

郝伟, 李丽, 张京, 等. 地下水中砷和汞的不同测试方法[J]. 环境化学, 2024, 43(2): 689-692.

HAO Wei, LI Li, ZHANG Jing, et al. Study on different test methods of arsenic and mercury in groundwater[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (2): 689-692.

地下水中砷和汞的不同测试方法

郝伟 李丽 张京 孙惠霞

(北京市地质环境监测所, 城市地下水安全防控技术创新基地, 北京, 100195)

摘要 本文研究了原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等3种不同方法检测地下水中的砷和汞. 结果表明, 地下水中砷和汞的3种测试方法在一定的浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在0.999以上, 加标回收率和精密度较好, 质控测定结果均在理论值范围内, 说明3种方法有很好的准确性和稳定性, 分析数据结果可靠. AFS和ICP-MS砷检出限分别为 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 汞检出限分别为 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 都远低于相关水质标准检出限以及《地下水质量标准》规定的I类水限值, 完全能够满足地下水测试要求. 而ICP-OES砷和汞的检出限分别为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 可用于受到污染的地下水样品检测.

关键词 地下水, 砷, 汞, AFS, ICP-MS, ICP-OES.

Study on different test methods of arsenic and mercury in groundwater

HAO Wei LI Li ZHANG Jing SUN Huixia

(Beijing Institute of Geological Environment Monitoring, Urban Groundwater Safety Prevention and Control Technology Innovation Base, Beijing, 100195, China)

Abstract The determination of arsenic and mercury in groundwater by AFS, ICP-MS and ICP-OES was studied in this paper. The results show that the standard curves of the three testing methods are linear in a certain concentration range, and the correlation coefficients are all above 0.999. The recovery and precision are good, and the quality control results are all within the theoretical range, indicating that the three methods have good accuracy and stability, and the analytical data are reliable. The limits of arsenic detection by AFS and ICP-MS are $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, and the limits of mercury detection are $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, which are far below the limits of relevant water quality standards and the limits of Class I water stipulated in Groundwater Quality Standards, and can satisfy the requirements of groundwater testing. The detection limits of arsenic and mercury by ICP-OES method are $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $9.36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, can be used for the detection of contaminated groundwater samples.

Keywords groundwater, arsenic, mercury, AFS, ICP-MS, ICP-OES.

地下水是自然界水资源的重要组成部分, 随着我国社会经济的发展, 地下水资源受到不同程度的污染, 严重影响地下水利用. 相关调查显示, 对我国地下水造成严重污染的因素之一就是砷汞等重金属污染^[1-2]. 砷是人体非必需元素, 元素砷的毒性较低而砷的化合物均有剧毒, 三价砷化合物比五价砷化合物毒性更强, 且有机砷对人体和生物都有剧毒. 汞及其化合物都是剧毒的重金属污染物, 即使微量的汞也可以污染环境, 经食物链进入人体, 蓄积在体内引起全身中毒, 影响人类健康. 砷、汞是地下水监测中要求必测的两个毒理学指标. 以往砷的测定主要是新银盐分光光度法、原子吸收法、原子荧光法和电感耦合等离子体发射光谱法等. 汞分析方法主要有双硫脲分光光度法、冷原子吸收法、冷原子荧光法和原子荧光法等^[3-4].

原子荧光法(AFS)具有灵敏度高、共存元素干扰少、方法简单快速等优点, 近年来被广泛用于可形成挥发性氢化物元素的测定. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)因其操作方便、线性范围宽、可以多元素同时检测以及检出限低等优点, 现在已被越来越多的实验室所采用. 因此本文比较了AFS、

ICP-MS 和 ICP-OES 三种不同方法检测地下水中的砷和汞, 为地下水中砷汞测定提供依据。

1 试验部分(Environmental section)

1.1 主要试剂

砷标准储备液: $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 中国计量科学研究院, 批号 GBW(E)080117; 砷质控溶液: $(45.5\pm 3.1)\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 环境保护部标准样品研究所, 批号 GSB 07-3171-2014; 汞标准储备液: $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 中国计量科学研究院, 批号 GBW(E)080124; 汞质控溶液: $(5.15\pm 0.42)\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 环境保护部标准样品研究所, 批号 GSB 07-3173-2014。

盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 优级纯; 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 优级纯; 硫脲+抗坏血酸混合液: 称取 10.0 g 硫脲和 10.0 g 抗坏血酸溶于 100 mL 纯水中, 搅拌均匀, 现用现配; 硼氢化钠溶液: 称取 0.5 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中, 加入 2.0 g 硼氢化钠, 混匀, 临用时现配。

