

微波消解—连续光源原子吸收光谱法测定土壤中的铅

王 妃, 王德淑

(铜陵市环境监测中心站, 安徽 铜陵 244000)

摘 要:采用微波消解—真空赶酸系统消解土壤, 连续光源火焰原子吸收光谱法测定土壤中铅, 方法检出限为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过对 2 个土壤标准样品进行 7 次测定, 测定均值在标准值范围内, RSD 分别为 2.3% 和 2.1%。将该方法用于实际样品的加标回收测试, 加标回收率分别为 95% 和 93%。用该方法与国标石墨炉法同时测定 4 个土壤实际样品, 两者结果无显著性差异, 而该方法处理样品更为省时省力。

关键词:连续光源; 原子吸收; 微波消解; 土壤; 铅

土壤中铅不仅影响作物产量, 而且会在作物体内富集积累^[1], 人体摄入累积铅的蔬菜对身体产生影响。因此, 测定土壤中的铅含量意义重大, 为土地的合理利用以及修复提供数据支撑。对于土壤样品中铅的测定, 前处理是至关重要的, 直接关系到测试结果的准确性。常规的前处理方法有: 电热板消解法、全自动石墨消解法、微波消解法。传统的电热板消解由于耗时长、加酸量大且分析测定空白值高、平行性差, 特别是大批量处理样品已不合适。目前广泛使用的是全自动石墨消解和微波消解。笔者采用微波消解—真空赶酸系统处理土壤样品, 在密闭的消解罐里高温高压消解, 加酸量少、消解时间短、消解效果好。真空赶酸系统较传统的赶酸器, 赶酸速度快, 大大提高了工作效率。

传统的火焰原子吸收光谱法由于运行成本低、分析速度快、光谱干扰少被广泛应用于重金属的测定, 但是由于其灵敏度低使应用受到一定的限制, 而高分辨率连续光源原子吸收光谱仪的问世解决了上述问题从而被广泛地应用于医疗^[2]、食品^[3]、环境^[4]等领域。其使用高压短弧氙灯作光源, 能量高, 大大提高了灵敏度。

对于环境监测领域, 测定土壤中的铅采用 GB/T17141—1997 石墨炉原子吸收光谱法^[5], 该法需要加入基体改进剂, 背景大、分析时间长、成本高, 而传统的火焰原子吸收由于灵敏度低, 无法准确测定土壤铅。高分辨率连续光源火焰原子吸收光谱灵敏度高, 相比于石墨炉原子吸收, 其分析速度快, 特别适合于当今形势下大批量土壤样品的分析。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

微波消解仪, MARS240/50, 美国 CEM 公司; 连续光源原子吸收分光光度计, ContrAA800, 德国耶拿分析仪器股份公司; 万分之一分析天平, AB204-S, 梅特勒; 恒温赶酸器, BFGS-20A, 北京信合达科技有限公司; 高能臼式研磨仪, MG100, 北京格瑞德曼仪器设备有限公司。

土壤标准物质 GSS-12, GSS-23, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所; 铅单元素标准溶液, $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 硝酸、盐酸, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 高氯酸, 优级纯, 天津政成化学制品有限公司; 氢氟酸, 优级纯, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 仪器条件

分析波长: 217.0005 nm ; 燃烧器高度: 6 mm ; 乙炔流量: $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 积分像素点: 7pixel。

1.3 土壤样品的制备

根据 GB/T17141—1997^[5]的方法制备土壤样品: 将采集的土壤样品(不少于 500 g)混匀后用四分法缩分至约 100 g。缩分后的土壤自然风干, 除去石子和动植物残体等异物, 用研磨仪研磨至全部通过 100 目尼龙筛, 混匀后备用。

1.4 土壤样品消解

准确称取 $0.1 \sim 0.3 \text{ g}$ 试样于微波消解罐中, 加 3 mL 盐酸、5 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸, 加盖浸泡过夜, 根据 HJ832—2017^[6]微波消解程序消解样品: 从室温 7 min 内升至 120°C , 保持 3 min, 梯

收稿日期: 2018-08-17 修回日期: 2018-09-17

第一作者简介: 王 妃(1987—), 女, 安徽黄山人, 工程师, 硕士研究生, 从事环境样品重金属分析工作。

度升温 5 min 内升至 160℃,保持 3 min,梯度升温 5 min 内升至 190℃,保持 25 min。消解完毕,冷却,打开消解罐,用少量去离子水冲洗消解罐内盖和外盖上的液体,并入消解罐中,加入 1mL 高氯酸,最后将消解罐放入赶酸器中 160℃抽真空赶酸至近干,用 1%硝酸定容至 25mL 容量瓶中待测,按以上消解步骤同时制备两个以上全程序空白样品。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

