

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定土壤中镍

徐小艳¹, 孙远明¹, 田兴国²

(1 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642; 2 华南农业大学 科技处, 广东 广州 510642)

摘要:采用密闭式微波系统消解土壤样品,并用火焰原子吸收光谱法测定其镍含量.微波消解法与国标湿法消解相比,结果基本一致,但湿法消解耗时8~10 h,消耗试剂15~20 mL,而微波消解法只需3 h,消耗试剂9.5 mL.在微波消解最佳条件下,镍检出限为0.015 4 mg/L,加标回收率为97.4%~103.0%,相对标准偏差小于4.1%.

关键词:微波消解;火焰原子吸收光谱;土壤;镍

中图分类号:S151.9

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2008)03-0112-03

Determination of Nickel in Soil by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Digestion

XU Xiao-yan¹, SUN Yuan-ming¹, TIAN Xing-guo²

(1 College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2 Division of Science and Technology Management, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Soil samples were digested in an inclosed microwave system, then flame atomic absorption spectrometry was applied to determination of nickel in the samples. Compared with national standard method, the results tested by microwave digestion were almost consistent. But the proposed method was improved in digestion time and reagent. Under the optimum conditions, the detection limit was 0.015 4 mg/L with recoveries of 97.4% - 103.0%. The relative standard deviation of determination was lower than 4.1%.

Key words: microwave digestion; flame atomic absorption spectrometry; soil; nickel

镍是某些作物的必需元素,同时也是重要的环境污染物之一.土壤中镍的含量过高,就会对作物产生影响,并通过食物链进而对动物和人体产生危害.我国土壤环境质量标准明确规定了土壤中镍的限量^[1].目前,土壤中镍的测定,国标^[2]中试样处理方法为湿法消解.该法耗时长,消耗试剂量大.近年来,国内外众多学者对土壤、沉积物的消解前处理技术作了不少研究^[3-4],均取得了令人满意的结果.微波消解技术具有加热快、升温高、溶样快、试剂用量少、空白值低等优点,目前已广泛应用于生物、冶金、食品和环境等领域样品的前处理过程中^[5-7].本文采用微波消解-火焰原子吸收法测定土壤中镍,避免了国标方法中湿法消解的不足.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Ethos 微波消解系统(意大利 milestone 公司); AA6800 原子吸收光谱仪(日本岛津公司); Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司)

镍标准储备溶液:1.000 mg/mL,购于国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院.

镍标准使用液(50 mg/L)的配制:取镍标准储备液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 $\varphi = 1\%$ 硝酸溶液稀释至刻度,摇匀.标准土样 ESS-1 [镍标准值 $(29.6 \pm 1.8) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]:由中国国家标准物质中心提供.

收稿日期:2007-09-04

作者简介:徐小艳(1977—),女,实验师,在职博士研究生,E-mail:yanzixu_2001@scau.edu.cn

基金项目:广东省农业标准化专项资金(粤财农[2006]478号);华南农业大学校长基金(5100-K07320)

所用试剂均为优级纯,试验用水均为超纯水, $\rho > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

1.2 光谱条件

分析波长 232.0 nm,灯电流 15 mA,光谱通带宽 0.2 nm,燃烧器高度 7 mm,燃气流量 $1.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.3 样品的采集与制备

土壤样品采自广州东升菜场和从玉菜场蔬菜基地,按照梅花形布点法^[8]采集耕层土壤.将采集回的土壤样品经自然风干,除去动植物残体及碎石后,研碎过 20 目筛,再按四分法^[8]缩分至 100 g,进一步用玛瑙研钵碾碎过 100 目尼龙筛,混匀,贮于聚乙烯塑料瓶中备用.

1.4 样品处理

准确称取制备好的土壤样品 0.200 0 ~ 0.250 0 g,置于清洁干燥的微波消解罐中,用几滴超纯水润湿,加入硝酸 6 mL,氢氟酸 1.5 mL, H_2O_2 2 mL,浸泡 0.5 h. 加盖密封,放入微波消解装置中.按照优化消解程序消解完后,取出冷却至室温,移至 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水洗涤消解罐数次,并入烧杯,置于电热板上加热赶酸.待样品蒸至快干时,取下冷却,加 $\varphi = 1\%$ 稀硝酸溶解残渣,转入 50 mL 容量瓶,过滤定容,即可进行测定.同时做空白试验.