1.2 主要仪器

(1) 原子荧光分析仪 AFS(BAF-2000, 北京宝德仪器有限公司), 仪器工作条件见表 1。

表 1 AFS 仪器工作条件

Table 1 The instrument parameter of AFS

设定值			设定值		
主阴极电流	砷	40 mA	辅阴极电流	砷	40 mA
	汞	30 mA		汞	0 mA
负高压	280 V		炉温	200℃	
载气流量	400 mL·min ⁻¹		屏蔽气流量	800 mL·min ⁻¹	
炉高	8 mm		读数时间	20 s	

(2) 电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS(7900, 美国安捷伦科技有限公司)

仪器开机稳定后, 用 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铈(Ce)、铊(Tl)、锂(Li)、钇(Y)、钴(Co)调谐溶液, 对仪器各个参数进行调谐, 使其达到最佳状态。本次实验仪器工作条件见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作条件

Table 2 The instrument parameter of ICP-MS

设定值		设定值	
氦气流量	$4.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	采样深度	8 mm
射频功率	1550 W	雾化室温度	2℃
载气流量	$1.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	蠕动泵速	$0.1 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
扫描次数	3	采集时间	30 s

(3) 电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES(5110, 美国安捷伦科技有限公司)

仪器开机稳定后, 使用波长校正液($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Al、As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sr、Zn 以及 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ K)对仪器进行检测器校正和波长校正, 使其达到最佳状态。仪器工作条件见表 3。

表 3 ICP-OES 仪器工作条件

Table 3 The instrument parameter of ICP-OES

设定值/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)		设定值	
雾化器流量	0.70	RF功率	1.20 kW
等离子体流量	12.0	观察方式	轴向
辅助气流量	1.00	观察高度	8 mm
补偿气流量	0.00	泵速	$12 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

1.3 试验方法

AFS 标准曲线的建立 吸取砷和汞标准溶液, 用 10% 浓盐酸和 10% 硫脲+抗坏血酸混合液配制砷汞标准系列分别为 0.00、2.00、4.00、8.00、16.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.00、0.10、0.20、0.40、0.80、1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 静置半小时后依次进行标准溶液测定^[5]。

ICP-MS 标准曲线的建立 用 5% HNO_3 配制砷浓度为 0.00、0.50、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 用 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 配制汞浓度为 0.00、0.20、0.40、0.80、1.60、2.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准系列, 分别选取 As75 和 Hg202 为质量数, Ge72 和 Re185 为内标, 采用蠕动泵管在线加入内标溶液进行测定^[6-8]。

ICP-OES 标准曲线的建立用 5% HNO_3 配制砷浓度为 0.00、0.02、0.05、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 汞浓度为 0.00、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准系列, 选取 As188.980 nm 和 Hg 194.164 nm 为测定波长^[9-10].

1.4 样品前处理

原子荧光法: 按照 HJ 694-2014 方法^[5] 实验步骤进行样品前处理后上机测定. ICP-MS 和 ICP-OES 法: 将待测水样经水系 0.45 μm 滤膜过滤, 去除水样中有机物及大颗粒物质的干扰, 过滤后加入纯硝酸酸化, 使样品中硝酸的浓度为 1% ($\text{pH}<2$), 即可上机检测.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 线性回归方程和检出限

砷汞的 3 种不同检测方法的线性回归方程见表 4. 按照环境监测分析方法标准制订技术导则(HJ 168-2020)要求^[11], 对浓度值为估计方法检出限值 2—5 倍的样品进行 7 次平行测定, 计算检出限见表 4. 结果表明, 砷汞的 3 种不同测试方法在一定的浓度范围内线性良好, 相关系数均在 0.999 以上. AFS 和 ICP-MS 法砷和汞的检出限都低于相关水质标准检出限^[5-6,8] 以及《地下水质量标准》^[12] 规定的 I 类水限值, 完全能够满足地下水测试要求. ICP-OES 法砷汞检出限远远高于《地下水质量标准》中的 I 类水限值, 可用于受到污染的地下水检测.