将 1 000 mg · L⁻¹ 铅单元素标准溶液配制成 50 mg · L⁻¹ 标准溶液中间液,取一定量中间液稀释成质量浓度为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mg · L⁻¹ 标准系列,按照 1.2 条件测定吸光度,并以质量浓度为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标绘制标准曲线,得到线性回归方程 $Y = 0.0709X + 0.000579$, $r = 0.9991$,满足分光光度法 $r > 0.999$ 要求。

2.2 检出限的测定

将全程序空白进行 11 次测定,根据 HJ168—2010 空白试验中检测出目标物^[7]来计算检出限,检出限(MDL) = $t_{(n-1,0.99)} * S$,其中 t 为自由度是 $n-1$,置信度为 99%时的 t 分布(单侧), S 为全程序空白 n 次平行测定的标准偏差。当称样量为 0.25 g,定容体积 25 mL 时,铅检出限为 0.02 mg · kg⁻¹。

2.3 土壤标准样品铅的测定

为了考察方法的准确度和精密度,用国家标准物质 GSS—12 和 GSS—23 对本方法进行验证,结果见表 1。标准物质 7 次测定平均值在标准值范围内,RSD% 满足日常分析要求,准确度、精密度结果满意。

表 1 土壤标准样品铅测定结果

土壤 标样	标准值 /(mg · kg ⁻¹)	测定值 /(mg · kg ⁻¹)	RSD /%
GSS—12	17—21	19	2.3
GSS—23	27—29	28	2.1

2.4 土壤样品回收率的测定

为了验证基体效应对火焰原子吸收法测定土壤消解液中铅的影响,对实际样品 1、2 进行加标测定,回收率结果见表 2。回收率结果满意,基体效应不影响土壤中铅的测定。

2.5 火焰法与石墨炉法比较

为了考察方法的可靠性,对 4 个土壤样品中的铅分别进行火焰法和国标石墨炉法测定,测定

结果及相对偏差见表 3。两种方法测定结果相对偏差在 0.2%~2.6%之间,结果无显著性差异,火焰法更为省时省力。

表 2 回收率测定结果

土壤 标样	标准值 /(mg · L ⁻¹)	测定值 /(mg · L ⁻¹)	RSD /%
95	0.418 3	0.798 6	0.40
93	0.368 1	0.601 0	0.25

表 3 火焰法与石墨炉法测定结果比较

土壤 样品	火焰法测 定结果 /(mg · kg ⁻¹)	石墨炉法 测定结果 /(mg · kg ⁻¹)	相对偏差 /%
1	37.0	35.1	2.6
2	29.4	29.3	0.2
3	24.5	23.8	1.4
4	61.2	60.6	0.5

3 结论

综上所述,使用微波消解—真空赶酸处理样品,连续光源原子吸收分光光度法测定铅有以下优点:

(1)微波消解—真空赶酸较传统的消解、赶酸系统更省时、环保。

(2)连续光源火焰原子吸收光谱法能获得更低的检出限,精密度、回收率结果令人满意。

(3)与石墨炉原子吸收法相比较,两者测定结果无显著性差异,但连续光源火焰原子吸收光谱法分析速度快,更适合当今形势下大批量样品分析。

参 考 文 献:

- [1] 宋玉芝. 土壤铅污染对水稻生长影响的研究[J]. 南京气象学院学报,2005,28(04):536-542.
- [2] 孙杨,郭芳,李梅. 高分辨率连续光源原子吸收光谱仪测定钠钙玻璃输液瓶中的铅[J]. 中国卫生标准管理,2015,6(33):121-122.
- [3] 王艳娇,谢锋,李占彬,等. 连续光源原子吸收光谱法测定白酒中铅锰[J]. 贵州科学,2014,32(06):75-77.
- [4] 李雪花,张明. 连续光源原子吸收光谱法同时测定水系沉积物中的铜铅镉锰[J]. 现代仪器,2011,17(02):72-74.
- [5] 国家环境保护局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:GB/T17141-1997 [S]. 北京:中国环境科学出版社,1997.
- [6] 国家环境保护局. 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法:HJ832-2017 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
- [7] 国家环境保护局. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ168-2010 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.