

文章编号:1001-5132(2007)03-0376-05

# 原子吸收光谱法测定海洋沉积物中的部分金属离子

张成, 薛辉利, 何辉

(浙江省水产技术推广总站, 浙江 杭州 310012)

**摘要:**采用微波消解-原子吸收光谱法对近海沉积物标准物质中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr 5 种微量元素进行检测与分析,优化了微波消解的工作条件,并在 Cd、Pb 元素进行石墨炉 AAS 分析时,对其基体改进剂的使用进行了简单的探索,并与传统电热板消解法进行了比对实验.结果表明:微波消解法与传统方法相比无显著性差异,但具有高效快速、试剂消耗量少和节约能源等特点.该法对各元素的回收率在 100%~105% 之间,相对标准偏差小于 2.84%.

**关键词:**微波消解;原子吸收光谱法;海洋沉积物;Cu、Pb、Zn、Cd、Cr

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

对于沉积物中重金属元素的检测分析而言,样品消解的好坏至关重要.目前沉积物的消解多采用电热板湿式加热消解,其虽具有准确度较高的优点,但操作繁琐耗时、易沾污、试剂消耗量大及分析人员劳动强度大,同时开放系统的加热消解还会产生大量有害气体,具有较大的危害性.除湿式消解外,传统的样品消解方法还包括干法灰化和高压罐密闭消解等,均存在种种缺陷与不足.微波溶样技术是近年发展起来的一门新技术,与传统的加热方式热对流相比,微波加热是利用分子极化或离子导电效应直接对物质进行加热,热效率高,升温均匀快速.因而应用于样品处理时,由于具有消化样品能力强、速度快、污染小及空白值低等优势,微波消解样品处理技术受到广泛重视<sup>[1]</sup>.

本文一方面探索微波消解方法的建立与优化,另一方面将微波消解与传统电热板消解法的分析数据进行比较分析,同时也对石墨炉原子吸收分光

光度法测定沉积物中 Cd、Pb 时,基体改进剂的选择进行了简单摸索.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器设备

Ethos-D 型微波消解系统(意大利 Milestone 公司);Solaar M6 型原子吸收分光光度计(美国热电元素公司,配氙灯和塞曼扣背景装置,FS95 石墨炉自动进样器);Milli-Q 超纯水仪;SO-2.4-4 型可调式电热板;DKQ-3B 型智能控温电加热器.

### 1.2 药品试剂

所有实验用水均为超纯水;HNO<sub>3</sub>为MOS级试剂;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HClO<sub>4</sub>、HF为优级纯试剂;(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、抗坏血酸V<sub>C</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>均为分析纯;Cu、Pb、Zn、Cd、Cr标准溶液均购自国家环境保护总局标准样品研究所;近海海洋沉积物标准物质(标准号为

GBW07314)购自国家海洋局第二海洋研究所.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 微波消解步骤

称取已烘干的沉积物标准物质( $0.2 \pm 0.001$ )g于消解罐内,加1 mL水湿润样品,移取7.0 mL的硝酸、1.0 mL的过氧化氢、1.0 mL的高氯酸和1.0 mL的氢氟酸于罐内,轻微摇匀,同时做试样空白.盖上TFM盖子和安全弹簧片,装上外罐,用力矩扳手拧好压力螺丝,选取1个非空白的样品消解罐,安装温度传感探头与压力感应导管,将消解罐置于微波炉腔体内旋转支架上,设置消解程序并运行.待消解罐冷却,置于智能控温电加热器上,保持150 赶酸45 min,冷却后将消解液连同残渣转移到50 mL比色管定容,待残渣沉降后取上清液上机分析.

#### 1.3.2 电热板消解步骤<sup>[2]</sup>

将聚四氟乙烯坩埚以1:4的硝酸浸泡24 h以上,洗涤后放入恒温干燥箱,105 下干燥4 h.称取( $0.2 \pm 0.001$ )g经烘干的沉积物样品于坩埚中,加1 mL水湿润样品,加5.0 mL硝酸,置于电热板沙

浴以低、中温档加热,保持微沸,待反应缓和后,加2.0 mL高氯酸,继续加热至近干,再分别加2.0 mL硝酸、1.0 mL高氯酸和1.0 mL氢氟酸,加热到溶液蒸发将尽,用水仔细淋洗坩埚壁并蒸至白烟冒尽.取下稍冷后,加5 mL浓度为1:99硝酸溶液,温热至微沸,取下并稍冷,将消解液同残渣全量转入50 mL比色管中,洗涤坩埚内壁数次,洗涤液并入比色管,冷却至室温后加水定容,振荡,混匀,静置待残渣沉降,等待上机.同时做试样空白.

