

EHD36-湿法消解-原子吸收法连续测定土壤中铅、镉、铜、 锌

喻帛

(佛山市农产品质量安全监督检测中心 广东 佛山 52800 电话: 13450839015)

摘要: 用 EHD36 消解仪进行消解, 探索出利用硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系实现土壤中铅、镉、铜、锌全分析的消解方法。避免使用盐酸, 既能达到全量分析的要求, 又能使基体干扰降到最小。通过对土壤有证标准物质的多次测定, 测定值均在其保证值范围内, 铅、镉相对标准偏差为 0.2% ~4.0% , 铜、锌相对标准偏差为 1.2% ~2.7%。

关键词: 原子吸收法 EHD36 土壤 铅、镉、铜、锌

Full analysis of lead, cadmium, copper and zinc in soil by EHD36-wet digestion and atomic absorption spectrometry

Yu Bo

(Foshan agricultural products quality and safety supervision and Inspection Center,
Guangdong province, Foshan, 528000, TEL:13450839015)

Abstract: Digest with EHD36 digestion, and explore the digestion system which use nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid to achieve a method for full analysis of lead, cadmium, copper, zinc in soil. Avoiding the use of hydrochloric acid, it has realized full quantitative analysis for soil, but also got a minimum matrix interference. Through the multiple determinations with certified reference materials of soil, the measured values are within the range of its guaranteed values, and it has got a relative standard deviation of 0.2% to 4.0% for lead and cadmium, and a relative standard deviation of 1.2% to 2.7% for copper and zinc.

Key words: Atomic absorption spectrometry, EHD36, soil, lead, cadmium, copper, zinc

1.引言

土壤受到重金属的污染后, 不但影响作物的生长而且进入食物链后会对人体健康产生极大危害, 土壤中的有毒有害物质也是大气污染和水体污染的重要污染源, 因此监测土壤中重金属含量的变化对保证农产品质量安全和环境保护具有重要意义。

《GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、《GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》测定铅、镉、铜、锌需采用不同的前处理方法, 既费时又费力。两个国标所用消解体系均为盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸, 使用盐酸会给实际操作带来诸多不便, 主要有: (1) 盐酸为易制毒化学品, 监管严格; (2) 一般进口盐酸才满足痕量分析的使用要求, 但进口盐酸需要办证征收额外费用且采购周期长; (3) 盐酸引入氯离子对石墨炉测定的干扰非常明显。本文结合本实验室的条件, 以土壤标准品为研究对象, 利用莱伯泰科 DigiBlock EHD36-iTouch 消解仪及配套使用的具盖聚四氟乙烯消解管对 GBW07424、GBW07429、GBW07430 系列有证土壤标准物质进行消解, 探索出实现铅、镉、铜、锌全分析的硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系, 质控样定值准确, 避免使用盐酸, 节省人力物力, 为今后大规模开展土壤中重金属污染物的测定提供技术支持。

2.实验

2.1 主要仪器与试剂

莱伯泰科 DigiBlock EHD36-iTouch 消解仪及配套使用的具盖聚四氟乙烯消解管；耶拿 contr AA700 原子吸收分光光度计；BP 211D Sartorius 电子天平；101-1-BS 电热恒温鼓风干燥箱（上海跃进医疗器械厂）；浓硝酸（EMSURE[®]，Merk）；氢氟酸（Suprapur[®]，Merk）；高氯酸（Suprapur[®]，Merk）；硝酸钯溶液 C(Pd)：1g/L；磷酸二氢铵溶液 10g/L；硝酸镁溶液 1g/L；铅、镉、铜、锌单元素溶液标准物质均为 1000 μg/mL（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院研制），标准使用液是用 1 000 mg / L 标准贮备液逐级稀释而成。分析过程中全部用水均使用 Milli-QA10 超纯水器产水，均使用符合国家标准分析纯以上化学试剂。所用玻璃仪器及聚四氟乙烯容器均需以 20%硝酸浸泡过夜，用水反复冲洗，最后用超纯水冲洗干净。

2.2 仪器工作条件

耶拿 contr AA700 原子吸收分光光度计，石墨炉程序升温参数见表 1（测铅、镉），火焰原子吸收分光光度计的工作条件见表 2（测铜、锌）

表 1 石墨炉程序升温参数（测铅、镉）

元素	铅	镉
测定波长 (nm)	283.3nm	228.8
积分模式	峰面积	峰面积
干燥 (°C/s)	80/20	80/20
干燥 (°C/s)	90/20	90/20
干燥 (°C/s)	110/10	110/10
灰化 (°C/s)	350/20	350/20
灰化 (°C/s)	650/10	500/10
自动归零 (°C/s)	650/5	500/5
原子化 (°C/s)	1600/4	1300/3
清除 (°C/s)	2450/4	2450/4
原子化阶段是否停气	是	是
进样量 (μL)	20	20
基改	NH ₄ H ₂ PO ₄ , 10g/L, 3μL Mg(NO ₃) ₂ , 1g/L, 5μL	Pd(NO ₃) ₂ , 1g/L, 5μL

表 2 火焰工作条件（测铜、锌）

元素	铜	锌
测定波长 (nm)	324.8	213.9

火焰性质	氧化性	氧化性
火焰类型	C ₂ H ₂ -空气火焰	C ₂ H ₂ -空气火焰
燃烧头类型	100mm	100mm
C ₂ H ₂ -air 流量	60L/h	50L/h
燃烧头高度	5mm	6mm
积分模式	Mean	Mean

