

# 微波消解石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中的铍

任兰 杨正标

(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

**摘要:**以氯化钯为基体改进剂,采用微波消解石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中的铍,优化了微波消解条件,考察了共存元素对测定的干扰。方法在 $0\ \mu\text{g/L}\sim 4.00\ \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,检出限为 $0.01\ \mu\text{g/g}$ (以取样质量 $0.2000\ \text{g}$ 、定容体积 $50\ \text{mL}$ 计),标准样品平行测定的RSD为 $3.5\%\sim 6.7\%$ ,实际样品的加标回收率为 $84.0\%\sim 113\%$ 。

**关键词:**铍;氯化钯;微波消解;石墨炉原子吸收法;土壤;沉积物

中图分类号:O657.31 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2012)05-0058-03

## Determination of Beryllium in Soil and Sediment by GFAAS with Microwave Digestion

REN Lan, YANG Zheng-biao

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** Beryllium concentrations in soils and sediments were determined by GFAAS with microwave digestion using palladium chloride as matrix modifier. Conditions of microwave digestion were optimized to remove coexisting element interference in the determination. Calibration curves of the method exhibited linearity in a range between  $0\ \mu\text{g/L}$  and  $4.00\ \mu\text{g/L}$ . Detection limit was  $0.01\ \mu\text{g/g}$  (sample quality  $0.2000\ \text{g}$ , sample solution volume  $50\ \text{mL}$ ). The RSD of duplicated samples ranged from  $3.5\%$  to  $6.7\%$ . Spiked recoveries of samples ranged from  $84.0\%$  to  $113\%$ .

**Key words:** Beryllium; Palladium chloride; Microwave digestion; Graphite furnace atomic absorption method; Soils; Sediments

铍是毒性较大且被第一个发现有致癌作用的金属元素。金属铍和氧化铍毒性很小,但可溶性铍盐会引起脏器或组织病变而致癌。随着现代工业的高速发展,环境样品中铍的监控技术得到普遍重视,监测土壤和沉积物中的铍具有重要意义。

微波消解具有完全、快速、低空白的优点,已广泛应用于各类样品处理。土壤和沉积物中铍的测定方法主要有等离子发射光谱法、等离子质谱法、石墨炉原子吸收法等<sup>[1-2]</sup>,其中石墨炉原子吸收法因其简便、快捷、灵敏度较高的优点,得到了广泛应用。李小英等<sup>[3]</sup>以硝酸铝为基体改进剂,采用微波溶样、平台原子吸收法(氘灯校正背景)直接测定了沉积物中的痕量铍。张萍等<sup>[4]</sup>以钙盐为基体改进剂,自制钡盐涂覆石墨管,采用微波消解石墨炉原子吸收法测定了土壤中的痕量铍。今以氯

化钯为基体改进剂,使用热解涂层石墨管,采用微波消解石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中的铍,较好地消除了基体干扰,方法灵敏、准确。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Varian AA 240Z 型石墨炉原子吸收光谱仪(塞曼扣背景),铍空心阴极灯,美国 Varian 公司; ETHOSD 型微波消解仪,意大利 MILESTONE 公司; EG20B 型电热板,美国 LabTech 公司; 氦气( $\geq$

收稿日期:2012-03-30; 修订日期:2012-08-20

基金项目:2009年度国家环境保护标准制修订基金资助项目(1067)

作者简介:任兰(1968—),女,江苏江阴人,工程师,本科,从事光谱分析工作。

99.99%)。

1 000 mg/L 铍标准储备液(扩展不确定度 4 mg/L,介质为 10% 硝酸溶液),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;国家土壤标准样品 GSS-2 (GBW-07402)、GSS-3 (GBW-07403)、GSS-5 (GBW-07405)、GSS-15 (GBW-07429),沉积物标准样品 GSD-9 (GBW-07309),地矿部物化探所测试所;高氯酸、硝酸、氢氟酸、盐酸,均为优级纯;氯化钡,分析纯;试验用水为二次去离子水。

### 1.2 仪器工作条件

波长 234.9 nm;狭缝 1.0 nm;灯电流 5.0 mA;增益 49%;氦气流量 0.3 L/min。

### 1.3 微波消解条件

采用盐酸-硝酸-氢氟酸体系,微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	升温时间 $t/\text{min}$	消解温度 $\theta/^\circ\text{C}$	保持时间 $t/\text{min}$
1	7	室温~120	3
2	5	120~160	3
3	5	160~190	25