#### 1.3.3 标准曲线的配制

以1% HNO<sub>3</sub>溶液为介质,逐级稀释标准储备液,手动配制Cu、Zn标准系列(单位均为mg·L<sup>-1</sup>),Cu浓度:0.00、0.25、0.50、1.50、2.50,Zn浓度:0.00、0.05、0.10、0.30、0.50;Cd、Pb、Cr标准系列(单位均为μg·L<sup>-1</sup>)由自动进样系统采用在线稀释方式配制,Cd浓度:0.00、0.25、0.50、0.75、1.00,Pb浓度:0.0、25.0、50.0、75.0、100.0,Cr浓度:0.0、10.0、20.0、30.0、40.0.

#### 1.3.4 原子吸收分光光度计主要参数

具体分析参数见表1.

表1 Solaar M6型原子吸收分光光度计主要工作参数

项目	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	
综合参数	波长 / nm	324.8	213.9	228.8	283.3	360.3
	灯电流 / mA	3.75	7.5	4	5	9
	背景校正	氘灯	氘灯	塞曼	塞曼	塞曼
	信号类型	连续	连续	峰高	峰高	峰面积
	火焰类型	空气/乙炔	空气/乙炔	-	-	-
火焰参数	燃气流量 / (L·min <sup>-1</sup> )	1.0	1.2	-	-	-
	燃烧器高度 / mm	5.4	7.0	-	-	-
	石墨管类型	-	-	普通	普通	热解涂层
石墨炉参数	干燥温度 1 /	-	-	95	95	95
	干燥温度 2 /	-	-	130	130	130
	灰化温度 /	-	-	800	800	1 300
	原子化温度 /	-	-	1 250	1 350	2 500
	清洗温度 /	-	-	2 500	2 500	2 650
	进样量 / μL	-	-	20	10	10
	样品稀释倍数	-	-	否	2	10

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解工作条件的确定

#### 2.1.1 消解体系的选择

用微波消解法处理沉积物样品,消解体系的选择非常关键.硝酸是强氧化剂,能使有机物易于消解;所有金属的硝酸盐均为易溶盐,不会因消解产物出现沉淀造成测定误差;它对罐子的损害程度较其他酸要小;它在消解过程中压力增加显著,能提供良好的消解环境;使用原子吸收光谱仪分析时,在250 nm下以硫酸、磷酸为介质都有较强的分子吸收,而硝酸的分子吸收要小得多.综合以上因素,本文选用 $\text{HNO}_3$ 做消解液主要组分.而过氧化氢为弱酸性氧化剂,在较低温度下即可分解成高能态活性氧,降解某些有机物,与浓硝酸共用,既能减少含氮蒸汽的产生,又能大大提高混合液的氧化能力,通过增加温度加速有机样品的消解过程,且分解产物简单,对反应基质影响很小,其他体系消解效果均不如 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,该体系是最适宜的微波消解液组合<sup>[3]</sup>.也有文献认为即使样品消解液清亮,有些元素可能仍以有机结合的形态存在,对测定可能会产生影响,建议加一些能完全降解有机物的试剂如 $\text{HClO}_4$ ,同时考虑到沉积物样品的特殊性,添加少量HF破坏硅酸盐晶粒也很有必要,因此最终选定的消解体系为 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4\text{-HF}$ .

#### 2.1.2 消解升温方式

微波消解沉积物样品可选择“冷—低热—高热”、“低热—冷—高热”等加热模式,一般有机物含量较大的样品消解适宜使用缓慢分步加热法<sup>[4]</sup>,如生物体样品,采用“低热—冷—高热”的分步逐级加热模式是十分理想的,考虑到海洋沉积物有机物含量相对较小,为节省实验时间,在本实验中选择了“冷—低热—高热”的升温模式.

