

不同消解方法下应用原子荧光测定土壤中砷的对比研究

张顺清

(福建省莆田环境监测中心站, 福建 莆田 351100)

摘要:本文用水浴消解法、超声消解法和微波消解法三种方法同时对不同质量浓度的砷土壤样品进行消解,移取一定体积上清液还原处理制备成待测液,利用原子荧光光谱仪测定荧光强度,与标准系列对比计算得到土壤中总砷的质量浓度。通过空白试验、精密密度试验、准确度试验和加标回收试验对测试结果进行对比分析,结果验证3种方法的消解效果均较理想,均能符合土壤中总砷原子荧光光谱法测定的要求。最后从监测工作实际综合分析,提出了不同情况下的使用建议。

关键词:土壤;水浴消解;超声消解;微波消解;原子荧光;总砷

中图分类号:O657.32 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)01-0050-05

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.01.10

A Comparative Study on the Determination of Arsenic in Soil by Atomic Fluorescence Spectrometry under Different Digestion Methods

Zhang Shun-qing

(Fujian Province Putian Environmental Monitoring Center Station, Putian, Fujian 351100, China)

Abstract:In this paper, soil samples with different arsenic mass concentrations were simultaneously digested by water bath digestion method, ultrasonic digestion method and microwave digestion method. A certain volume of supernatant was taken and reduced to prepare the test solution. The fluorescence intensity was measured by atomic fluorescence spectrometer and compared with the standard series to calculate the mass concentration of total arsenic in the soil. Through blank test, precision test, accuracy test and spike recovery test, and the comparison and analysis of the test results, it was verified that the digestion effects of the three digestion methods were all relatively ideal and could meet the requirements of the determination of total arsenic in soil by atomic fluorescence spectrometry. Based on the comprehensive analysis of the actual monitoring work, suggestions for use in different situations were put forward.

Key words: soil; water bath digestion; ultrasonic digestion; microwave digestion; Atomic fluorescence; total Arsenic

引言

随着经济的迅速发展,土壤受农业化肥、工业废弃物和尾矿残渣等的污染愈加严重^[1],且土壤重金属污染因不能被分解导致积累转化为毒性更强的化合物,通过食物链最终危害人类的健康^[2-3]。土壤的重金属污染问题已成为人类发展过程中不可忽视的挑战。砷及其化合物是重金属污染重要问题之一,它强毒性,其中As³⁺毒性最强,同时砷是公

认的致癌物之一^[4-6]。因此,对土壤中总砷的准确分析测定,有助于土壤环境质量调查和风险评估,为污染防治提供科学依据。

原子荧光光谱法是土壤中总砷的测定方法之一,具有经济性、分析快、操作简单、线性范围宽、干扰少、精密性好、准确度高和检出限低等优点。目前,生态环境系统土壤样品中总砷测定的消解法主要采用水浴消解和微波消解,笔者通过增加超声消解对高低不同质量浓度的土壤样品进行3种不同消

收稿日期:2025-09-12

作者简介:张顺清(1983—),男,工程师,研究方向:环境监测。Email:15105931067@163.com

解方法的对比,并加还原剂硫脲抗坏血酸制备成待测液,利用原子荧光光谱仪测得各土壤样品中总砷的质量浓度。通过空白值、精密度、准确度和加标回收的测试结果对比分析,结合工作实际探讨了3种消解法的特点,提出不同情况下的选择使用建议。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

原子荧光光谱仪:AFS-9330型,北京吉天。

恒温水浴锅:SYG-6型,朗越。

超声仪:SB25-12D型,宁波新芝。

微波消解仪:Mars 6型,CEM。

十万分之一分析天平:CPA225型,赛多利斯。

盐酸、硝酸、硫脲:均为优级纯,科密欧。

抗坏血酸:分析纯,国药。

砷标准溶液:103021, 100 mg/L \pm 1%,生态环境部环境标准样品研究所。

水质砷质控样:200456, 19.7 \pm 1.9 μ g/L,生态环境部环境标准样品研究所。

农用地土壤标准物质:GBW07922, 6.23 \pm 0.3 mg/kg;GBW07915, 12.5 \pm 0.4 mg/kg。

砷土壤标准样:GSS-36, 12.4 \pm 1.0 mg/kg;ERM-510206, 3.03 \pm 0.42 mg/kg。

氩气:纯度 \geq 99.999%,中国地质科学院地球物理地理化学勘查研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 水浴消解法原理

