

• 监测技术 •

# 土壤和底泥中砷、铬、锰测定的前处理技术

杨丽洲<sup>1</sup>, 陶大钧<sup>2</sup>

(1. 无锡市郊区建设环保局, 江苏 无锡 214062; 2. 无锡市环境科学研究所, 江苏 无锡 214023)

**摘要:** 试验了土壤和底泥中砷的前处理技术, 其目的是能对土壤、底泥中砷、铬、锰在一次前处理中制备成试液, 比色法分析。试验表明, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  进行前处理是可行的。方法简单, 挥发酸雾少, 用标准参考物质检验证明, 分解完全, 数据准确, 有较好的一致性。

**关键词:** 土壤; 底泥; 前处理; 砷; 铬; 锰

中图分类号: X 833 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2000)01-0028-03

## Sample Treatment of Soil and Mud for Analysis of Arsenic, Chromium and Manganese

YANG Li-zhou<sup>1</sup>, TAO Da-jun<sup>2</sup>

(1. Wuxi Environmental protection Bureau of Suburb Construction, Wuxi, Jiangsu 214062, China;

2. Wuxi Institute of Environmental Science, Wuxi, Jiangsu 214023, China)

**Abstract:** Sample treatment of soil and mud for the analysis of As was tested, with the aim of once digestion for three elements As, Cr and Mn. The test showed treatment with  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  is practical. The method is simple with less acidic fog and good precision with standard sample.

**Key words:** Soil; Mud; Treatment; Arsenic; Chromium; Manganese

资料报道土壤和底泥中砷、铬、锰测定的前处理可以使用硫酸、高氯酸、硝酸和盐酸等作为样品的消解液<sup>[1-3]</sup>, 《水和废水监测分析方法(第3版)》测定砷时采用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$  消解法, 测定铬时用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$  消解法, 测定总铬时必须用含氟氢酸的混合酸分解, 否则酸法分解时, 有部分铬存于矿物晶格中, 不能进入分析试液<sup>[3]</sup>。锰的含氧化合物分解必须加入盐酸或过氧化氢。由于在测定矿物铬和锰的前处理中使用磷酸, 使铬的前处理技术简单化, 在浓硫酸体系中, 三价砷能被氧化成五价砷, 这便避免了砷的损失。今选用5种前处理方法进行对比, 结果以  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  分解体系较好, 其优点是不冒大量酸雾, 并能在分解液中同时比色测定砷、铬和锰。

### 1 5种前处理方法对比

#### 1.1 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系

样品 2.000 g, 加水少许, 加硝酸 10 mL、浓硫

酸 2 mL, 加热分解至硫酸烟冒完, 冷却, 加浓硫酸 5 mL 及水 20 mL, 加热全溶后, 稀释至 50 mL。

#### 1.2 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 体系

样品 2.000 g, 加水少许, 加硝酸 10 mL、高氯酸 2 mL, 加热分解, 待高氯酸烟冒完, 冷却, 加浓硫酸 5 mL 及水 20 mL, 加热全溶后, 稀释至 50 mL。

#### 1.3 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 体系

样品 2.000 g, 加水少许, 加浓硫酸 5 mL、高氯酸 1 mL, 加热分解, 冒烟除去高氯酸, 冷却, 稀释至 50 mL。

#### 1.4 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系

样品 2.000 g, 加水少许, 加浓硫酸 5 mL, 加热至冒烟, 冷却, 加水 14 mL, 加  $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$  过氧化氢 5 mL, 慢慢反应, 待反应完毕后, 继续加热至冒烟, 冷却, 稀释至 50 mL。

收稿日期: 1999-03-04; 修订日期: 1999-11-04

作者简介: 杨丽洲(1965-), 女, 江苏溧阳人, 工程师, 学士, 曾发表论文 5 篇。

### 1.5 $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$ 体系

样品 2.000 g, 加水少许, 加浓硫酸 5 mL、磷酸 2 mL, 加热至冒白烟, 冷却, 加水 10 mL, 加  $\varphi(H_2O_2) = 30\%$  过氧化氢 10 mL, 摇匀, 慢慢反应, 待反应完毕后, 继续加热至冒烟, 冷却, 稀释至 50 mL。

