

微波消解原子分光光度法测定土壤中锌含量消解液的筛选

耿昭克 (青海省水文水资源勘测局, 青海西宁 810000)

摘要 [目的] 筛选微波消解原子分光光度法测定土壤中锌含量的最优消解液。[方法] 采用微波消解原子分光光度法测定土壤中锌含量, 分别用盐酸+硝酸+氢氟酸、盐酸+硝酸+双氧水作为消解液, 对土壤样品进行微波消解, 通过对比分析试验, 优化合适的消解液。[结果] 微波消解原子分光光度法测定土壤锌含量过程中, 采用盐酸+硝酸+氢氟酸消解液, 消解较为完全, 但是吸光度异常、无规律偏高, 导致试验失败; 盐酸+硝酸+双氧水消解液, 能溶解土壤中大部分锌元素, 满足分析要求。[结论] 采用盐酸+硝酸+双氧水作为消解液测定土壤锌含量满足分析精度要求。

关键词 微波消解; 原子分光光度法; 土壤; 锌; 消解液

中图分类号 S158.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)19-156-02

Selection of Digestion Solution for Determining Zn in Soil by Microwave Digestion-FAAS

GENG Zhao-ke (Qinghai Province Hydrology and Water Resources Survey Bureau, Xining, Qinghai 810000)

Abstract [Objective] To select the optimal digestion solution for determining Zn in soil by microwave digestion - FAAS. [Methods] microwave digestion - FAAS was applied. Hydrochloric acid + nitric acid + hydrofluoric acid and hydrochloric acid + nitric acid + hydrogen peroxide solution were taken as digestion solution separately. And comparative analysis experiment was carried. [Results] In the process of determining Zn in soil by microwave digestion - FAAS, the digestion was complete when using hydrochloric acid + nitric acid + hydrofluoric acid as digestion solution, but the absorbance was abnormal and irregularity was high, leading to failure of the experiment; hydrochloric acid + nitric acid + hydrogen peroxide solution as the digestion solution could dissolve most Zn element in soil and satisfy the analysis requirement. [Conclusion] Taking hydrochloric acid + nitric acid + hydrogen peroxide solution as the digestion solution meets requirement of analysis precision in determining the soil Zn content.

Key words Microwave digestion, FAAS, Soil, Zn, Digestion solution

农田土壤是农业生产的主要载体,也是生态环境的重要组成部分。锌是农作物生长所必需的微量元素,对植物的生长和光合作用有重要作用。然而,锌作为一种重金属,其含量的高低,不但会影响植物生长和光合作用,还与食品质量与安全密切相关。因此,监测土壤中锌含量对食品安全、土壤生态环境保护具有重要意义。火焰原子吸收分光光度法检测重金属具有操作简便、反应灵敏、结果准确、降低操作人员劳动强度等优点,目前广泛应用于冶金、地质、采矿、石油、轻工、农业、医药、卫生、食品及环境监测等方面的常量及微量元素分析中。近年来,微波消解法以加热快、消解能力强、消耗溶剂少、消解时间短等优点,在土壤成分分析、植物营养检测、食品分析及科研教学等领域应用广泛。目前常用的消解方法有湿法、干灰化法和微波消解3种。GB/T 17138—1997^[1]使用的方法是湿法消解,主要用于测定土壤中Cu、Zn等重金属元素含量。湿式消解法采用硝酸+氢氟酸+高氯酸的溶剂组合对土壤样品进行消解,存在酸消耗量大、消解时间长、试样容易污染、消解程度不易掌握等缺点,且由于高氯酸与有机物接触易发生爆炸,在微波消解法中禁止使用高氯酸,一般推荐采用氢氟酸或双氧水代替。潘本锋等^[2]研究表明,锌含量检测过程中,采用氢氟酸作为消解液,会对空白和样品的测定结果产生正干扰,导致检测失败。笔者采用微波消解原子分光光度法检测土壤中的锌含量,分别用盐酸+硝酸+氢氟酸、盐酸+硝酸+双氧水作为消解液对土壤样品进行微波消解,优化选择消解液,旨在为提高土壤中锌含量检测的成功率和精确度提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 仪器:原子吸收分光光度计(A3 AFG-12型,北京普析通用仪器有限责任公司)、微波消解仪(MARS5, CEM公司)、分析天平、锌空心阴极灯、空气压缩机。试剂:盐酸、硝酸、氢氟酸、氢氟酸(均为优级纯);GSS-13土壤标准物质、锌标准溶液(500 μg/mL)、超纯水、氩气、乙炔(纯度≥99.99%)。玻璃器皿:移液管、烧杯、容量瓶等实验室常规玻璃仪器洗净备用。0.2%硝酸:取2 mL硝酸至1 000 mL容量瓶,用超纯水定容后转移至细口瓶保存备用。10 μg/mL锌标准溶液:取10 mL锌标准溶液(500 μg/mL)至500 mL容量瓶,用0.2%硝酸定容。

