

火焰原子吸收测定土壤中钴微波消解优化的研究

张继业, 李正军 (资阳市环境监测站, 四川资阳 641300)

摘要 [目的] 为了探索准确、高效测定土壤中重金属钴的微波消解方法。[方法] 通过对原子吸收法测定土壤中钴的前处理环节微波消解条件的优化, 于电热板赶酸环节添加高氯酸。[结果] 在不延迟测定时间的情况下, 弥补了微波消解仪禁止使用高氯酸的不足。[结论] 利用成熟的硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系, 提高测定效率, 保证测定结果准确。

关键词 微波消解; 火焰原子吸收分光光度法; 土壤; 钴

中图分类号 S153.6 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)03-00722-01

Determination of Microwave Digestion of Cobalt in Soil with Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Ji-ye et al (Ziyang City Environmental Monitor Station, Ziyang, Sichuan 641300)

Abstract [Objective] The research aimed to explore the accurate and efficient microwave digestion method of cobalt in the soil. [Method] The determination of cobalt in soil was improved by atomic absorption method of preprocessing of microwave digestion conditions, and the perchloric acid during the driving acid was added on the electrothermal plate. [Result] Without delay the measurement time, the deficiency of the microwave digestion instrument prohibiting the use of perchloric acid was made up. [Conclusion] Using mature nitric hydrofluoric acid perchloric acid digestion system, the determination of efficiency was improved and the accuracy of measurement results were ensured.

Key words Microwave digestion; Flame atomic absorption spectrometry; Soil; Cobalt

钴是中等活泼的金属元素。常吸入或暴露于钴含量高的环境中会引起钴中毒。目前, 测定土壤中钴的方法主要有 X-射线荧光光谱法、ICP-AES 法、MIBK 萃取光度法和原子吸收分光光度法等^[1-4]。火焰原子吸收分光光度法作为一种常用的、简便准确的方法可以应用在很多重金属元素的测定方面, 但是土壤样品前处理对于重金属元素的测定至关重要。目前, 原子吸收法测定土壤中钴没有国标, 且文献中的前处理方法很多是电热板消解。在目前微波消解应用普遍的情况下, 探索可以准确、高效测定土壤中重金属钴的微波消解方法尤为重要。

1 材料与方法

1.1 仪器设备 火焰原子吸收分光光度计: 美国 PE AA800; 空心阴极灯: 美国 PE, 钴空心阴极灯; 微波消解仪: 美国 CEM MARS XPRESS 6; 电热板: Botonyc BHW-09C。

1.2 试剂试样 钴标准储备液: 美国 Accustandard 100 mg/L; 测试样品: GBW07403 (GSS-3), GBW07405 (GSS-5), GBW07406 (GSS-6); 盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸, 优级纯。

1.3 试样条件

1.3.1 样品前处理。 准备 16 只消解罐。在 12 支消解罐中, 准确称取 0.300 0 g 国家土壤一级标准参考样 (GSS-3、GSS-5、GSS-6) 各 4 份, 其中 2 份 (6 支) 加入浓度为 0.05 mg/L 的 Co 标准溶液, 另外 4 支加入去离子水 0.5 ml。每只消解罐加入 3 ml 硝酸、3 ml 氢氟酸, 旋紧盖子, 轻摇, 放入微波消解仪中。按表 1 条件设置消解条件。消解完毕、冷却后加 2 ml 高氯酸, 置于电热板上蒸至近干, 冷却, 转移至 50 ml 容量瓶中, 用浓度 1% 硝酸溶液定容, 待测。

1.3.2 火焰原子吸收法的测定。 用浓度 1% 硝酸将 100 mg/L 钴标准溶液逐级稀释配制成为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的标准系列。火焰原子吸收分光光度计参数为波长

240.7 nm, 狭缝 0.2 nm, 观测高度 10.3 mm, 灯电流 2.00 mA, 火焰空气-乙炔贫燃性火焰。测定标准曲线系列, 同时分析测试空白样品、GSS-3、GSS-5、GSS-6 有证标准物质试样以及 GSS-3、GSS-5、GSS-6 有证标准物质试样加标样。

