

超级微波系统/ICP-OES 测定水系沉积物中重金属元素

邹云 江卫华

苏州工业园区环境监测站

DOI:10.12238/eep.v3i10.1073

[摘要] 采用了超级微波系统消解沉积物样品的方法,通过比较选择了 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-H}_2\text{O}_2$ 体系对沉积物进行消解。以Rh、In为内标元素,应用电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)同时测定沉积物中As、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、V、Zn等8种重金属元素含量。各元素线性良好,相关系数均 ≥ 0.999 ,检出限为 $0.3\sim 2.0\text{mg/kg}$ 。对沉积物中的重金属元素进行测定,结果表明,测定值准确可靠、精密度及准确度良好。与传统消解方法对比,该方法操作简便,用酸量少,为水系沉积物中重金属含量的测定提供快速、高效的前处理方法。

[关键词] 超级微波系统; ICP-OES; 沉积物; 重金属

中图分类号: TP722.6 **文献标识码:** A

引言

水系沉积物,可以真实反应出受测水体的重金属含量是否超标,同时,也能通过检测,查找出影响水质的次生污染源。若遇到周遭环境的变化,会使沉积物中所含重金属污染物转移到水质中,造成水质的二次污染。重金属的前处理,是重金属测定工作的基础,因沉积物样品较为复杂,这也会使其的消解结果受到影响。目前虽然有很多种消解沉积物的方法,但是由于这些传统的消解方法耗时且工作量大,所以这就需要根据实际情况选择更为合适的前处理方法。其中超级微波消解系统作为准确度高、环保性强的新型前处理方式,对于测定沉积物中重金属非常有效^[1]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本研究主要应用的仪器是型号为5100型的电感耦合等离子体发射光谱,由美国Agilent公司出产,15位UltraWAVE型超级微波消解系统,由意大利Milestone公司出产。

本研究主要应用的试剂是盐酸、硝酸、过氧化氢、氢氟酸,26种重金属混标(100mg/L, Absolute Standards, Inc),纯净水,内标液铑Rh(国家钢铁材料测

试中心钢铁研究总院)、铟In(国家有色金属及电子材料分析测试中心),沉积物标准样品GSS-16(地球物理地球化学勘查研究所)。

1.2 消解条件

采用意大利Milestone公司UltraWAVE型超级微波消解系统对沉积物样品进行消解,具体消解步骤和消解程序如下:准确称取0.2000g混合沉积物样品于干净干燥的15ml聚四氟乙烯消解管中,先加入1mlHCl,等反应平缓后依次加入3mlHNO₃、1mlHF、1mlH₂O₂,待反应结束后加盖,依次放入消解管架,移入腔体。然后,升温程序进行消解。微波消解结束后,样品转移至容量瓶用纯净水定容至50.0ml,待测。

2 结果与讨论

2.1 干扰及其消除

在ICP-OES测定中谱线干扰非常严重,同一个元素,具有很多分析谱线,选择最合适的谱线波长,尽可能避免光谱干扰。

选择合适谱线的原则:根据信噪比,信噪比大为优,即信号大(强度大)、背景小;干扰少,看峰是否有杂峰,选择较为干净的峰。

沉积物样品成分复杂,基体干扰较常见,一般采用内标元素校正来消除基体干扰。根据以下几点来选择内标元素:①样品中不含有的元素作为内标;②选择与待测元素波长接近的元素;③用谱线的种类进行匹配(如原子线I,离子线II)。凭以往经验及结果综合考虑选择Rh及In作为本实验的内标元素,配置5.0mg/L的Rh、In混合溶液(为了使内标溶液中酸含量与待测溶液中一致,在内标溶液中加入一定量3:1:1的HNO₃:HCl:HF混合溶液,使得溶液酸浓度为4%)。

2.2 消解体系的影响

在消解过程中,不同酸体系的选择对测定结果的影响很大,本实验选择五组消解体系对标准样品GSS-16进行消解,第一组3mlHNO₃+1mlHCl+1mlHF;第二组4.5mlHNO₃+1.5mlHCl+1mlHF;第三组6mlHNO₃+1mlHF;第四组3mlHNO₃+1mlHCl+2mlHF;第五组3mlHNO₃+1mlHCl+1mlHF+1mlH₂O₂。每种酸消解体系均按相同操作步骤消解制备消解空白液。

