

Research on the Application of Different Pretreatment Methods in Metal Element Analysis of Soil Samples

Zhenhua Liu¹ Bojie Chen² Tian Niu¹

1.Hubei Changheng Qingyi Testing Technology Co., Ltd., Xiangyang, Hubei, 441000, China

2.Jiangxi Pushi Testing Technology Co., Ltd., Nanchang, Jiangxi, 330006, China

Abstract

Metal element detection in soil samples is the main project of environmental inorganic detection, pretreatment technology has a great impact on the results. This research mainly introduces three common soil pretreatment methods: electric plate digestion method, graphite thermal plate digestion method and microwave digestion method, using hydrochloric acid-nitrate acid-perchlorate-hydrofluoric acid and hydrochloric acid and nitrate by flame atomic absorption method to analyze the detection limit, precision and correctness. All three pretreatment methods can meet the requirements of metal element analysis in soil samples. This paper briefly introduces the soil pretreatment method, and then uses the experimental analysis and comparison.

Keywords

soil; metal; flame atomic absorption spectrophotometry

不同前处理方法在土壤样品金属元素分析中的应用研究

刘振华¹ 陈博杰² 牛甜¹

1. 湖北长恒清逸检测技术有限公司, 中国·湖北 襄阳 441000

2. 江西谱实检测技术有限公司, 中国·江西 南昌 330006

摘要

土壤样品中金属元素检测是环境无机检测的主要项目, 前处理技术对结果有很大的影响, 本研究主要介绍三种土壤常用的前处理技术: 电热板消解法、石墨电热板消解法和微波消解法, 利用盐酸—硝酸—高氯酸—氢氟酸和盐酸&硝酸&氢氟酸体系, 通过火焰原子吸收法进行测定, 对其检出限、精密度和正确度进行分析, 三种前处理方法均能满足土壤样品中金属元素分析要求。论文先对土壤前处理方法进行简单的介绍, 进而利用实验进行重点分析对比。

关键词

土壤; 金属元素; 火焰原子吸收法

1 引言

土壤直接影响人类的健康, 所以土壤污染历来是人们比较关注的。土壤污染具有明显的隐蔽性、滞后性、累积性和难恢复性, 一旦受到严重污染, 需要较长的治理周期和很高的治理成本, 其危害也更难消除。土壤中的污染物多是通过食物链进入人体危及健康的, 同时土壤污染直接影响土壤生态系统的结构和功能, 对生态安全构成威胁^[1]。而随着中国经济的快速发展, 重金属等污染物排放保持着一定的增长势头^[2], 准确检测土壤中的重金属含量对于土壤监测和治理工作具有重要意义^[3]。

土壤是由固相、液相、气相三种物质、多种成分共同组成的多相分散体系, 因此土壤样品基体组成复杂, 很多污染物含量为痕量甚至超痕量组分需要以液态方式进样分析,

不能采用直接进样方式进行测定, 因此选择一种合适的前处理方法尤为重要。目前用于土壤样品金属元素项目测定前处理方法^[4]: 湿法消解、微波消解法、干灰化法消解和碱熔法。不同的前处理方法对金属元素分析的精密度和正确度影响较大。为了探索原子吸收法测定土壤中五种金属元素铜、锌、铅、镉、镉不同前处理方法检测结果的准确性, 论文将 HJ491—2019《土壤和沉积物铜、锌、铅、镉、铬的测定火焰原子吸收分光光度法》中电热板消解法、石墨电热消解法和微波消解法进行比较, 均用火焰原子吸收分光光度计(F-AAS)进行测定, 通过对其检出限、精密度和正确度进行分析, 三种前处理方法均能满足土壤样品中金属元素分析要求, 为准确检测土壤中的重金属含量积累了经验。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

原子吸收分光光度计: AA-6880F 型, 岛津仪器(苏州)有限公司。

【作者简介】刘振华(1983—), 男, 中国湖北仙桃人, 工程师, 从事环境监测理论与技术研究。

石墨加热板：GHP400P型，奥普乐科技集团（成都）有限公司。

石墨消解仪：GD30型，奥普乐科技集团（成都）有限公司。

微波消解仪：WX-8000型，上海屹尧仪器科技发展有限公司。

电子天平：PR124ZH/E型，分度值为0.1mg，奥豪斯仪器（常州）有限公司。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸：GR。

铜、锌、铅、镍、镉标准溶液：质量浓度均为1000mg/L，坛墨质检标准物质中心。

2.2 实验方法

2.2.1 电热板消解法

称取 $0.2g \pm 0.01g$ （精确至0.1mg）样品于聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿后加入8mL浓盐酸于电热板上加热，使样品初步分解，蒸发消解液剩余约3mL时，加入10mL浓硝酸，加盖加热至无明显颗粒，再加入5mL氢氟酸消解，然后开盖飞硅30min，稍冷后加入1mL高氯酸，于170℃加热至冒白烟，加热赶酸至内容物呈不流动的液珠状。再加3mL硝酸溶液温热溶解可溶性残渣，转移至25mL聚乙烯瓶容量瓶中，用1%硝酸溶液定容至标线，摇匀后静置取上清液用F-AAS分析。