#### 2.1.3 升温功率及时间

精确称取等量的沉积物样品,变换功率、时间进行多次样品消解,将消解液定容后分别上机测试

Cd、Cr 2种元素的吸光值,以吸光值的大小来判断样品的溶出程度.结果证明:在消解温度达到200 且保持5 min以上,以上2种元素都能获得较好的溶出效果.

在消解过程中,使用大功率操作时,样品升温快,达到预置温度时间短,节省时间,但温度不稳定,很容易超出预设温度与压力,出现泄压、样品溅出等问题.使用小功率操作时,所需时间较长,但升温稳定.因此从安全经济的角度考虑,尽可能使用较小的升温功率,使得温度稳定上升,同时,为确保样品完全消解,适当延长了消解时间.本实验中最后确定的海洋沉积物消解程序见表2.

表2 海洋沉积物消解程序

步骤	时间 / min	功率 / w	压力 / MPa	温度 /
1	8	400	1	150
2	10	600	1	180
3	12	800	2.5	200
4	8	500	2.5	200

注:排气时间均为3 min.

### 2.2 基体改进剂的使用

由于Cd、Pb易挥发,不同于Cr等高温元素,若灰化温度设置过高,样品在灰化过程中易挥发而损失;若该温度太低,则无法使样品中的杂质大量分解或蒸发,存在严重的背景干扰.为了改善石墨炉原子吸收分析中Cd、Pb的热稳定性,克服挥发损失、降低背景吸收、改善测定效果,因此有必要使用基体改进剂.

本文中使用了硫酸铵作为改进剂后,Cd的灰化温度从350 提高到了800 ,背景信号大大降低,分析硫酸铵的作用机理,可能一方面由于铵根的存在,大大降低了氯离子的干扰;另一方面硫酸根的加入,生成稳定性较高的硫酸盐,从而使镉的灰化温度得到提高.同时还发现,硫酸铵对镉的测定具有增敏效应,它不仅提高了镉的灰化温度,还能使其吸光值增加.

实验中选定 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cd标准溶液,由自动进样器加入不同体积的1%硫酸铵进行相关实验,结

果表明:当基体改进剂体积为 10 μL时,其增敏效应能产生最好的效果.图1是在样品溶液中不加基体改进剂以及分别加入 5 μL、10 μL的 1%硫酸铵时的信号图.

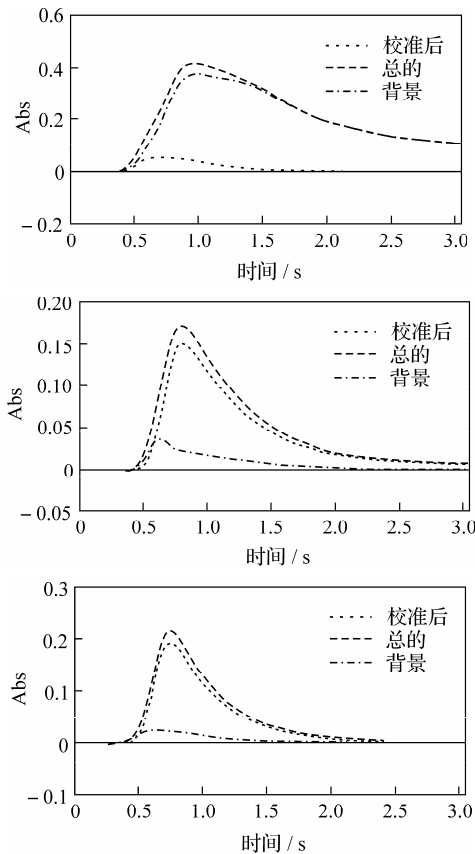


图1 使用不同量的基体改进剂时 Cd 的信号图比较

为Pb设置类似Cd的基体改进剂实验,当进消解液为 10 μL时,以“湿加”的方式加入 5 μL的 1% Vc与 1% Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的混合基体改进剂,能获得不错的实验结果.

### 2.3 2种消解方式准确度、精密度比较

对沉积物标准物质分别使用不同的消解方法进行处理,上机测试其 5项重金属指标,所测的数据见表3.从2组数据可以看出,2种消解方式在检测结果上相差不大,均得到了较好的回收率,并且都在标准值偏差允许范围内,微波消解方法测得的标准物质回收率略高于常规消解.