在土壤样品中加入王水,通过水浴加热促进酸的氧化作用,使样品中的砷转化为可溶性的无机砷化合物,直到样品中的砷完全被消解出来。

1.2.2 超声消解法原理

在土壤样品中加入王水,放入超声仪,通过超声波的空化作用和水浴的恒温加热,促进酸的作用以提升样品中砷的消解效率和效果。

1.2.3 微波消解法原理

在微波电场的作用下产生热量,使样品温度急剧上升,同时受酸的氧化分解使土壤中难溶解的砷变为易于测定状态。

1.2.4 原子荧光光谱原理

还原剂硫脲将土壤样品的消解液中五价砷还

原为三价砷,之后在盐酸作用下三价砷与硼氢化钾反应生成砷化氢,氩气将砷化氢载入石英原子化器被原子化分解为原子态砷,最后在砷的空心阴极灯发射光激发下产生原子荧光,通过荧光光谱仪测得荧光度并与标准系列进行比较计算,实现对砷含量的准确定量分析。在一定浓度范围内产生的荧光强度与试样中砷的含量成正比。

1.2.5 样品消解

(1)水浴消解法

称取土壤样品0.2 g(精确至0.000 1 g)于50 mL具塞比色管中,加少许超纯水润湿样品,加入10 mL(1+1)王水,加塞摇匀于沸水浴中消解2 h,中间充分振荡数次,取下冷却,用水稀释至刻度,摇匀后放置^[7-8]。

(2)超声消解法

称取土壤样品0.2 g(精确至0.000 1 g)于50 mL具塞比色管中,用少许超纯水润湿样品,加入10 mL(1+1)王水,摇匀后置于超声仪槽内固定架上,在管口处放一小型玻璃漏斗,在温度80 $^{\circ}$ C下超声60 min,取出冷却后,用水稀释至刻度,摇匀放置^[9]。

(3)微波消解法

称取土壤样品0.2 g(精确至0.000 1 g)置于溶样杯中,用少量超纯水润湿后加入6 mL盐酸,之后缓慢加入2 mL硝酸,摇动使土壤样品与消解液充分混匀,待化学反应结束后将溶样杯置于消解罐中密封,再放入微波消解仪;按照表1的加热程序进行微波消解,程序完成后待消解罐冷却至室温后取出,将消解液用慢速定量滤纸过滤并转移入50 mL容量瓶中,定容待测^[10-11]。

表1 微波消解加热程序

步骤	升温时间(min)	目标温度($^{\circ}$ C)	保持时间(min)
1	5	100	2
2	5	150	3
3	5	180	25

1.2.6 样品制备

根据样品浓度移取一定量的消解上清液于50 mL比色管中,加3 mL盐酸和10 mL硫脲抗坏血酸混合溶液,用超纯水定容摇匀待测。若被测液中砷的质量浓度超过线性范围应稀释后进行测定。

1.2.7 仪器工作条件

进样体积:1.0 mL;原子化器温度:200 $^{\circ}$ C;原子

化器高度:12.0 mm;负高压:280 V;参比负高压:250 V;灯总电流:80 mA;辅阴极电流:40 mA;灵敏线波长:253.7 nm;载气流量:400 mL/min;屏蔽气流量:800 mL/min;读数时间:10 s;延迟时间:1 s;读数方式:峰面积。

1.2.8 标准曲线绘制

用 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液按质量浓度为 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 顺序自动稀释测定,绘制标准曲线和线性方程。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

以砷的质量浓度为横坐标(x , $\mu\text{g/L}$),测定的荧光强度为纵坐标(I , If)绘制标准曲线。得到线性方程为 $I=56.77x-5.4922$, 相关系数 r 为 0.9997, 结果见图 1。砷质控样(200456)测定值为 20.1 $\mu\text{g/L}$, 标准值为 19.7 ± 1.9 $\mu\text{g/L}$, 结果合格。

