强度能满足表 2 要求，如若不能，应检查空心阴极灯的安装角度、仪器系统的密闭性、进样系统的进样量等。

电子分析天平：精度为万分之一（0.0001g）的分析天平。

移液枪：每次使用前使用天平称量校准。

2.4 样品前处理

称取风干后研磨过 100 目筛的样品 0.1~0.5g（精确至 0.0001g。一般建议 0.3~0.5g 左右，样品中元素含量低时，可将样品称取量提高至 1.0g）置于 50mL 比色管中，加入少量纯水湿润样品后，加入 1 + 1 王水 10mL，加塞缓慢摇匀后，至于沸水水浴锅中消煮 2h，消解过程中建议每半小时缓慢摇匀一次，取出比色管恢复至室温后，加入 2.5mL 盐酸，纯水定容至 50mL 刻度线，加塞摇匀后，静置 3h 以上。

汞的测试试样制备：使用移液枪，从比色管中取 5~10mL 消解液上清液至 10mL 自动进样器试样管，直接测定。

砷和锑的测试试样制备：使用移液枪准确吸取 5mL 试样至 10mL 比色管，加入 1mL 盐酸和 2mL 硫脲抗坏血酸溶液，纯水定容至 10mL 刻度线，反应 30min 后，转移至 10mL 自动进样器试样管（建议采购刻度精准的试样管，试样可以直

表 2 最低荧光的相对强度需满足的要求

元素	溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$)	延迟读数时间 (s)	读数时间 (s)	荧光强度值范围	空白荧光强度值范围
Hg	2.0	5	10	1000~2000	<300
As	100	5	10	5000~9000	<200
Sb	20	5	10	1000~2000	<200

接在试样管中完成混合和定容过程，可以大幅增加工作效率），上机测定。

3 测定数据及结果

3.1 标准曲线及检出限

本次依据 HJ168 的要求，本次采用空白加标的方式配制低浓度样品（检出限 3~5 倍），分别做 7 次平行试验，根据 7 次的测定结果计算方法检出限。检出限及检测下限如表 3 所示。

其中检出限计算公式中：

3.143——自由度为 $7 - 1 = 6$ 时，置信度为 99% 时的分布值（单侧）；

$S_{液}$ ——7 次测定结果的标准偏差， $\mu\text{g/L}$ ；

0.05——试样定容体积为 50mL，换算为 0.05L；

2——试样分取 5mL，定容 10mL 上机测定，相当于 $10/5=2$ 倍；

0.5——土壤和沉积物称样量，g。

对照限值标准 GB15618 和 GB36600，该方法检出限低于评价限值的百分之一，方法适用性良好。

3.2 正确度及精密度

选取实际有证标准物质 GSS-3a、GSS-22、GSS-29、GSS-31，称取各 6 组，根据测定元素选取对于合理浓度水平的质控样，每个元素测定两组质控样（选取高低浓度），质控样前处理消解后，使用原子荧光光度计测试样品中汞、砷、锑的浓度，计算 6 组数据计算结果相对标准偏差评价其精密度，对照标准物质证书评价其正确度，结果详见表 4。

经实际测定结果验证，此方法测定土壤和沉积物中汞、砷、锑的相对标准偏差范围分别为 0.99%~2.61%、0.91%~1.33%、0.70%~1.09%，相对标准偏差均小于 2%，满足一般情况要求，精密度良好；对照 GSS-3a、GSS-22、GSS-29、GSS-31 质控样的标准物质证书，该方法测定土壤和沉积物中汞、砷、锑对应的测量结果均在证书范围内，符合标准物质证书要求，正确度良好；最终测定结果评定为准

表 3 检出限及检测下限

平行样品编号	汞	砷	锑	检出限计算公式
MDL (mg/kg)	0.00159	—	—	$MDL_{\pm} = 3.143 \times S_{液} \times 0.05/0.5$
MDL (mg/kg)	—	0.0123	0.00496	$MDL_{\pm} = 3.143 \times S_{液} \times 0.05 \times 2/0.5$

表 4 6 组数据计算结果

检测项目		As		Hg		Sb	
		GSS-3a	GSS-31	GSS-31	GSS-29	GSS-22	GSS-31
测定结果 (mg/kg)	1	5.87	12.3	0.088	0.149	0.466	1.24
	2	5.92	12.7	0.086	0.148	0.460	1.25
	3	6.04	12.6	0.088	0.149	0.465	1.27
	4	5.95	12.7	0.087	0.151	0.467	1.24
	5	5.92	13.2	0.089	0.151	0.461	1.25
	6	5.90	13.1	0.089	0.148	0.468	1.27
平均值 (mg/kg)		5.93	12.8	0.088	0.149	0.465	1.25
标准偏差 (mg/kg)		0.0585	0.333	0.00117	0.00137	0.00327	0.0137
相对标准偏差 (%)		0.99	2.61	1.33	0.91	0.70	1.09
证书范围 (mg/kg)		6.2 ± 0.5	13.0 ± 1.2	0.081 ± 0.009	0.15 ± 0.02	0.50 ± 0.05	1.27 ± 0.06
结论		符合	符合	符合	符合	符合	符合

确度合格稳定。

4 结论与建议

①实验过程中,要注意标准曲线空白和载流的区别,更要注意识别设备进样管路污染的情况,该实验方法过程中,空白对曲线的绘制和样品的分析影响重大。

②样品分析过程中,原子荧光光度计的维护至关重要,管路的清洗可以使用10%硝酸清洗,遇到高浓度样品的污染,可以用15%~20%的硝酸清洗管路;进样蠕动泵泵管的维护一定要多检查、多润滑、勤更换。

③通过以上实验结果可知,按照该实验测定方法可满

足土壤和沉积物中汞、砷、锑元素的测定要求,测定过程简便、高效、易学^[3];结果准确、稳定、可靠,质量和效率兼顾,为环境检测机构提供可靠可重现的数据,达到生态环境保护 and 环境污染识别的目标。

参考文献

- [1] 孙彬彬,刘倩.土壤环境监测的质量保证和质量控制分析[J].生态环境与保护,2021,3(12):67-68.
- [2] 王小瑞.ICP-MS在土壤砷、汞元素检测中的研究与应用[J].安徽农学通报,2020(21):104-108.
- [3] 王婷.原子荧光光谱法测定地质矿物中汞含量研究[J].中国金属通报,2021(1):183-184.