

土壤中铜、镍、铅三种元素的前处理条件优化

马亚娟¹ 陈丽娟² 刘爱萍² 尹卫萍³

1 苏州捷盈环境检测有限公司 2 江苏新锐环境监测有限公司 3 江苏省环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v5i5.1645

[摘要] 通过改变微波消解仪的运行功率、消解用酸量、赶酸仪温度、消解前先在赶酸仪上进行土壤预处理消解,对土壤中铜、镍、铅三种元素进行前处理,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定,测得标准物质中铜、镍、铅三种元素的精密度和准确度良好。

[关键词] 土壤; 铜; 镍; 铅; 微波消解

中图分类号: Q938.1+3 **文献标识码:** A

Optimization of Pretreatment Conditions for Cu, Ni and Pb in Soil

Yajuan Ma¹ Lijuan Chen² Aiping Liu² Weiping Yin¹

1 Suzhou jieying environmental testing Co., Ltd 2 Jiangsu Xinrui environmental monitoring Co., Ltd

3 Jiangsu Environmental Monitoring Center

[Abstract] Copper, nickel and lead in soil were pre-treated by changing the operating power of microwave digester, the amount of acid used for digesting, the temperature of the digester, and the pretreatment of soil on the digester before digesting. Determination by inductively coupled plasma emission spectrometer, the precision and accuracy of the three elements of copper, nickel and lead in the standard material are good.

[Keywords] soil; copper,nickel; plumbum; microwave digestion

土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB36600-2018)对土壤中重金属项目制定了风险筛选值和管制值^[1]。土壤中重金属样品含量测定的关键环节在于前处理过程中的消解,不同的消解方式影响着测定结果的准确性。寻求准确、快速的测定土壤中重金属含量的前处理方式非常重要^[2]。

目前土壤重金属测定的常用方法包括土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法HJ491-2019^[3]和土壤和沉积物12种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法HJ803-2016^[4]。两种方法前处理都用到了微波消解,但样品取样量、消解用酸量和微波程序差别很大,笔者通过改变微波消解仪的运行功率、消解用酸量、赶酸仪温度、消解前先在赶酸仪上进行土壤预处理消解等方式,寻找土壤中铜、镍、铅三种元素测定的最佳条件。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

盐酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氟酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);高氯酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);铜标准溶液(1000mg/L,国药集团化学试剂有限公司);镍标准溶液(1000mg/L,国药集团化学试剂有限公司);铅标准溶液

(1000mg/L,国药集团化学试剂有限公司);土壤成分分析标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)^[3]。

1.2 仪器和设备

MARS6 iWave微波消解仪(CEM);TK12赶酸仪(上海新仪微波化学科技有限公司);Agilent5100电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦科技有限公司);FA2004电子天平(常州市幸运电子设备有限公司);聚四氟乙烯坩埚(100ml);聚四氟乙烯容量瓶(25ml)。

1.3 实验流程

准确称取0.2-0.3g(精确到0.1mg)土壤成分分析标准物质于消解罐中,用少量水润湿后加入盐酸、硝酸、氢氟酸后消解^[3-5]。

消解完成后将消解罐中的溶液转移至聚四氟乙烯坩埚后用赶酸仪赶酸后转移至容量瓶中定容、混匀,静置60min取上清液待测^[3-5]。

1.4 仪器参数条件

1.4.1 微波消解仪

按表1微波消解升温程序进行消解。消解完毕,等待冷却至室温后转移至赶酸仪,加入高氯酸去除多余有机质并进行赶酸,浓缩至液体近干,呈透明状略可流动液体,加入适量硝酸溶液,微溶并定容至25ml^[3-7]。

表1 微波消解升温程序

| 步骤 | 升温时间/min | 目标温度/°C | 保持时间/min |
|----|----------|---------|----------|
| 1 | 5 | 120 | 2 |
| 2 | 5 | 150 | 5 |
| 3 | 5 | 190 | 25 |

1.4.2 赶酸仪条件

设置温度为160摄氏度。

1.4.3 电感耦合等离子体发射光谱仪条件

其辅助气的流量具体为1.00L/min; 等离子体流量具体为12.0L/min; 雾化器的流量为0.70L/min; RF功率的值为1.20KW; 重复测定次数: 3次; 泵速: 12rpm; 提升延时15秒; 读取的时间共计5秒; 稳定的时间共计15秒; 观测方式轴向观测。