从数据精密度来看,微波消解法除了 Cr、Cu 的 RSD 值略大于常规消解以外,Cd、Pb、Zn 的精密度均好于常规消解,特别是 Cd 0.95%的精密度远好于常规消解 5.70%的精密度.分析其原因,可能是由于 Cd 沸点低、易挥发,传统常规消解方法操作繁琐,加热条件不易控制,易造成污染和损失,所以重现性相对较差.

为了判定两种消解方法有无显著差异,对数据采用总体均值统计检验进行 *t* 方差分析,  $|t|_{Cd} = 0$ ,  $|t|_{Cu} = 0.188$ ,  $|t|_{Zn} = 1.708$ ,  $|t|_{Cr} = 1.025$ ,  $|t|_{Pb} = 1.575$ , 均 < 2.101(查 *t* 值表).因此,这 2种消解方法运用于海洋沉积物分析时,从统计学角度来说不存在显

表3 2种消解方法的数据比较

标样序号	Cu		Pb		Zn		Cd		Cr	
	微波	电热板	微波	电热板	微波	电热板	微波	电热板	微波	电热板
1	32	30	25	25	87	86	0.21	0.20	89	85
2	32	30	26	24	89	85	0.20	0.21	88	86
3	31	30	25	23	89	89	0.21	0.20	85	89
4	31	30	25	25	88	88	0.20	0.22	88	88
5	33	31	25	25	87	86	0.21	0.21	89	88
6	33	30	24	24	88	85	0.21	0.19	85	85
7	32	30	24	24	86	86	0.21	0.22	89	89
平均值/(μg·g <sup>-1</sup> )	32	30	25	24	88	86	0.21	0.21	88	87
RSD%	2.56	1.36	2.84	3.40	1.31	1.84	0.95	5.70	2.12	2.04
标准值/(μg·g <sup>-1</sup> )	31 ± 4		25 ± 4		87 ± 2		0.20 ± 0.04		86 ± 4	
回收率/%	103	96.8	100	96.0	101	98.8	105	105	102	101

著性差异,可等效使用.

### 3 结论

微波消解处理沉积物样品快捷、简便,节省操作时间,试剂消耗量小,能获得满意的回收率与精密度,与海洋监测规范中沉积物分析采用的电热板湿式消解法不存在显著性差异,可等效使用.

最大可消解样品量较少是所有微波消解的相对弱点,对于重金属含量过低的沉积物样品,可能出现因消解样品量不够而无法检出,此时选择电热

板湿法消解为宜.

#### 参考文献:

- [1] 许钢,邵鸥,樊朝阳,等. 原子吸收法测定植物中的微量元素[J]. 理化检验—化学分册, 1999, 35(9):354-358.
- [2] GB17378.5-1998. 海洋监测规范第5部分:沉积物分析[S]. 1998.
- [3] 韩见龙,马冰洁,李海涛,等. 微波消解原子吸收法测定土壤中的铬[J]. 中国卫生检测杂志, 2001, 11(2):169-170.
- [4] 刘伟,阎军,武刚. 密闭微波样品消解原理及常识[J]. 现代科学仪器, 2000(2):73-74.

## Determination of Some Metallic Ions in Marine Sediment Using AAS

ZHANG Cheng, XUE Hui-li, HE Hui

(Aquatic Product Quality Testing Center of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The contents of Cu、Pb、Zn、Cd and Cr are determined using the standard specimen of marine sediment (GBW07314) by microwave digestion-atomic absorption spectrometry, thus the work conditions are optimized as a result. Although the testing results suggest that there is no significant difference between the general acid digestion and the microwavable one, the latter method speeds up the process and reduces reagent-and-energy consumption. Usage of the matrix modifier in the GFAAS determination of Cd and Pb is briefly studied and reported in this paper. The recycle ratios by standard addition are within the range of 100%~105%, and relative standard deviations (RSD) is less than 2.84%.

**Key words:** microwavable digestion system; AAS; marine sediment; Cu, Pb, Zn, Cd, Cr

**CLC number:** O657.31

**Document code:** A

(责任编辑 章踐立)