2.2.2 石墨电热消解法

称取 $0.2g \pm 0.01g$ （精确至0.1mg）样品于聚四氟乙烯消解管中，用少量水润湿后加入5mL浓盐酸，于石墨电热消解仪上加热至少30min。加入8mL浓硝酸加热30min，加入5mL氢氟酸加热30min，稍冷后加入1mL高氯酸加盖120℃加热3h。开盖后170℃加热至冒白烟，加热赶酸至内容物呈不流动的液珠状。再加3mL硝酸溶液温热溶解可溶性残渣，转移至25mL聚乙烯瓶容量瓶中，用1%硝酸溶液定容至标线，摇匀后静置取上清液用F-AAS分析。

2.2.3 微波消解法

称取 $0.2g \pm 0.01g$ （精确至0.1mg）样品于微波消解罐中，用少量水润湿。依次加6mL浓硝酸、3mL浓盐酸、2mL氢

氟酸，使样品和消解液充分混匀。按照设定的升温程序进行微波消解，程序结束后冷却过滤至25mL聚乙烯瓶容量瓶中，用1%硝酸溶液定容至标线，摇匀后静置取上清液用F-AAS分析。

3 结果与讨论

3.1 标准工作曲线

用1%硝酸溶液将铜、锌、铅、镍、镉五种元素标准溶液分别逐级稀释成标准工作溶液，将AA-6880F型原子吸收分光光度计调整到最佳状态后，按照设定的仪器参数进行测定。各元素的线性拟合较好，相关系数均大于0.999，能满足分析要求。

3.2 方法检出限

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[9]， $MDL=t(n-1,0.99) \times S=3.143 \times S(n=7)$ ，对比五种元素的检出限，均介于(0.3~6)mg/Kg，满足HJ491—2019方法中土壤中金属元素检测的需求，但微波消解方法检出限明显低于其他两种消解法（见表1）。

3.3 方法的精密度和正确度

各选取三种不同浓度的土壤有证标准样品，采用三种前处理方法对其进行前处理，五种金属元素的测定结果及相对标准偏差如表2所示，可以看出，铜、锌、铅、镍、铬五种金属元素采用三种前处理方法进行消解，用火焰原子吸收分光光度计（F-AAS）进行测定，相对标准偏差都介于(1.0~7.7)%，小于10%，测定结果及平均值均在有证标准样品范围内，表明三种前处理方法都具有良好的精密度和正确度。

4 结语

利用HJ491—2019《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》中电热板消解法、石墨电热消解法和微波消解法对土壤样品进行前处理消解，F-AAS测试铜、锌、铅、镍、镉五种元素标准溶液时，都能达到方法所规定的检出限，6次分析结果和平均值都在有证标准样

表1 五种元素的检出限

序号	元素名称	相关系数	曲线方程	方法检出限	电热板	石墨	微波
1	铜 (mg/Kg)	0.9992	$Y=0.1224x+0.0129$	≤ 1	0.6	0.8	0.5
2	锌 (mg/Kg)	0.9992	$Y=0.3958x+0.0036$	≤ 1	0.5	0.4	0.3
3	铅 (mg/Kg)	0.9991	$Y=0.0268x+0.0017$	≤ 10	5.4	5.9	4.8
4	镍 (mg/Kg)	0.9991	$Y=0.071x+0.0059$	≤ 3	2.3	2.6	1.7
5	铬 (mg/Kg)	0.9991	$Y=0.0229x+0.0023$	≤ 4	2.6	2.4	1.6