2 实验结果与分析

2.1 通过更改不同运行功率, 观察土壤消解状况。结果显示1700W功率下土壤中铜、镍、铅的回收率最高。具体数据见表2。

表2 不同运行功率铜、镍、铅的回收率

| 运行 | 回收率 | 铜 | 镍 | 铅 |
|-----------|-----|-----------|-----------|-----------|
| 1500 W | 1 | 90.3 | 84.3 | 68.9 |
| | 2 | 82.7 | 79.2 | 50.2 |
| | 3 | 89.7 | 77.8 | 58.6 |
| | 4 | 81.9 | 68.9 | 77.3 |
| | 5 | 96.7 | 75.6 | 59.6 |
| | 6 | 80.2 | 82.1 | 57.8 |
| 范围 | | 80.2-96.7 | 68.9-84.3 | 50.2-77.3 |
| 1700 W | 1 | 95.6 | 90.2 | 70.2 |
| | 2 | 92.7 | 84.3 | 70.2 |
| | 3 | 102 | 92.0 | 79.3 |
| | 4 | 102 | 87.2 | 78.2 |
| | 5 | 91.0 | 105 | 81.0 |
| | 6 | 110 | 115 | 68.9 |
| 范围 | | 91.0-110 | 84.3-115 | 68.9-81.0 |
| 2000 W | 1 | 95.2 | 89.6 | 68.5 |
| | 2 | 93.2 | 85.4 | 56.3 |
| | 3 | 87.2 | 77.3 | 48.6 |
| | 4 | 86.2 | 75.4 | 77.4 |
| | 5 | 89.6 | 89.3 | 42.1 |
| | 6 | 105 | 95.3 | 50.3 |
| 范围 | | 86.2-105 | 77.3-95.3 | 42.1-77.4 |

2.2 调整消解土壤的不同用酸量, 观察土壤消解状况。结果显示盐酸用量为6ml、硝酸用量为2ml、氢氟酸用量2ml、高氯酸用量1ml时, 铜、镍、铅三种元素的精密度相对较高。具体数据见表3。

表3 不同用酸量铜、镍、铅的精密度和准确度

| 盐酸6ml+硝酸2ml+氢氟酸2ml | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|
| 样品 | | 铜 | 镍 | 铅 |
| 平行样 | | | | |
| 样品测定 结果 (mg/kg) | 1 | 26.4 | 33.5 | 19.3 |
| | 2 | 23.4 | 32.7 | 21.1 |
| | 3 | 30.2 | 34.6 | 17.7 |
| | 4 | 25.6 | 35.8 | 24.3 |
| | 5 | 22.3 | 36.2 | 26.3 |
| | 6 | 27.1 | 34.2 | 19.2 |
| 平均值(mg/kg) | | 25.7 | 34.5 | 21.3 |
| 批内标准偏差 S | | 2.8 | 1.3 | 3.3 |
| 变异系数 CV% | | 10.9 | 3.9 | 15.6 |
| 真值(mg/kg) | | 26±2 | 37±2 | 26±2 |
| 盐酸6ml+硝酸2ml+氢氟酸2ml+高氯酸1 | | | | |
| 样品 | | 铜 | 镍 | 铅 |
| 平行样 | | | | |
| 样品测定 结果 (mg/kg) | 1 | 23.6 | 35.2 | 20.1 |
| | 2 | 25.4 | 36.8 | 19.2 |
| | 3 | 26.8 | 35.6 | 20.5 |
| | 4 | 24.6 | 35.8 | 24.3 |
| | 5 | 28.7 | 38.2 | 22.5 |
| | 6 | 25.2 | 39.2 | 26.0 |
| 平均值(mg/kg) | | 25.7 | 36.8 | 22.1 |
| 批内标准偏差 S | | 1.8 | 1.6 | 2.7 |
| 变异系数 CV% | | 7.0 | 4.3 | 12.0 |
| 真值(mg/kg) | | 26±2 | 37±2 | 26±2 |
| 盐酸6ml+硝酸2ml+氢氟酸2ml+高氯酸2 | | | | |
| 样品 | | 铜 | 镍 | 铅 |
| 平行样 | | | | |
| 样品测定 结果 (mg/kg) | 1 | 23.6 | 33.5 | 16.8 |
| | 2 | 26.8 | 30.2 | 21.2 |
| | 3 | 29.3 | 34.6 | 17.7 |
| | 4 | 22.6 | 36.5 | 22.5 |
| | 5 | 21.3 | 29.9 | 30.6 |
| | 6 | 23.6 | 39.8 | 18.6 |
| 平均值(mg/kg) | | 24.5 | 34.1 | 21.2 |
| 批内标准偏差 S | | 3.0 | 3.8 | 5.1 |
| 变异系数 CV% | | 12.1 | 11.1 | 23.9 |
| 真值(mg/kg) | | 26±2 | 37±2 | 26±2 |