2 结果与分析

2.1 微波消解条件的选择

2.1.1 消解试剂的选择 在参考有关文献^[9-11]的基础上,选取 HNO_3 、HF、 H_2O_2 3 种消解试剂进行研究.称取 0.25 g 土壤样品,以 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 以及 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 3 种不同混合体系进行消解研究.结果表明, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 消化不完全,有可见黑色颗粒物; $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 能使样品基本消化完全,但溶液呈微黄色;而 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 消解后的样品溶液无色澄清透明,故采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 作为消解试剂.

2.1.2 微波消解程序优化 采用光纤压力自控密闭微波消解系统溶解样品时,可采用阶梯式升温加热的方法,避免因反应过于剧烈或分解产生大量的气体(如硝酸分解成 NO_2)而使压力骤升.本研究中使用的微波系统功率无须手动设定,控制终端可以根据即时消解温度与设定消解程序的吻合程度自动变频调节功率,因而温度和时间是影响消解效果的主要因素.用标准土样 ESS-1 进行对照,设计了 6 种不同的消解方案,考察温度和时间对测定结果的影响(表 1).从表 1 可知,在消解步骤 1 中,温度在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,镍的测定值与标准值都较吻合.综合

考虑仪器功耗和消解效率,选择了如表 2 的最佳微波消解程序.

表 1 不同微波消解程序对土壤中镍测定结果的影响

Tab. 1 Effects of different microwave digestion programs on testing nickel in soil

程序 program	步骤1 step 1	步骤2 step 2	步骤3 step 3	$w(\text{Ni})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	
				测定结果 tested results	标准值 standard value
1	140 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 5 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 20 min	24.9	29.6 $\pm$ 1.8
2	140 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 20 min	26.8	29.6 $\pm$ 1.8
3	160 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 5 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 20 min	29.3	29.6 $\pm$ 1.8
4	160 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 20 min	29.9	29.6 $\pm$ 1.8
5	180 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 5 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 20 min	28.6	29.6 $\pm$ 1.8
6	180 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 10 min	210 $^{\circ}\text{C}$, 20 min	29.0	29.6 $\pm$ 1.8

表 2 优化微波消解程序

Tab. 2 Optimal microwave digestion programme

步骤 step	t/min	$\theta/^{\circ}\text{C}$	P/W
1	10	160	1 000
2	5	210	1 000
3	20	210	1 000

2.2 样品前处理方法的比较

取标准土样 ESS-1 约 0.25 g,分别按微波消解法和国标方法^[2]消解处理,并用火焰原子吸收光谱法进行测定,每个样品做 5 个平行样,取平均值.试验结果(表 3)表明,微波消解法所耗时间短,试剂用量少.将 2 种方法的测定结果进行 t 检验^[12],当置信度为 95% 时, $t_{\text{计}} = 0.42$, $t_{\text{表}} = 2.31$, $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$,二者没有显著性差异,且在精密度、准确性、操作简便等方面微波消解法均优于国标方法.

表 3 2 种消解方法的比较

Tab. 3 Comparison between two digestion methods

方法 method	所耗时间 time/h	试剂用量 reagent/mL	相对标准偏差 relative standard deviation/%	$w(\text{Ni})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	
				测定值 tested value	标准值 standard value
微波消解法 microwave digestion method	3	9.5	4.1	30.7	29.6 $\pm$ 1.8
国标方法 national standard method	8~10	15~20	5.3	31.2	29.6 $\pm$ 1.8

2.3 校准曲线和方法检出限

分别吸取镍标准使用液 0、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 $\varphi = 1\%$ 硝酸溶液定容至刻度,摇匀,使镍的质量浓度为 0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mg/L . 在所选仪器条件下测定光密度(D),得到线性回归方程: $D = 0.055 2\rho + 0.000 6$ (其中, ρ 为溶液质量浓度),相关系数 $r = 0.999 9$. 对基

体空白溶液和样品溶液各进行 11 次测量,以空白值的 3 倍标准偏差除以标准曲线斜率确定检出限,为 0.015 4 mg/L.