### 1.4 样品前处理

准确称取试样 0.200 0 g,置于微波消解罐中,用少量水润湿后加入 6 mL 硝酸、2 mL 盐酸、2 mL ~5 mL 氢氟酸,按表 1 中升温程序消解。消解结束待消解液冷却后(或将消解液转移至 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中),于电热板上加热飞硅,温度控制在 150  $^\circ\text{C}$ ,蒸至内容物呈黏稠状。取下坩埚稍冷,加入 1 mL 硝酸,温热溶解可溶性残渣,全量转移至 50 mL 容量瓶中,冷却后用水定容至标线,摇匀待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解条件优化

考察了盐酸-硝酸-氢氟酸、硝酸-过氧化氢、硝酸-过氧化氢-氢氟酸等消解体系对试验的影响,结果表明采用盐酸-硝酸-氢氟酸体系,样品的消解效果较好。取约 0.2 g 土壤样品,微波消解需加入 6 mL 硝酸、2 mL 盐酸、2 mL ~5 mL 氢氟酸,消解耗时约 30 min,冷却、飞硅约需 8 h。而采用电热板消解,需加入硝酸 10 mL、氢氟酸 5 mL、高氯酸 2 mL,消解耗时约需 1.5 d。由此可见,采用

微波消解,比传统的电热板消解节约了试剂和时间。

在微波消解程序中,步骤 3 的温度设置较为重要,温度过低或保持时间过短,都会造成测定结果的精密度和准确度较差。试验表明,当该步骤温度设置低于 180  $^\circ\text{C}$  时,土壤标准样品的测定值偏低;当设置为 180  $^\circ\text{C}$  ~200  $^\circ\text{C}$  时,样品消解彻底,测定值较准确。

### 2.2 基体改进剂的选择

加入基体改进剂,可以消除测定干扰,提高灰化温度和分析灵敏度。石墨炉原子吸收法测定铍使用的基体改进剂有硝酸镁<sup>[5]</sup>、硝酸锂<sup>[6]</sup>、硝酸铝、硝酸镧、硝酸钡等,美国 EPA 200.9 方法<sup>[7]</sup>推荐以钡盐加硝酸镁为基体改进剂。采用上述基体改进剂,对不同基体的土壤和沉积物标准样品中的铍测定,效果均不够理想。当采用氯化钡为基体改进剂时,铍测定的灵敏度得到了提高,且原子吸收峰未出现双峰、刺峰。经试验,10 g/L 氯化钡溶液(用 5% 硝酸溶液低温加热溶解)的效果最佳。

### 2.3 共存元素干扰

考察了样品中共存元素对测定的干扰。在该试验条件下,Fe(100 000 倍),Mg、K、Na(50 000 倍),Ca(10 000 倍),Ti(5 000 倍),Cu、Ba、Mn、Zn(1 000 倍),Pb、Sr(500 倍)对 2.0  $\mu\text{g/L}$  铍的测定均无干扰。

### 2.4 标准曲线

用 1% 硝酸溶液将 1 000 mg/L 铍标准储备液逐级稀释配制成 4.00  $\mu\text{g/L}$  铍标准工作液,再由仪器自动稀释配制成 0  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、3.00  $\mu\text{g/L}$ 、4.00  $\mu\text{g/L}$  铍标准溶液系列,在上述条件下测定,进样体积 20  $\mu\text{L}$ 。以吸光值  $y$  为纵坐标、质量浓度  $x$  为横坐标,绘制标准曲线,回归方程为  $y = 0.0504x - 0.0009$ ,3 次测定的相关系数  $r$  均  $> 0.9995$ 。

### 2.5 方法检出限

吸取 7 份 5.00  $\mu\text{g/L}$  铍标准溶液 1.0 mL,置于微波消解罐中,按上述步骤消解后测定,计算测定值的标准偏差  $s$  为 0.014  $\mu\text{g/L}$ 。按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)<sup>[8]</sup> 的相关规定,检出限  $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$  (当  $n = 7$  时  $t$  值取 3.143)。以取样质量 0.200 0 g、定容体积 50 mL 计,该方法的检出限为 0.01  $\mu\text{g/g}$ 。

### 2.6 标准样品测定与精密度试验

用微波消解和电热板加热两种方法 处理土壤 沉积物标准样品 GSD - 9 ,在上述条件下测定标准样品 GSS - 2、GSS - 3、GSS - 5、GSS - 15 和沉 ( n = 6 ) 结果见表 2。