经过实验发现:①应用第一组、第二组消解体系消解标样GSS-16后,经ICP-OES测定,Co、Cr、Ni元素的结果低于标准值下限(分别偏低5%~6%、3%~5%、9%~19%);第三组消解体系消解得出的八种重金属元素均低于标准值。这

表1 测定结果

元素	线性相关系数	检出限/mg/kg	标样			实样	
			保证值/mg/kg	测定均值/mg/kg	RSD%	测定均值/mg/kg	RSD%
As	0.99998	2.0	18±2	19	6.1	15	5.4
Co	1.00000	0.7	13.6±0.6	13.6	1.4	16.7	1.2
Cr	1.00000	0.4	67±3	68	0.6	94	1.0
Cu	0.99999	0.4	32±2	31	1.6	39	2.0
Ni	0.99997	1.0	27.4±0.9	27.6	2.0	48.3	1.5
Pb	1.00000	1.6	61±2	60	1.3	31	0.9
V	0.99999	0.3	105±4	102	0.7	114	1.1
Zn	1.00000	0.9	100±8	104	0.6	102	0.5

三组消解体系消解效果不理想,直观上能看到消解后的样品有黑色残渣,表明这三种体系消解不彻底。②第四组加大HF酸比例,结果显示除Ni元素偏低(大约偏低10%)外,其余均合格。第五组消解体系中增加了1mLH₂O₂,由于消解管较细,H₂O₂需分批次缓慢加入,经消解测定,表明此消解体系下八种重金属元素的结果均在标准值范围内。第四组与第五组体系的消解液经定容、静置后有少许透明胶状物质,说明该两组体系消解较为完全。根据试验结果表明,第五组消解体系在处理沉积物样品时消解最为完全,究其原因可能有以下几点:土壤或沉积物样品比较复杂,为了能彻底消解样品,HF是必须使用的酸,其主要原因是HF能将分解样品中的硅酸盐晶格进行破坏和分解。H₂O₂作为一种弱酸性氧化剂,在

低温条件下就能将H₂O₂分解成高能态活化氧,达到降解有机物的目的,若能将其与浓HNO₃一起使用,则能进一步提升混合液的氧化能力,进而实现破坏有机物的目的^[2]。

2.3 测定结果

经过ICP-OES测定研究与分析表明,8种元素校正曲线的相关系数均在0.999以上,结果见表1。按照1.2所述消解方法制备的空白液,重复测定20次。当取样量为0.2g,定容体积为25mL时,按检出限公式 $D.L=4.6\delta$ 计算出各元素的检出限,式中 δ 为空白平行测定标准偏差。

按照1.2所述消解方法制备标准样品GSS-16及阳澄湖取水口表层沉积物并利用ICP-OES测定,经过六次平行测定,所得的测定结果见表1。各元素相对标准偏差(RSD)满足并优于现行的国家标准

方法;各元素测定值均在保证值范围内,说明本次实验准确可靠。

3 结论

经过实验研究表明,在分解样品中,若所分解的样本消解成分过于复杂,则可以通过HNO₃-HCl-HF-H₂O₂体系-超级微波消解系统,完成样品的消解。这种超级微波消解系统与传统的消解相比,具有操作简单、用时少、准确度高、重复性好的优势特点,可最大程度简化无机前处理操作过程,同时可以处理多种不同的样品,所以该方法具有着非常重要的现实意义^[3]。

[基金项目]

苏州市环保科技项目“阳澄湖表层沉积物中重金属元素的研究”(项目编号:A201906)。

[参考文献]

- [1]石浚哲,刘光玉.太湖沉积物重金属污染及生态风险性评价[J].环境监测管理与技术,2001,13(3):24-26.
- [2]杨丽原,沈吉,张祖陆,等.近四十年来山东南四湖环境演化的元素地球化学记录[J].地球化学,2003,32(5):453-460.
- [3]戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2000:229.

作者简介:

邹云(1983--),女,汉族,江苏苏州人,硕士,工程师,研究方向:环境监测。