表 1 微波消解仪参数

步骤	消解初始	升温时间	消解目标	保持时间
	温度//℃	min	温度//℃	min
Step1	室温	7	120	3
Step2	120	5	160	3
Step3	160	5	200	30

2 结果与分析

2.1 标准曲线 Co 标准曲线绘制结果, 见图 1。

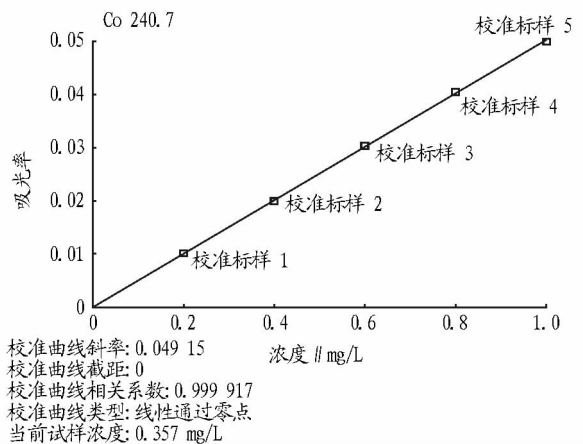


图 1 Co 标准曲线

2.2 方法检出限 对全程序空白样品平行测定 20 次, 发现标准偏差为 0.029, 方法的检出限为 0.6 mg/kg。

2.3 准确度与精密性 GSS-3、GSS-5、GSS-6 有证标准物质及其加标回收试验测定结果见表 2。GSS-3、GSS-5、GSS-6 有证标准物质测定相对误差分别为 1.2%、1.3% 和 3.4%; 加标回收率分别为 105.2%、97.2% 和 104.0%。

作者简介 张继业 (1982 -), 男, 山西孝义人, 工程师, 从事环境监测与规划评价方面的工作。

收稿日期 2014-01-09

(下转第 769 页)

后动作缓慢直至死亡。通过新烟碱类杀虫剂和咪唑类离子液体的混配,发现只有吡虫啉 + 溴化 1-丁基-3-甲基咪唑按 1:1 比例混配之后具有增效作用,啶虫脒 + 溴化 1-乙基-3-甲基咪唑按 4:1 比例混配后具有拮抗作用,其他比例均为相加作用。

通过电镜发现咪唑类离子液体对斜纹夜蛾体壁微绒毛的影响,电镜快照中可以看出,体壁微绒毛的收缩、稀疏、塌陷甚至出现空洞,据此可以推断药液是通过变形的体壁渗透进虫体内导致其死亡。

咪唑类离子液体进入到虫体体内,对斜纹夜蛾产生了一定的毒杀作用,并对其体内的酶也产生了一定的影响。通过测定 3 种咪唑类离子液体对斜纹夜蛾体内的乙酰胆碱酯酶活性的影响发现,溴化 1-乙基-3-甲基咪唑从整体上看,经过 LC_{20} 浓度处理后呈始终抑制趋势,经过 LC_{50} 浓度处理后呈先抑制后诱导的趋势;溴化 1-丁基-3-甲基咪唑整体上看,经过 LC_{20} 浓度处理后呈先抑制后诱导的趋势,经过 LC_{50} 浓度处理后呈始终抑制的趋势;1,2-二甲基咪唑整体上看,经过 LC_{20} 浓度处理后呈先抑制后诱导的趋势,经过 LC_{50} 浓度处理后呈先诱导后抑制的趋势。

参考文献

- [1] 姚文辉. 斜纹夜蛾的生物学特性[J]. 华东昆虫学报,2005,14(2): 122 - 127.
- [2] 丁锦华,苏建亚. 农业昆虫学: 南方本[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002:281.
- [3] 吴世昌,顾言真,王冬生. 斜纹夜蛾的抗药性及其防治[J]. 上海农业学报,1995,11(2): 39 - 43.

