

【化学测定方法】

微波消解—原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法
测定土壤中的铜锌铅镉铬砷汞

张 泓, 吕维君, 茅建人, 吴连茂

(上海市疾病预防控制中心, 上海 200336)

[摘要] 目的:探索用微波消解对土壤中金属进行快速消解预处理的可能性。方法:微波消解土壤样品,原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法测定消解液中的微量元素铜锌铅镉铬砷汞含量。结果:测定值均在标样的不确定度范围内,相对标准偏差均小于 8%。结论:本法快速方便、准确度与精密度均令人满意。

[关键词] 土壤;微波消解法;原子吸收分光光度法;原子荧光光度法;铜,锌,铅,镉,铬,砷,汞

[中图分类号] O657.31

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2005)07-0830-02

土壤作为环境的组成部分,对人体健康的影响已越来越被人们关注,随着社会进步以及环保意识的提高,对土壤的检测也日趋引起有关部门的重视。土壤中金属的测定可采用不同的方法进行消解预处理,其多为湿法消解,操作复杂时间长,对试剂要求高。根据资料,国际上相关标准方法中土壤中金属元素测定的样品消解方法都为微波消解法^[1-3]。本文用微波溶样系统对土壤进行消解,消解后土壤中 7 种金属元素分别用原子吸收分光光度计和原子荧光光度计测定。本法方便、快速、准确。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 MDS-2002A 型压力自控密闭微波溶样系统, AFS-2201 型双道原子荧光光度计,原子吸收分光光度计 AA300(AA600 石墨炉)。

1.1.2 试剂 硝酸(优级纯)、氢氟酸(含量 48%, Merck 公司)。所有实验用水均为超纯水,电导率 $< 1 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。

1.2 标准

国家二级标准物质 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, As, Hg 储备液:

1.000 mg/ml; (上海市计量测试技术中心)。国家标准物质土壤标准参考样 GBW-07408(GSS-8)和 GBW-07403(GSS-3)(地矿部物化探所、测试所)。

1.3 测定方法

1.3.1 样品预处理

1.3.1.1 土壤的加工处理:将采集的土壤样品(一般不少于 500 g)混匀后用四分法缩分至 100 g,缩分后的土样经风干后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒或玛瑙棒碾压,通过 2 mm 尼龙筛(除去 2 mm 以上的砂砾),混匀。用玛瑙研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨,通过 100 目尼龙筛混匀后备用。

1.3.1.2 土壤的消解及微波条件

1.3.1.2.1 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr 的消解及微波条件:准确称取

0.5 g 左右干燥的土壤标准参考样或经上述加工的土壤样品,置于溶样杯中用少量水润湿,分别加入 10 ml HNO_3 和 5 ml HF,使酸和样品充分混合均匀。把装有样品的溶样杯放进干净的高压消解罐,拧上罐盖,进行微波消解。微波程序为:压力 0.5 MPa 加热 1 min—压力 1.0 MPa 加热 7 min—压力 1.5 MPa 加热 2 min。待冷却后取出溶样杯,置于 160℃ 电热板上加热挥发,蒸至近干移至 25 ml 容量瓶中,用纯水定容。

1.3.1.2.2 As, Hg 的消解及微波条件:准确称取 0.5 g 左右的土壤标准参考样或经以上加工的土壤样品,置于溶样杯中用少量水润湿,分别加入 3 ml 浓 HNO_3 和 7 ml H_2O 后同上操作。微波程序为:压力 0.5 MPa 加热 1 min—压力 1.0 MPa 加热 7 min,冷却后取出溶样杯,直接移至 25 ml 容量瓶中,定容。

1.3.2 测定 定容后样品分别用原子吸收分光光度计和原子荧光光度计测定。(其中 Cu, Zn, Pb, Cr 用火焰法, Cd 用石墨炉法, As, Hg 用原子荧光法)。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

土壤中存在大量的硅,而 Pb, Cr 包藏在土壤的矿物晶格中,且晶格比较稳定,只有 HF 才能破坏这类晶格^[4],经过试验:用 10 ml HNO_3 + 5 ml HF 提取 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr 效果为好,而 As, Hg 为易挥发元素,微波消解温度太高及长时间的电热加热挥发将使 As, Hg 挥发引起结果明显偏低。后我们选择用 20% HNO_3 消解后直接定容,取得了较好结果。表 1 为以上两种方法测得国家标准物质土壤标准参考样 GSS-3 各元素的回收率(不考虑标样的不确定度):