2.2 空白试验

不称取土壤样,其他步骤均按 1.2.5 中 3 种消解方法进行处理,分别制备 3 份全程序空白样品。经

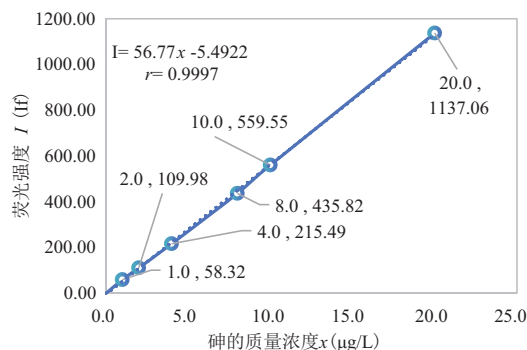


图 1 标准曲线

测定荧光平均值(If)为:2.18、1.25和-2.19;结果均为未检出,表明 3 种消解方法均不会带入砷的污染,符合检测要求。

2.3 精密度试验

用两个不同浓度的农用地土壤标准物质(GBW07922、GBW07915)作为样品进行试验,每个实际样均按 3 种消解方法全程序处理平行测定 7 次,消解后吸取适量体积制备成待测液,上机测定。试验结果见表 2,从结果可以看出,3 种消解方法处理样品测得的结果基本一致,但是浓度高时超声消解的测定结果会偏低;相对标准偏差 RSD 为 0.91%~1.68%,符合方法验证 RSD 小于 5% 的要求。

表 2 样品精密度试验结果

样品编号	消解方法	砷的质量浓度(mg/kg)							均值	RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	7		
GBW07922	水浴消解	6.28	6.27	6.25	6.17	6.31	6.13	6.27	6.24	1.04
	超声消解	6.18	6.30	6.13	6.18	6.21	6.15	6.23	6.20	0.91
	微波消解	6.37	6.28	6.23	6.31	6.19	6.25	6.35	6.28	1.03
GBW07915	水浴消解	12.4	12.8	12.5	12.3	12.6	12.4	12.2	12.5	1.60
	超声消解	12.2	12.5	12.4	12.1	12.2	12.3	12.7	12.3	1.68
	微波消解	12.6	12.4	12.3	12.5	12.4	12.4	12.7	12.5	1.11

2.4 准确性试验

用土壤标准样(GSS-36、ERM-510205)进行试验,每个标准样均按 3 种消解方法制备成待测液上机测定,全程序处理平行测定 7 次取均值,结果见表 3。结果表明 3 种消解法的测定结果均合格。

2.5 加标回收测试

以标准土壤样 ERM-510205 做基体,用两种不同浓度水平的砷标液,制备两种加标样,经相应消解法消解后配制成待测液上机测定,全程序处理平

行测定 7 次取均值,结果见表 4。结果表明,3 种消解方法的加标回收率在 89.5%~106%,都具有较好的回收率,符合方法验证要求。

2.6 讨论

通过试验结果进行比对分析,可见 3 种消解方法均具有良好的精密性和准确性,都能满足检测要求。但从实际检测操作过程、环境要求和经济成本等方面 3 种消解方法还是具有一定的差异,比较内容见表 5。

表3 标准样品准确度试验结果

单位:mg/kg

标准样品	消解方法	标准值	测定均值	结果
GSS-36	水浴消解		12.0	合格
	超声消解	12.4±1.0	11.7	合格
	微波消解		12.2	合格
ERM-510205	水浴消解		3.06	合格
	超声消解	3.03±0.42	3.05	合格
	微波消解		3.15	合格

表4 加标回收率测试结果

样品	消解方法	本底均值(mg/kg)	加标量(mg/kg)	测定均值(mg/kg)	回收率(%)
ERM-510205	水浴消解	3.06	2.00	4.99	96.5
			4.00	6.72	91.5
	超声消解	3.05	2.00	4.91	97.0
			4.00	6.63	89.5
	微波消解	3.15	2.00	5.26	106
			4.00	7.04	97.2