- [4] ARMES N J, WIGHTMAN J A, JADHAV D R, et al. Status of insecticide resistance in *Spodoptera litura* in Andhra Pradesh, India[J]. Pesticide Science, 1997, 50(3): 240 - 248.
- [5] KRANTHI K R, JADHAV D R, WANJARI R R, et al. Carbamate and organophosphate resistance in cotton pests in India, 1995 to [J]. Bulletin of Entomological Research, 2001, 91(1): 37 - 46.
- [6] KRANTHI K R, JADHAV D R, KRANTHI S, et al. Insecticide resistance in five major insect pests of cotton in India[J]. Crop Protection, 2002, 21(6): 449 - 460.
- [7] H UANG S, XU J, HAN Z. Baseline toxicity data of insecticides against the common cutworm *Spodoptera litura* (Fabricius) and a comparison of resistance monitoring methods[J]. International Journal of Pest Management, 2006, 52(3): 209 - 213.
- [8] 周桃美,高静华,郑允. 十字花科蔬菜三种鳞翅目害虫抗药性之探讨[J]. 中华农业研究, 1984, 33(3): 331 - 336.
- [9] 黄水金. 斜纹夜蛾 (*Prodenia litura* Fabricius) 防治研究进展[J]. 江西农业学报, 1998, 10(3): 65 - 69.
- [10] 赵锋,王沫,李建洪. 小菜蛾对九种杀虫剂的抗药性[J]. 昆虫知识, 2006, 43(5): 640 - 643.
- [11] SWATLOSKI R P, HOLBREY J D, MEMON S B, et al. Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids[J]. Chemical Communications, 2004(6): 668 - 669.
- [12] PRETTI C, CHIAPPE C, PIERACCINI D, et al. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Green Chemistry, 2006, 8(3): 238 - 240.
- [13] CHO C W, PHAM T P T, JEON Y C, et al. Toxicity of imidazolium salt with anion bromide to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*: Effect of alkyl-chain length[J]. Chemosphere, 2007, 69(6): 1003 - 1007.
- [14] LUO Y R, WANG S H, YUN M X, et al. The toxic effects of ionic liquids on the activities of acetylcholinesterase and cellulase in earthworms[J]. Chemosphere, 2009, 77(3): 313 - 318.
- [15] 卢珩俊,陆胤,徐冬梅,等. 咪唑类离子液体系列对卤虫的急性毒性研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(3): 454 - 460.

(上接第 722 页)

表 2 有证标准物质测试数据

mg/L

序号	GSS-3		GSS-5		GSS-6	
	标样	加标样	标样	加标样	标样	加标样
1	0.032 9	0.085 2	0.071 1	0.120 3	0.042 9	0.095 0
2	0.033 5	0.086 2	0.072 3	0.119 9	0.042 3	0.095 0
3	0.030 6	0.081 7	0.069 4	0.117 8	0.044 9	0.097 5
4	0.031 2	0.084 1	0.068 2	0.117 3	0.045 2	0.095 6
5	0.031 2	0.084 6	0.069 4	0.118 6	0.042 1	0.093 4
6	0.031 8	0.084 9	0.067 6	0.115 7	0.041 7	0.094 6
平均值//mg/L	0.031 9	0.084 5	0.069 7	0.118 3	0.043 2	0.095 2
标准物质浓度//mg/L	0.032 3	-	0.070 6	-	0.044 7	-
相对误差//%	1.2	-	1.3	-	3.4	-
加标量//mg/L	-	0.05	-	0.05	-	0.05
加标回收率//%	-	105.2	-	97.2	-	104.0

3 结论

与传统的电热板消解法相比,微波消解操作简便,省时,省药,方法的准确度与精密度较高。通过试验优化微波消解程序,样品消解呈现清亮无残渣;在 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 微波消解后电热板赶酸环节加入 HClO_4 ,使得土壤样品消解更彻底,在没有延长前处理时间的情况下,保证测定结果的准确度和精密度。

参考文献

- [1] 陈静. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中痕量钴[J]. 现代农业科技, 2011(11): 11 - 12.
- [2] 何清明. 土壤与固体废物监测技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [3] 陈春秀,罗婉前. 土壤中钴镍火焰原子吸收测定[J]. 中国环境监测, 1990(6): 102 - 106.
- [4] 任兰,杜青,姚朝英. 微波消解-火焰原子吸收法测定土壤中的钴[J]. 化学分析计量, 2008(17): 38 - 39.