1.2 仪器工作条件 根据仪器使用经验,优化原子吸收分光光度计火焰测量条件:波长213.8 nm,灯电流1.3 mA,狭缝0.7 nm,负高压230.5 V,空气流量17.0 L/min,乙炔流量2.0 L/min。

1.3 土壤样品 用分析天平称取A、B 2组各4份GSS-13土壤标准物质,每份试样为0.10~0.15 g,分别标记为A₁、A₂、A₃、A₄和B₁、B₂、B₃、B₄,放入50 mL消解罐(PFA材质)中。A、B 2组试样质量:A₁、A₂、A₃、A₄的质量分别为0.121 1、0.134 8、0.115 7、0.126 6 g, B₁、B₂、B₃、B₄的质量分别为0.123 1、0.115 3、0.136 5、0.128 8 g。

1.4 试验方法

1.4.1 测定方法 土壤中锌含量采用GB/T17138—1997方法检测,土样消解方法:称取0.10~0.15 g土壤样品,采用微波消解法对土壤试样进行消解,分别以盐酸+硝酸+氢氟酸、盐酸+硝酸+双氧水作为消解液,消解后定容于50 mL容量瓶中,以火焰原子吸收光谱法测定土壤样品消解液中的锌含量。

土壤中锌含量的计算公式： $w = (c_0 \times v) / m$ (1)

式中， w 为土壤样品中锌含量， $\mu\text{g}/\text{g}$ ； c_0 为样品消解溶液中锌含量， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ； v 为样品消解溶液定容后的体积， mL ； m 为土壤样品质量， g 。

1.4.2 微波消解。将称取的土样分别用 3 mL 水润湿后，2 组分别加空白样 A_0 和 B_0 做全程序空白试验，A 组加入 3.0 mL HCl + 6.0 mL HNO_3 + 3.0 mL HF，B 组加入 3.0 mL HCl + 6.0 mL HNO_3 + 3.0 mL H_2O_2 ，加盖，在微波消解仪上进行如下消解程序：1 200 W 4 min 到 100 $^\circ\text{C}$ ，保持 5 min；1 200 W 4 min 到 160 $^\circ\text{C}$ ，保持 5 min；1 200 W 4 min 到 210 $^\circ\text{C}$ ，保持 15 min。

消解程序完毕，待消解室冷却，取出消解罐可见，A 组土壤样品消解溶液无固体残渣，呈黄色透明，消解较完全。B 组土壤样品消解溶液有少量颗粒状晶体残渣，呈土黄色微浊，消解不完全。

1.4.3 赶酸。将消解溶液转移至 50 mL 烧杯中用蒸馏水洗涤消解罐 2~3 遍倒入烧杯，将烧杯置于电热板上进行赶酸，至试液为 1~2 mL，转移至 50 mL 容量瓶中，加超纯水定容至标线，静置 20~30 min 后测定吸光度。

1.5 校准曲线的绘制 分别转移 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 mL 锌标准溶液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 到 100 mL 容量瓶，用 0.2% 硝酸定容，静置 5~10 min 后测定吸光度。测定标准液浓度系列吸光度见表 1。