2.3 调整赶酸仪温度观察效果。结果显示赶酸仪温度160°C时, 土壤中铜、镍、铅准确度最好。具体数据见表4。

表4 赶酸仪温度对铜、镍、铅准确度的影响

| 赶酸仪温度(°C) | | 铜 | 镍 | 铅 |
|------------|---|------|------|------|
| 回收率(100%) | | | | |
| 180 | 1 | 26.3 | 35.2 | 18.6 |
| | 2 | 25.6 | 36.8 | 20.2 |
| | 3 | 27.6 | 35.6 | 22.5 |
| | 4 | 25.6 | 35.8 | 19.6 |
| | 5 | 25.9 | 38.2 | 19.4 |
| | 6 | 28.4 | 39.2 | 23.2 |
| 平均值(mg/kg) | | 26.6 | 36.8 | 20.6 |
| 批内标准偏差 S | | 1.2 | 1.6 | 1.8 |
| 变异系数 CV% | | 4.4 | 4.3 | 8.9 |
| 真值(mg/kg) | | 26±2 | 37±2 | 26±2 |
| 160 | 1 | 25.3 | 37.2 | 25.6 |
| | 2 | 27.6 | 35.4 | 23.2 |
| | 3 | 26.7 | 36.4 | 22.4 |
| | 4 | 25.4 | 37.6 | 23.5 |
| | 5 | 25.9 | 38.9 | 22.5 |
| | 6 | 26.9 | 38.4 | 26.5 |
| 平均值(mg/kg) | | 26.3 | 37.3 | 24.0 |
| 批内标准偏差 S | | 0.9 | 1.3 | 1.7 |
| 变异系数 CV% | | 3.5 | 3.5 | 7.1 |
| 真值(mg/kg) | | 26±2 | 37±2 | 26±2 |

2.4增加预消解过程观察效果。先加入盐酸于160摄氏度赶酸架进行预消解,冷却后加入硝酸、氢氟酸一起进行微波消解,分次加入酸,提升消解控制效果。土壤中铜、镍、铅的精密度和准确度都良好。具体数据见表5。

表5 预消解后铜、镍、铅的准确度和精密度

| 样品 | | 铜 | 镍 | 铅 |
|---------------|---|------|------|------|
| 平行样 | | | | |
| 样品测定结果(mg/kg) | 1 | 26.0 | 35.9 | 24.8 |
| | 2 | 26.4 | 36.1 | 26.2 |
| | 3 | 25.8 | 37.2 | 25.9 |
| | 4 | 26.1 | 37.1 | 25.1 |
| | 5 | 26.5 | 38.1 | 25.5 |
| | 6 | 25.8 | 37.4 | 27.1 |
| 平均值(mg/kg) | | 26.1 | 37.0 | 25.8 |
| 批内标准偏差 S | | 0.3 | 0.8 | 0.8 |
| 变异系数 CV% | | 1.1 | 2.2 | 3.2 |
| 真值(mg/kg) | | 26±2 | 37±2 | 26±2 |

2.5不同土壤,不同补酸量操作。按照不同土壤进行不同酸量的补加。消解后消解罐中黑色有机质过多,高氯酸的量略多加一点;消解溶液状态仍存有硅化土,则可补加氢氟酸,以便更好地破坏土壤晶格;消解液呈石灰渣乳白状,则盐分过高,适量补加盐酸或硝酸。赶酸过程中,每20分钟摇晃一次,寻求达到良好的飞硅效果。按照不同酸的物理特性,一定驱赶尽酸雾,溶液无过多杂质,溶液透明、略可流动。高氯酸殆尽表现为白色烟雾减少,硝酸赶尽为黄色烟雾殆尽。注意补加的酸量带来的杂质引入风险及工作量的增加,并不是加酸量越多效果越好,补加酸的量视土壤状况而定。

3 结语

通过调整前处理时微波消解仪的运行功率、用酸量、赶酸仪温度等,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中铜、镍、铅三种元素。土壤进入微波消解前,先加盐酸在赶酸仪上进行30min土壤预处理消解;冷却后设置微波消解仪功率为1700W,加入硝酸2ml+氢氟酸2ml按照微波消解程序进行消解;消解完成后设定赶酸仪温度160°C,加入1ml高氯酸进行赶酸(加盖30分钟后开盖赶酸,测定铅时,不加高氯酸进行赶酸)。此种前处理方式测得的铜、镍、铅精密度和准确度达到最佳。需要注意不同的土壤样,补酸量不同,赶酸时间也不同。

[参考文献]

[1]生态环境部/国家市场监督管理总局.土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准:GB36600-2018[S].北京:中国环境科学出版社,2018.

[2]董俐香,成庆平,顾桔,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法在测定土壤中34种微量元素的应用研究[J].中国检验检测.2020,28(04):33-35+51.

[3]环境保护部.土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法:HJ491-2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.

[4]环境保护部.土壤和沉积物12种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法:HJ803-2016[S].北京:中国环境出版社,2016.

[5]环境保护部.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:中国环境出版社,2017.

[6]陆东明,彭明坤.ICP-MS法测定土壤中铅、镉、铬、砷含量的不同前处理方法比较[J].化工管理.2021,(33):134-135.

[7]林丛宾.硝酸-氢氟酸微波消解-ICPMS测定土壤铜、锌、镉、铅[J].广州化工.2019,47(03):89-91.

作者简介:

马亚娟(1986--),女,汉族,江苏张家港人,学士学位,中级工程师,南京工业大学,环境检测,环境检测中方法的应用。