## 2 分析方法

砷的测定采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光

光度法; 总铬采用高锰酸钾氧化-叠氮化钠去除过量高锰酸盐-二苯碳酰二肼分光光度法; 锰则是用高碘酸钾分光光度法。

## 3 分析结果和讨论

### 3.1 总砷测定结果的讨论

用以上 5 种方法对 3 种类型(有机质污染严重的运河底泥、未受污染的太湖底泥和土壤样品)的样品进行前处理, 结果列于表 1。

表 1 不同前处理方法的总砷测定结果

mg/kg

样品种类	前处理方法	试液颜色	残渣颜色	测定值*		均值
运河底泥	$HNO_3-H_2SO_4$	棕黄	灰黑	23.1	23.6	23.4
	$HNO_3-HClO_4$	浅黄	黄色	20.5	20.2	20.4
	$H_2SO_4-HClO_4$	浅黄	白色	15.7	22.5	19.1
	$H_2SO_4-H_2O_2$	棕黄	灰黑	22.5	23.5	23.0
	$H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$	棕黄	灰黑	25.75	24.25	25.00
太湖底泥	$HNO_3-H_2SO_4$	棕黄	灰黑	5.90	5.35	5.63
	$HNO_3-HClO_4$	浅黄	浅黄	3.15	3.50	3.33
	$H_2SO_4-HClO_4$	浅黄	白色	2.15	2.85	2.50
	$H_2SO_4-H_2O_2$	棕黄	灰黑	6.2	5.7	5.95
	$H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$	棕黄	灰黑	6.10	6.05	6.08
土壤	$HNO_3-H_2SO_4$	棕黄	灰黑	8.60	9.05	8.83
	$HNO_3-HClO_4$	浅黄	浅黄	6.05	6.40	6.23
	$H_2SO_4-HClO_4$	浅黄	白色	10.21	8.90	9.55
	$H_2SO_4-H_2O_2$	棕黄	灰黑	10.70	8.10	9.40
	$H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$	棕黄	灰黑	8.60	8.90	8.75

\* 双份样前处理后测定结果。

从整个数据分析,  $HNO_3-HClO_4$  前处理方法测定结果较低,  $HNO_3-H_2SO_4$ 、 $H_2SO_4-H_2O_2$  和  $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$  前处理方法所测砷的结果基本相近。若用硝酸分解样品, 硝酸一定要全部冒烟除尽, 否则影响较大(表 2), 高氯酸亦然。

表 2 硝酸存在对砷比色测定的影响

剩余硝酸量 mL	6 $\mu g$ 砷回收量 $\mu g$
0.0	6.0
0.1	4.3
0.2	3.5
0.3	2.9
0.4	0.8
0.5	0.1

试验表明测砷时用高氯酸前处理结果偏低, 尤以用高氯酸赶硝酸不如用硫酸赶硝酸前处理好。

### 3.2 $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$ 前处理

将土壤、底泥和 GBW 08301 河流沉积物标准物质各份平行样均分别单独进行前处理。另取 4 份样品(双份)、两份加标样(在前处理前加标)的残渣混合在一起(共 20 g 样品的残渣), 检查残渣中砷、铬、锰的残留量, 以了解此前处理技术对样品的溶解能否完全。分析结果见表 3。

从测定平行样的精密度来看, 测定相对平均偏差: 砷小于 1.7%, 铬小于 1.8%, 锰小于 1.5%。标准物质中砷、铬、锰的测定值皆在标准值范围之内, 有较好的一致性。砷的回收率(加 5 mg/kg)皆在 90% 以上。对残渣中砷、铬、锰的残留分析表明, 砷、铬和锰的前处理技术可行, 消解完全。因此, 方法的前处理技术能保证分析的质量。