表 2 标准样品测定与精密度试验结果

Table 2 Test results of standard sample and precision

标准样品	消解方法	测定值 $w/( \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} )$						测定均值 $w/( \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} )$	RSD/%	保证值 $w/( \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} )$
GSS - 2	微波法	1.86	1.92	1.99	1.85	1.76	1.70	1.85	5.7	$1.8 \pm 0.2$
	电热板法	1.58	1.85	1.88	2.06	1.77	1.60	1.79	10.2	
GSS - 3	微波法	1.45	1.58	1.44	1.52	1.40	1.52	1.48	4.5	$1.4 \pm 0.2$
	电热板法	1.18	1.20	1.32	1.40	1.58	1.55	1.37	12.4	
GSS - 5	微波法	1.89	1.96	2.15	2.20	2.25	2.10	2.09	6.7	$2.0 \pm 0.4$
	电热板法	1.77	1.86	2.09	1.52	1.88	2.20	1.89	12.7	
GSS - 15	微波法	2.72	2.65	2.75	2.88	2.63	2.65	2.71	3.5	$2.7 \pm 0.1$
	电热板法	2.86	2.60	2.71	2.50	2.79	2.56	2.67	5.2	
GSD - 9	微波法	1.85	1.66	1.86	1.91	1.76	1.74	1.80	5.2	$1.8 \pm 0.3$
	电热板法	1.56	1.69	1.77	1.86	1.93	2.12	1.82	10.7	

2.7 加标回收试验

准确称取实际土壤和沉积物样品各 2 份( 均为 0.200 0 g ) ,在上述条件下做加标回收试验 ,结果见表 3。

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Test results of spiked recovery

样品	本底值 $\rho/( \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} )$	加标量 $\rho/( \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} )$	加标后测定值 $\rho/( \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} )$	回收率 /%
土壤	7.20	5.00	11.4	84.0
土壤	7.20	10.0	18.5	113
沉积物	10.2	5.00	14.5	86.0
沉积物	10.2	10.0	19.6	94.0

3 结语

土壤和沉积物中铍的测定目前尚无国家标准方法 ,该试验采用微波消解石墨炉原子吸收法 ,国家标准样品的测定结果符合要求。石墨炉原子吸收光谱仪普及率越来越高 ,一般分析实验室均有配置。微波消解与传统的电热板消解法相比 ,操作简便 ,用酸量少 ,减轻了分析人员的工作强度。

[参考文献]

- [1] 甘杰,王盛才,罗岳平,等. 石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中痕量铍[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(6):53-55.
- [2] 甘杰,许晶,罗岳平,等. ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(5):36-38.
- [3] 李小英,曾念华,罗方若,等. 微波炉溶样恒温平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定沉积物中痕量铍[J]. 理化检验(化学分册),2000,36(11):493-494,497.
- [4] 张萍,贺惠. 微波消解-塞曼石墨炉原子吸收法测定土壤中的痕量铍[J]. 光谱实验室,2002,19(2):206-208.
- [5] 宋建刚. 硝酸镁对 GFAAS 法测定微量铍的基体改进效应[J]. 光谱实验室,2006,23(6):1299-1302.
- [6] 林琳,梁冬松,韩华云,等. 涂铂石墨管-石墨炉原子吸收法测定人发中的微量铍[J]. 分析科学学报,2005,21(3):353-354.
- [7] U. S. EPA. EPA method 200.9 Trace elements in water, solids, and biosolids by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption spectrometry [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2001.
- [8] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

• 简讯 •

巴西用蔗糖生产生物可降解塑料 无环境污染

据当地媒体报道,巴西圣保罗大学技术研究所和生物医学研究所以及圣保罗地区甘蔗乙醇合作社合作,用碱性天然菌种使糖发酵,生产出聚羟基丁酸酯(PHB),其是聚羟基脂肪酸酯(PHA)家族的一种聚合物,具有与合成树脂即聚丙烯类似的物理和机械特性,并可快速降解,不会造成污染,对环境保护大有好处。

他们实施的圣保罗科研基金会小企业创新科研项目,得到圣卡洛斯联邦大学科研人员的协助,开发出了生产由聚羟基丁酸酯和天然纤维混合构成的小圆柱形球团的技术,这是一种可应用于生产塑料餐具的原料。

摘自 www. jshb. gov. cn 2012-08-29