表 4 线性回归方程和检出限($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4 The equation of linear regression and the detection limit($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

测试方法	元素	线性回归方程	相关系数	检出限	水质标准检出限	《地下水质量标准》I 类水限值
AFS	砷	$Y=156.718C+1.961$	0.9999	0.10	0.3	1
	汞	$Y=1407.700C+1.454$	0.9999	0.03	0.04	0.1
ICP-MS	砷	$Y=0.0132C+3.1724\times 10^{-5}$	1.0000	0.02	1.15	1
	汞	$Y=5.5152\times 10^{-4}C+4.2589\times 10^{-4}$	0.9995	0.05	0.07	0.1
ICP-OES	砷	$Y=1638.7579C+1.9756$	0.9999	20	200	1
	汞	$Y=4458.2790C+40.4738$	0.9994	9.36	—	0.1

2.2 方法准确度

2.2.1 加标回收试验

为了研究不同测试方法的准确度, 进行加标回收率实验. 取同一地下水样品, 加入不同浓度的砷汞标准溶液. 每个样品重复测定 2 次后取平均值, 结果可以看出, AFS 法砷回收率在 82.6%—90.4% 之间, 汞回收率在 96.0%—100% 之间; ICP-MS 法砷回收率在 97.4%—99.6% 之间, 汞回收率在 96.0%—102% 之间; ICP-OES 法砷回收率在 101%—104% 之间, 汞回收率在 99.5%—106% 之间, 3 种方法的加标回收率完全满足测试要求.

2.2.2 质控样品测试

分别用 3 种测试方法对砷汞有证标准样品平行测定 3 次. 由于汞的质控样浓度比较低, ICP-OES 未做汞质控样的测试工作. 由表 5 可以看出, 质控测定结果均在理论值范围内, 说明 3 种方法有很好的准确性, 分析数据结果可靠.

表 5 不同测试方法对砷汞质控样品测试结果

Table 5 The results of As and Hg quality control samples by different test methods

	砷测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	汞测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
	(GSB 07-3171-2014 200447)	(GSB 07-3173-2014 202045)
原子荧光法	43.0	5.51
	43.7	5.47
	43.5	5.50
ICP-MS	45.7	5.37
	44.8	5.30
	46.1	5.17
ICP-OES	44.0	—
	42.8	—
	43.5	—
质控样品理论值	45.5±3.1	5.15±0.42

“—”未检测

2.3 方法精密度

利用不同测试方法对同一地下水样连续进样 6 次测定, 计算其相对标准偏差(RSD), 得到不同测试方法的精密度. 可以看出, AFS 法相对标准偏差砷为 0.51%, 汞为 4.15%; ICP-MS 法相对标准偏差砷为 0.56%, 汞为 4.96%; ICP-OES 法相对标准偏差砷为 1.47%, 汞为 3.92%(加标地下水水样). 3 种测试方法的精密度较好, 都符合地下水分析方法的测试要求.

3 结论(Conclusion)

地下水中砷汞的 3 种不同测试方法(AFS、ICP-MS、ICP-OES)在一定的浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上. 加标回收率和精密度较好, 质控测定结果均在理论值范围内, 说明 3 种方法有很好的准确性和稳定性, 分析数据结果可靠. AFS 和 ICP-MS 法砷检出限分别为 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 汞检出限分别为 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 都远低于相关水质标准检出限以及《地下水质量标准》规定的 I 类水限值, 完全能够满足地下水测试要求. 而 ICP-OES 法砷汞的检出限比较高, 分别为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 可用于受到污染的地下水样品检测.

参考文献 (References)

- [1] 王潇, 宋利辉, 王文军. 水文地质勘察中地下水重金属污染成因及治理 [J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(11): 128-129, 132.
- [2] 黄敬东. 浅谈地下水主要污染及防治措施 [J]. 广东化工, 2019, 46(7): 179-180.
- [3] 水和废水监测分析方法 (第四版 增补版). 北京: 中国环境出版社, 2012.
- [4] 徐朝秀. 原子荧光光谱法测定地表水中的砷、汞、硒 [J]. 化工设计通讯, 2023, 49(7): 190-192.
- [5] 中华人民共和国环境保护部. 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法: HJ 694—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [7] 郝伟, 李丽, 王蕴平, 等. 电感耦合等离子体质谱检测水中的汞 [J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1726-1728.
- [8] GB/T 5750.6—2023. 生活饮用水标准检验方法金属指标 [S].
- [9] 中华人民共和国环境保护部. 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 776—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [10] 陈金忠, 陈凤玲, 丁振瑞, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定自来水中铜、汞和铅 [J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(4): 417-418, 421.
- [11] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.