表 1 校准曲线绘制条件

Table 1 Plotting conditions for alibration curve

序号 No.	锌标准溶液 加入体积 Volume of Zn standard solution mL	标准液浓度 Concentration of standard solution $\mu\text{g}/\text{mL}$	吸光度 A_1 Absorbance A_1
1	0	0	0.006
2	1.00	0.10	0.076
3	2.00	0.20	0.133
4	4.00	0.40	0.254
5	6.00	0.60	0.374
6	8.00	0.80	0.473

用标准系列浓度和吸光度绘制标准曲线如下：

$$y = 0.5853x + 0.0145 \quad (2)$$

式中， x 为样品吸光度； y 为试液浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。相关系数 (R^2) 为 0.9983，斜率为 0.5853，截距为 0.0145 (图 1)。

2 结果与分析

对 2 组样品试液进行检测，将吸光度带入 (2) 式计算锌浓度，将试液锌浓度带入 (1) 式计算土壤试样锌含量。测定结果表明，样品试液 A_0 为 0.781，4 个土壤试液的吸光度为 0.815~1.416，样品吸光度不平行；样品试液空白和土壤试液吸光度均超出测定标准曲线的上限，无法计算锌含量，试验失败。

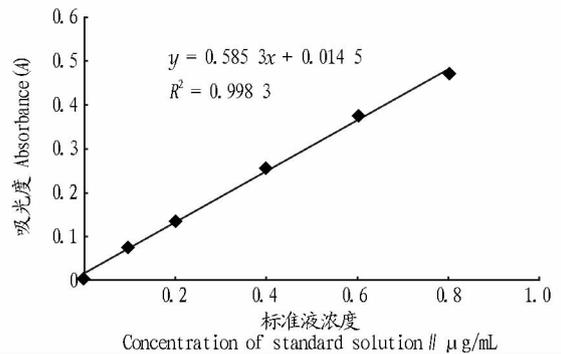


图 1 校准曲线

Fig. 1 Calibration curve

由表 2 可知， A_0 为 0.009，4 个土壤试液的吸光度较平行，为 0.099~0.120，均在标准曲线范围内；计算得到锌含量为 62.5~67.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，均在土壤试样锌标准值 [(65 \pm 3) $\mu\text{g}/\text{g}$] 范围内，满足标准物质的检测精度要求。

表 2 B 组锌含量测定结果

Table 2 Zn determination results of group B

组别 Group	吸光度 Absorbance	试液锌浓度 Zn concentration of test solution // $\mu\text{g}/\text{mL}$	计算锌含量 Calculated Zn content // $\mu\text{g}/\text{g}$
B_0	0.009	—	—
B_1	0.112	0.167	67.8
B_2	0.099	0.148	64.0
B_3	0.120	0.179	65.5
B_4	0.108	0.161	62.5

由此可见：①采用盐酸 + 硝酸 + 氢氟酸作为消解液，消解土壤较为完全，但是检测所得吸光度异常，无规律偏高，导致试验失败，这可能由于试验过程中氢氟酸会腐蚀溶解接触到的玻璃器皿 (一般仪器玻璃中 ZnO 含量达 1.7%^[3]) 对试验产生正干扰所致。②采用盐酸 + 硝酸 + 双氧水作为消解液，土壤消解有微量结晶残渣，但是锌含量均在土样标准值范围之内，说明采用盐酸 + 硝酸 + 双氧水作为消解液，能溶解土壤中的大部分锌元素，满足分析精度要求。

3 结论

经试验对比分析，采用微波消解火焰原子分光光度法检测土壤中锌时，采用盐酸 + 硝酸 + 氢氟酸作为消解液，氢氟酸会对试验产生正干扰，导致试验失败；采用盐酸 + 硝酸 + 双氧水作为消解液，能得到较为准确的锌含量，可以有效提高检测效率。

参考文献

- [1] 中国环境监测总站. 土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17138—1997[S]. 北京: 中国环境监测总站, 1998.
- [2] 潘本锋, 董建国, 赵军, 等. 原子吸收法测定土壤中锌在样品消解阶段使用氢氟酸的注意事项[J]. 大众科技, 2007(7): 94-95.
- [3] 刘珍. 化验员读本: 上册[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-2.