表2 五种金属元素的测定结果及相对标准偏差

有证标物		测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准物质含量 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	
		1	2	3	4	5	6				
铬	GSS-1a	电热	42	44	45	41	42	46	43	44 ± 3	4.5
		石墨	46	42	44	43	46	42	44		4.2
		微波	44	45	42	42	45	44	44		3.1
	GSS-23	电热	80	85	79	83	86	78	82	82 ± 4	4.0
		石墨	79	82	84	81	86	85	83		3.2
		微波	82	80	81	81	80	80	81		1.0
	GSS-7a	电热	374	369	380	377	362	396	376	379 ± 24	3.1
		石墨	368	370	367	359	379	373	369		1.8
		微波	372	388	384	375	396	384	383		2.3
铜	GSS-23	电热	31.6	30.4	31.9	31.4	32.8	30.6	31.4	32 ± 1	2.8
		石墨	30.7	32.2	30.9	30.6	30.7	31.8	31.2		2.2
		微波	31.9	31.8	32.6	32.3	31.8	31.9	32.0		1.0
	GSS-1a	电热	43	38	45	46	39	44	42	42 ± 5	7.7
		石墨	45	44	47	43	43	39	44		6.1
		微波	42	41	45	42	41	42	42		3.5
	GSS-7a	电热	84	80	90	81	88	81	84	84 ± 7	4.9
		石墨	85	79	81	80	83	85	82		3.1
		微波	82	83	82	85	81	79	82		2.4
锌	GSS-2a	电热	58	56	60	61	59	56	58	58 ± 3	3.5
		石墨	56	59	58	61	57	56	58		3.4
		微波	61	60	59	59	61	59	60		1.6
	GSS-8a	电热	69	65	67	63	68	63	66	66 ± 3	3.9
		石墨	64	66	63	64	67	64	65		2.3
		微波	65	68	66	66	66	67	66		1.6
	GSS-34	电热	81	89	82	86	85	81	84	86 ± 4	3.8
		石墨	88	84	85	82	81	82	84		3.1
		微波	87	85	90	84	86	86	86		2.4
铅	GSS-7a	电热	17.8	17.1	19.7	18.4	19.8	18.6	18.6	18.3 ± 2.1	5.7
		石墨	16.9	19	18.4	18.8	17.6	17.2	18.0		4.9
		微波	19.8	20.2	18.7	19.6	18.9	18.2	19.2		3.9
	GSS-23	电热	27.1	28.6	28.3	26.9	27.8	28.4	27.8	28 ± 1	2.6
		石墨	29.2	27.8	27.3	28.5	27.4	27.9	28.0		2.6
		微波	28.6	29.4	28.5	28.7	28.1	27.9	28.5		1.8
	GSS-1a	电热	344	330	329	335	347	335	337	339 ± 12	2.2
		石墨	348	339	335	340	332	342	339		1.6
		微波	336	346	347	343	341	346	343		1.2
镍	GSS-1a	电热	15.6	16.9	16.5	17.9	15.8	18.1	16.8	16.9 ± 1.5	6.2
		石墨	16.3	15.5	17.3	16.8	17.5	16.4	16.6		4.4
		微波	16.8	17.9	16.7	17.5	16.6	17.8	17.2		3.4
	GSS-23	电热	38.4	39.3	37.8	38.1	39.2	37.5	38.4	38 ± 1	1.9
		石墨	39.1	38.4	38.4	38.3	37.8	39.1	38.5		1.3
		微波	37.6	38.5	38.1	37.4	38.5	39.3	38.2		1.8
	GSS-7a	电热	223	212	218	210	216	218	216	217 ± 8	2.2
		石墨	212	220	213	214	218	212	215		1.6
		微波	218	219	216	224	222	219	220		1.3

品范围内,相对标准偏差介于(1.0~7.7)%,具有良好的精密度和正确度,但微波消解法所获得的检出限、精密度和正确度更好。这些都是基于微波消解法具有如下特点:

- ①消耗试剂量少,空白值小;
- ②采用内加热,升温速度快、消解能力强;
- ③密闭系统可减少消解过程待测项目的损失和样品间的相互污染;
- ④提高了分析的精密度和正确度,但其一次消解样品数量有限。

样品的前处理是一个复杂过程,是保证数据准确度的一个重要前提。土壤样品的前处理没有统一的方法,要结合

实验室实际情况和待测元素的性质等决定选择何种土壤前处理方法。

参考文献

- [1] 中国环境监测总站.土壤环境监测技术[M].北京:中国环境出版社,2013.
- [2] 石奥.中国无机分析化学[M].北京:中国标准出版社,2001.
- [3] 程小会,邓敬颂.ICP-MS法测定土壤中12种金属元素时的样品前处理方法[J].化学分析计量,2019,28(4):115-118.
- [4] 陈山.土壤重金属测定的前处理的方法的改进[J].北方环境,2011,23(12):155-156.
- [5] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].

(上接第54页)

具体开展浇筑作业时,可以采取分层的办法,但是分层时需要注意逐个层次的递增,然后让浇筑形成一定的坡度,逐渐对其进行延伸,再对坡长进行合理控制,最终要保证振捣设备的位置是在坡度两端的区域。除此之外,对于大体积混凝土具体开展振捣作业时,要保证大体积混凝土表面在振捣时,不可以出现气孔、泥浆涌出、下沉等诸多情况,此类情况一旦发生,需要立即停止振捣作业^[4]。

6 结语

对大体积混凝土技术具体开展的应用进行研究以及分析,在超高层建筑中,对于大体积混凝土在施工技术中的要点予以科学合理的掌握,不断提升相关人员的专业性,从而

对施工技术进行合理优化以及创新,从而让大体积混凝土在超高层建筑中的施工质量得到合理保证,最终让超高层建筑工程在竣工之后,可以达成设计以及应用的各种要求。

参考文献

- [1] 王艳.超高层建筑大体积混凝土施工技术及其质量控制分析[J].建材与装饰,2018,7(516):36.
- [2] 赵兴延.超高层建筑大体积混凝土施工技术及其质量控制分析[J].建筑知识,2019(6):1.
- [3] 焦福民.超高层建筑大体积混凝土施工技术及其质量控制措施分析[J].建筑工程技术与设计,2018(5):501.
- [4] 张继峰.分析超高层建筑大体积混凝土施工技术及其质量控制[J].城市建筑,2017(8):89.