表5 3种消解方法的比较分析

项目	水浴消解	超声消解	微波消解
仪器成本	成本低	成本适中	成本较高
结果准确性	消解过程处于相对密闭状态,不易挥发,交叉污染少,有较好稳定性和准确性	消解过程密闭状态一般,高浓度样品时会有微量挥发而造成交叉污染	消解过程处于密闭状态,不易挥发,不易交叉污染,保证了稳定性和准确性
可操作性	手动操作多较繁琐,消解过程防止受热不均要振荡,温度高,对操作要求高,需要较大时间和人力	操作相对简单,消解过程一般不需要振荡,为保证准确性样品处理量相对会少,消耗人力较少	自动化程度高,处理量较大,可节省时间和人力
实验时长	约24小时	约4小时	约6小时
环境影响	消解过程有大量蒸汽产生,试验环境易受腐蚀,对检测人员伤害大	因密闭性一般所以对试验环境危害和检测人员伤害较大	密闭且不易挥发,试验环境改善,因此减少了对检测人员的伤害
安全性	水浴温度高,暴露在环境中存在液体飞溅而造成烫伤,安全隐患较大	未密闭因此有液体飞溅可能性,消解温度相对较低,安全性更好	密闭设计避免了液体飞溅,但高温高压下存在一定的安全隐患
标准依据	GB/T 22105.2-2008	目前没有	HJ 680-2013
适用范围	各个领域	仅用于科研调查工作	环境保护领域

3 结论

本文采用水浴消解法、超声消解法及微波消解法对土壤样品进行前处理并制备待测液,借助原子荧光光度仪完成土壤总砷含量测定。通过空白值、精密度与准确性的系统验证,结果显示:三种消解

法所得土壤总砷的检出限、精密度及准确性均满足方法验证要求。综合对比三种方法的性能与适用场景,由图2可见,水浴消解法为国家标准方法,但其操作流程繁琐、安全风险较高且耗时费力,更适用于实验室能力考核;超声消解法暂未形成现行标准,实验体系的密闭性有待进一步提升,现阶段



图2 3种消解法比对结果

仅适用于科研探索与普查性检测工作;微波消解法兼具自动化程度高、环境友好性强及高效省力等优势,但存在高温危险和经济费用高的缺点。以本研究成果为基础,联合行业专家、科研机构 and 监管部门,制定用超声消解法-原子荧光光谱法测定土壤中的砷。进而对前处理方法、仪器操作参数、数据处理流程等进行统一规范,确保不同单位、不同时间的监测结果具有准确性、可比性和权威性。

参考文献

- [1] 孙文丹,刘倩倩,徐楠,等.不同消解方法测定肥料中砷含量的比较研究[J].山东化工,2025,54(05):181-183.
- [2] 谭玉菲,郭敏,徐舒,等.砷大气环境保护标准限值研究[J].环境污染与防治,2021,43(1):126-131.
- [3] 张敏,刘文静.双通道原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞[J].化学分析计量,2020,29(3):81.
- [4] 徐章,胡红云,陈敦奎,等.磷酸提取-高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱法分析垃圾焚烧灰中无机砷形态[J].分析化学,2015,43(4):490-494.
- [5] 王琬,侯晓燕,包雪莹.微波消解电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铅、铬、镉[J].河南预防医学杂志.2021.32(1):49.
- [6] 林海兰,朱日龙,于磊,等.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[J].光谱学与光谱分析,2020(5):1528-1533.
- [7] 中华人民共和国标准化管理委员会.土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第2部分:土壤中总砷的测定:GB/T 22105.2-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [8] 陈诚,金德周,章军,等.土壤中砷汞样品同步消解测试和消解液保存条件探究[J].天津化工,2024,38(2):79-83.
- [9] 潘伟超.超声辅助王水消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中砷和汞[J].江西化工,2021,37(4):71-74.
- [10] 中华人民共和国环境保护部.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:中国环境科学出版社,2013.
- [11] 高晓燕.水浴消解和微波消解法测定土壤中砷研究[J].资源节约与环保.2018,(12):126-130.

本刊加入期刊数据库的声明

为了实现期刊编辑、出版工作的网络化,本刊现已加入《万方数据—数字化期刊群》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中文期刊全文数据库》、《中文科技期刊数据库》、《CEPS中文电子期刊服务数据库》等网络数据库,凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务。论文的复制权、发行权、信息网络传播权、翻译权、汇编权等权利在全世界范围内转让给本刊。有不同意见者,请另投它刊或特别声明需另作处理。

《福建分析测试》编辑部

2026年1月