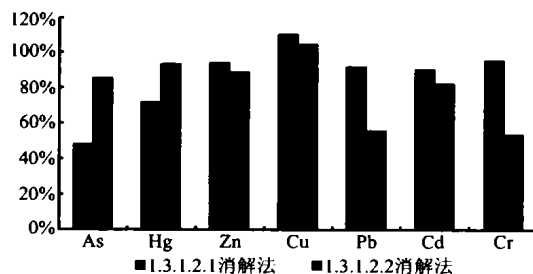


图 1 两种不同方法的比较

[作者简介] 张泓(1962-),女,副主任技师,主要从事水质和化妆品检验工作。

结果表明:在测定 As, Hg 时 1.3.1.2.2 消解法消解效果明显比 1.3.1.2.1 消解法好,而测定 Pb, Cr 时 1.3.1.2.1 消解法消解效果明显比 1.3.1.2.2 消解法好,在测定 Cu, Zn, Cd 时,1.3.1.2.1 消解法消解回收率约比 1.3.1.2.2 高 10% 左右。

2.2 测定方法的选择

根据以往工作经验,本文选择用原子吸收分光光度计和原子荧光光度仪测定消解液。

以下是在本法微波条件测定土壤标准参考样 GBW-07408 (GSS-8) 和 GBW-07403 (GSS-3) 中各金属元素的结果:

表 1 国家标准物质的平均测定结果及批间相对标准偏差 (RSD) ($n=6$)

元素	GSS-8 (mg/kg)	本法平均测定值 (mg/kg)	RSD (%)	GSS-3 (mg/kg)	本法平均测定值 (mg/kg)	RSD (%)
As	12.7 ± 1.7	11.9	6.31	4.4 ± 0.9	4.04	6.19
Hg	0.017 ± 0.004	0.016	4.55	0.060 ± 0.006	0.059	7.05
Zn	68 ± 6	69.0	3.41	31 ± 4	29.7	7.24
Cu	24.3 ± 1.8	24.6	3.30	11.4 ± 1.6	12.5	1.16
Pb	21 ± 3	19.2	4.92	26 ± 4	24.0	5.44
Cd	0.13 ± 0.05	0.126	6.16	0.059 ± 0.022	0.053	6.07
Cr	68 ± 8	64.9	4.27	32 ± 6	29.1	1.95

由此可见,本法的测定值均在标样的不确定度范围内,批间相对标准偏差均小于 8%。

2.3 应用

用本法测定了一批土壤样品,结果如下:

表 2 实际土壤样品测定结果 (mg/kg)

	As	Hg	Zn	Cu	Pb	Cd ($\times 10^{-3}$)	Cr
1#	7.65	0.18	166	53.5	59.5	6.15	84.5
2#	6.08	0.132	126	37.6	43.5	4.05	68.0
3#	5.45	0.089	101	46.9	34.0	3.21	58.0
4#	6.05	0.556	178	47.4	42.5	4.26	68.0
5#	6.18	0.200	141	43.2	58.5	6.21	61.5
6#	6.01	0.168	118	34.4	27.0	3.08	71.0

2.4 注意事项

我国土壤类型繁多成土母质及成土过程差异很大,因此标准土样与样品土壤的基质可能存在较大差异,在测定时应考虑这个因素。

由于 HF 会腐蚀仪器喷头,消解以后必须在电热板上挥发,以赶走绝大多数 HF。

在蒸至近干的过程中,溶解物应呈粘稠状,如果试样蒸干,会导致许多元素的测定结果偏低。

注意消解环境避免因环境中的金属影响测定结果。

加热板温度不能超过 200℃,否则聚四氟乙烯溶样杯会塑性变形。

土壤分解容器内必须用水完全浸湿,否则干燥试样和酸在微波加热时剧烈反应,容易爆炸。

在用石墨炉测定消解后的 Cd 时,需添加磷酸二氢铵和硝酸镁作为基体改进剂。

必须测定土壤的水分含量,测定结果需扣除样品中的水分含量,土样水分含量测定方法见 GB/T17134-1997。

[参考文献]

- [1] Väisänen A. Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 373: 93-97.
- [2] US EPA Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soil, and oil [S]. 1994.
- [3] ASTM. C1387-98 standard guide for the determination of technetium-99 in soil [S]. 2002.
- [4] 中国环境总站, 编. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

(收稿日期: 2005-02-28)