表 3  $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$  分解体系的测定结果

	砷 mg/kg	相对平均偏差 %	铬 mg/kg	相对平均偏差 %	锰 mg/kg	相对平均偏差 %
电化厂附近菜地土壤	9.19	0.3	70.9	1.2	230	0
	9.25				69.3	
电化厂附近麦地土壤	9.10	0.5	71.6	1.6	470	0.8
	9.00				69.3	
硫酸厂附近菜地土壤	24.25	0.4	553.4	1.8	430	1.5
	24.44				573.3	
鱼池底泥	8.60	1.7	75.6	1.1	480	0.8
	8.90				77.3	
	56.8, 56.3	平均 56.45 mg/kg	92.0, 91.2	平均 90.77 mg/kg	980, 978	平均 976.7 mg/kg
GBW 08301 沉积物	57.1, 56.5				9.7, 90.1	
	55.9, 56.1	标准值 $56 \pm 10$ mg/kg	90.4, 90.2	标准值 $90 \pm 8$ mg/kg	982, 977	标准值 $975 \pm 34$ mg/kg
20 g 样残渣	0.02		—		未检出	

#### 4 结语

在砷的前处理技术中,一般皆用硝酸分解土壤和底泥,由于必须除尽硝酸,用硫酸冒烟赶硝酸,时间长,酸雾多,一不小心,残留的硝酸会使砷的结果偏低。该法不用硝酸,既简化了前处理过程,又避免了砷的结果偏低。

在铬的前处理技术中,加入高氯酸冒烟时,容易产生氯化铬酰挥发,使结果偏低,故必须用氟氢酸前处理技术。该法用磷酸分解铬化合物能保证铬(包括矿物中铬)全部进入试液,是为铬前处理的最佳分解技术,但该试液仅能供比色测定,不能用于原子吸收法。

在锰的前处理技术中,一般可用盐酸分解,在用磷酸、过氧化氢时,同样可完全消解,包括土壤中

的氧化锰及其他形态的锰,亦是比色法测定锰前处理技术中较好的消解方法。

$H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O_2$  体系作为测定土壤、底泥中砷、铬、锰的前处理技术是可行的,处理后试液可用比色法测定。

#### [参考文献]

- [1] 《环境污染分析方法》编辑组. 环境污染分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1980. 131.
- [2] 曾北危. 环境分析化学[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1979. 153.
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版, 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 445.

(上接第 13 页)

重要。并且在许多情况下,要获得精确的化学组成也是不实际的。因此,通过研究并规范废弃物危险特性的试验方法是进行定量解释的有效途径。

(4) 关于 QA/QC, 中国固体废物环境监测分析方法不仅没有系统的 QA/QC 程序, 即使就个别分析方法而言, 有关 QA/QC 措施也不完善, 所得数据的权威性无法得到保证。如何解决这一问题? 就现阶段而言, 可采用的技术途径包括: ①参考美国固体废物试验与分析方法中的 QA/QC 技术, 制订中国固体废物试验与分析方法 QA/QC 导则以及确定 QA/QC 的程序; ②对上述确定的固体废物环境监测技术与试验分析方法进行规范化或标准

化; ③研制更多的标准样品和标准溶液; ④在建立与完善全面的 QA/QC 体系过程中, 要强化每一试验或监测方法的 QA/QC 措施等。

(5) 控制现有的固体废物是一方面, 另一方面需要对已发现有环境致突变等作用的化学危险废物, 以及预计今后会投入使用的大量新材料可能产生的有害废物, 应预先研究鉴别其有害性的试验与分析测定方法, 中国目前在这方面的研究几乎为空白。

(6) 废弃物常常是一种复杂的混合物, 有关其化学组成的数据难以收集并且要获得这些数据往往需要付出很高的费用。即使有了足够的分析数据, 目前中国的监测人员与管理者对某一废弃物组成或其中有害物质浓度的重要意义也不太清楚。