2.4 回收率和精密度试验

对采集到的 3 个土壤样品,用微波消解法前处理,进行 10 次重复测定,计算相对标准偏差(RSD).按样品处理方法在土壤样品中加入适量的镍标准溶液,测定镍的含量,计算加标回收率.从结果(表 4)可以看出,该方法回收率为 97.4% ~ 103.0%,相对标准偏差为 1.6% ~ 3.0%,具有较高的准确度和精密度.

表 4 回收率和精密度
Tab. 4 Recovery and accuracy

土壤编号 no. of soil	标准镍加入量 added value/ (mg · L ⁻¹)	回收量 recovered value/ (mg · L ⁻¹)	回收率 recovery/%	相对标准偏差 relative standard deviation/%
1	1.000 0	1.029 8	103.0	1.6
2	1.000 0	0.974 1	97.4	3.0
3	2.000 0	1.986 5	99.3	2.8

3 结论

对于土壤中元素测定,消解试剂常采用多种酸的混合试剂. HClO₄ 是一种强氧化剂,能彻底分解有机物,但较少用于密闭系统的消解;HCl 不属于氧化剂,通常不用来消解有机物. 而 HNO₃ 作为一种强氧化剂,在微波能激发下有很理想的反应能力,广泛地用于释放固体样品中的痕量元素,使之成为可溶性的硝酸盐;HF 具有良好的飞硅效果;H₂O₂ 具有促进有机物分解的作用. 试验结果表明,以 HNO₃ + HF + H₂O₂ 混合酸作为消解试剂时,消解效果最好.

温度越高,时间越长,消解越完全. 但温度过高,时间太长又容易产生危险. 本研究采用阶梯式升温加热的微波消解程序. 经过试验,确定了最佳消解程序为:160 ℃,10 min;210 ℃,5 min;210 ℃,10 min,最大功率 1 000 W.

对土壤样品进行微波消解,用火焰原子吸收法

测定其中的镍含量,与国标方法相比,结果基本一致,但方法简便、省时,用酸量少,精密度好,回收率高,准确可靠,能满足大量样品快速检测的要求.

参考文献:

- [1] 国家环境保护局. GB15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [2] 国家环境保护局. GB/T 17139—1997 土壤质量镍的测定火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [3] SANDRONI V, SMITH C M, DONOVAN A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis[J]. Talanta, 2003, 60(4): 715-723.
- [4] 杨启霞,孙海燕,秦绍艳,等. 微波消解-原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉[J]. 环境科学与技术,2005,28(5):47-49.
- [5] 范华均,李攻科,栾伟,等. 微波溶样-石墨炉原子吸收光谱法测定大蒜中的铅、镉、铜[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(9):1503-1506.
- [6] 武攀峰,吴为. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定蔬菜中痕量铅和镉[J]. 环境监测管理与技术,2006,5(18):29-31.
- [7] 刘彦明,陈志勇,韩金土,等. 微波消解/电感耦合等离子体质谱测定鹿骨粉中微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(5):947.
- [8] 姚运先. 环境监测技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007:198.
- [9] OPYDO J. Cathodic adsorptive stripping voltammetry for estimation of the forest area pollution with nickel and cobalt[J]. Microchem Acta,2001,137:157-162.
- [10] 史啸勇,郁建桥. 微波消解-原子吸收光度法测定土壤中铜、锌、铅、镉[J]. 环境监测管理与技术,2003,15(1):32-33.
- [11] 杨屹,侯翔燕,王书俊,等. 微波消解-AAS 法测芦荟中微量金属元素锌、锰、铜、铅[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(12):1672-1675.
- [12] 袁春莲,刘国武. 分析化学[M]. 沈阳:吉林科学技术出版社,1997:42-43.

【责任编辑 李晓卉】