3.样品处理及测定

EHD36 湿法消解: 准确称取 0.2~0.5g 样品于聚四氟乙烯消解试管中, 用水浸湿后加入 8mL 硝酸、3mL 高氯酸、5mL 氢氟酸并摇匀, 于 EHD36i-Touch 智能样品处理器消解, 升温程序如所示: a. 消解仪升温至 120℃, 保持 30min; b. 消解仪升温至 150℃, 保持 180min; c. 消解仪升温至 190℃, 保持 30min 后取下消解罐盖子, 保持 190℃进行彻底的消解并赶酸至样品呈不流动的湿盐状剩余 1mL 左右, 加 10mL 超纯水赶酸至溶液剩余 1mL 左右, 重复赶酸一次。最后将溶液转移至 25mL 容量瓶中, 用超纯水少量多次洗涤消解试管, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用, 同时做试剂空白。

4.结果及讨论

4.1 消解加热方式的选择

样品前处理方法是土壤中重金属含量准确测量的一个环节, 不同的前处理方法对样品的准确性、重复性影响很大。国标土壤消解采用传统的电热板-聚四氟乙烯坩埚消解方法, 从操作者的便利、安全角度及实验可控角度来看, EHD36 石墨消解仪-聚四氟乙烯消解试管进行土壤消解的优势主要有: (1) 消解管比较长, 取拿方便; 坩埚消解用到坩埚钳, 操作不慎容易倾倒, 危险系数增大; (2) 采用环绕加热方式, 减少了同一样品不同部位的温度差, 也缩小了样品间的温度差, 加快了消解速度, 同时也提高了实验的重复性和稳定性; (3) 采用 PID 温控系统, 控温精度高, 可保证仪器温度的稳定性, 可自由设置升温程序, 实现消解、赶酸无人值守, 节省人工操作, 提高工作效率; (4) 整机采用特殊保温材料, 在消解过程中可以节能 70%。

4.2 铅、镉石墨炉法基体改进剂的选择

土壤的消解液在测定铅和镉时存在严重的基体干扰, 在严格选择消解体系的情况下仍不能消除这方面的影响。此次试验用耶拿 contr AA700 原子吸收分光光度计, 采用磷酸二氢铵、硝酸镁、硝酸钡等基改摸索条件, 通过改变基改种类、混合使用基改、基改浓度以及基改进样量, 发现石墨炉测定土壤中的铅时, 最好的基体改进剂是 NH₄H₂PO₄ 和 Mg(NO₃)₂ 混合基改, 基改浓度和进样量分别为 NH₄H₂PO₄, 10g/L, 3μL 和 Mg(NO₃)₂, 1g/L, 5μL, 此条件下原子化的过程中能得到非常好的峰形, 质控样的值也做得比较准; 石墨炉部分测定土壤中的镉时, 最好的基体改进剂是 Pd(NO₃)₂, 浓度为 1g/L, 进样量为 5μL, 此条件原子化过程峰形较好且质控样定值准确。

4.3 火焰标液酸度的选择

铜、锌混标介质浓度分别采用 1%硝酸、3%硝酸、5%硝酸, 经过对比发现 1%硝酸介质标液测定土壤铜、锌结果更稳定、更准确, 且通过测定 PH 值发现样品溶液的 PH 值更接近 1%硝酸的值, 所以标液的酸度宜采用 1%的硝酸。

4.4 方法检出限

本方法所得的检出限（按照称取 0.5g 试样消解定容至 25mL 计算）：铅 0.03mg/kg；镉 0.007 mg/kg；铜 0.04mg/kg；锌 0.3mg/kg，符合《GB/T 17138-1997 土壤质量 铜锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的规定要求。

4.5 准确度和精密度

同时称取 GBW07424、GBW07429、GBW07430 土壤标准物质各 3 份，用 HNO₃-HF-HClO₄ 体系消解，铅、镉石墨炉测定，铜锌火焰测定，结果如表 3 所指示。铅镉相对标准偏差为 0.2% ~4.0%，铜锌相对标准偏差为 1.2% ~2.7%。

表 3 方法的精密度和准确度

元素	土壤标样	保证值 mg/kg	总均值 mg/kg	RSD%
铅	GBW07424	22±2	21.1	0.2
	GBW07429	38±2	37.0	1.6
	GBW07430	61±2	60.5	1.5
镉	GBW07424	0.105±0.013	0.097	4.0
	GBW07429	0.21±0.02	0.20	2.1
	GBW07430	0.25±0.02	0.24	4.0
铜	GBW07424	19±1	18.3	2.7
	GBW07429	37±2	35.9	1.4
	GBW07430	32±2	30.6	1.2
锌	GBW07424	60±4	62.7	1.7
	GBW07429	94±4	93.4	1.5
	GBW07430	100±8	97.9	2.0

5.注意事项

(1) 湿法消解过程中，室内环境的控制非常重要。实验室需无尘，通风厨、消解仪、操作台面、烘箱、等必须清洁无尘，所用的器皿和试剂以及去离子水均不能含痕量锌。在实验之前，用约 20%硝酸浸泡所有器皿 12 h 以上，且用大量自来水、超纯水仔细冲洗干净。此外，加酸过程中乳胶手套、护手霜均会影响测定结果，我们整个实验过程中使用洁净的薄膜手套、避免使用化妆品。

(2) 由于消解时使用氢氟酸，故不能使用玻璃制品，如移液管、烧杯、表面皿等，否则将严重影响测定结果。

(3) 消解完后的消解液必须赶酸，否则将导致测定结果明显偏低，本次实验条件赶酸两次，每次 10mL 超纯水赶酸。赶酸时将试样蒸至不流动的湿盐状态，不可干透，因为此时铁盐可能因脱水生成难溶的氧化物而包夹待测金属，使结果偏低。

参考文献：

[1]张扬祖：《原子吸收光谱分析应用基础》，华东理工大学出版社

[2]GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

[3]GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法