

微波消解技术在沉积物样品 重金属元素分析中的应用

戚文炜 孙晓斌 袁斌伟

(无锡市环境监测中心站,江苏 无锡 214023)

摘 要 本文通过利用微波消解—原子吸收法测定标准河流沉积物样品中重金属铜、镍、锌、锰的含量,优化了微波消解的工作条件,并与电热板(湿法)消解法进行了对比试验。结果表明,微波消解法与传统的湿法相比无显著性差异且高效快速、试剂消耗量少、节约能源。

关键词 河流沉积物 重金属 微波消解 原子吸收法

1 前言

在沉积物样品元素分析中样品预处理是一个十分重要的步骤。目前普遍采用的是湿法消解,虽具有准确度较高的优点,但操作繁琐、试剂消耗量大、分析人员劳动强度高。同时开放系统的加热消解还会产生大量有害气体易挥发元素有损失、同时污染严重。近年来,国内外特别是国外对改进样品消解的前处理技术作了不少研究,其中包括微波溶样技术。微波溶样技术是一种崭新的极有潜质的样品消解技术,它已被分析化学工作者逐渐当作一项常规的样品预处理手段。微波消解样品其工作原理与传统的加热方法不同。它不是利用热传导使试样从外部受热分解,而是用微波辐射从样品内部进行加热,在不改变化学反应机理的基础上达到高效快速消解的目的。由于热量几乎不向外部传导,所以热效率非常高,并且能利用微波将试样充分混合,激烈撞击,促进消解液与样品较好地接触,具有消解快速、试剂消耗量少、节约能源、降低分析人员劳动强度等优点。

2 实验部分

2.1 仪器及设备

2.1.1 TAS—986 型火焰原子吸收分光光度

计(北京普析通用仪器有限责任公司)

2.1.2 微波消解装置:Q45 微波消解系统

2.1.3 AG104 梅特勒——托利多电子分析天平

2.1.4 电热板

2.2 试剂

2.2.1 硝酸 HNO_3 (优级纯)含量 65%—68%

2.2.2 盐酸 HCl (优级纯)含量 36%—38%

2.2.3 高氯酸 HClO_4 (分析纯)含量 70.0%—72.0%

2.2.4 过氧化氢 H_2O_2 (分析纯)含量 30%

2.3 实验方法

2.3.1 微波消解步骤 准确称取样品 0.15g 于聚四氟乙烯消解罐内,加入消解液,放置一段时间后盖上内盖并压紧,装好高压防爆膜,依次拧紧过压阀、过压导出管和外盖,放入 Q45 微波消解系统转盘上,设置消解程序(包括功率及时间的设定)后进行样品消解。消解完毕待消解罐冷却至温后用定量滤纸过滤残渣,滤液转移至比色管中并用 1% 硝酸溶液定容待测。

2.3.2 湿法消解步骤 准确称取样品 1g 于高脚烧杯中,加入 15 ~ 20mL 王水 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} = 1 + 3$),放在电热板上缓慢加热待残液

约为 2~3mL 时,取下冷却后加入 3~5mL 高氯酸,继续加热消解至产生大量浓白烟,此时残渣呈灰白色糊状(若颜色较深,可重复上述步骤),取下冷却后用定量滤纸过滤残渣,滤液转移至比色管中并用 1% 硝酸溶液定容待测³。

3 结果与讨论

本实验选取标准河流沉积物作为参考样品,对该样品进行微波消解,探索出一种消解效果相对较好和方法,并将微波密闭消解法与传统电热板消解法进行验证对比。

3.1 微波消解条件优化实验

本实验通过将标准河流沉积物样品在不同条件下消解后,测定其中重金属元素含量,并与标准值(或参考值)比较,从而确定微波

消解的最佳消解体系、消解液用量与加热协率、时间等。

3.1.1 消解体系的选择 在选择消解液的试验过程中,由于 HF 对设备有腐蚀作用,对微量元素的测定有一定的干扰且存在不安全因素;HClO₄ 分解时压力变化大,易爆,微波炉中也禁止使用,因而都没有试验¹。

称取 4 组标准河流沉积物样品分别置于聚四氟乙烯消解罐内,分别加入 10mL HNO₃; 10mL HNO₃ + 2mL H₂O₂、10mL 王水和 10mL 王水—2mL H₂O₂ 消解液,放置一段时间后用低功率消解 10min,转移至比色管中定容待测。测其中 Cu、Ni、Mn、Zn 元素含量与标准值(或参考值)比较,计算其回收率,结果见表 1。

表 1 不同消解体系消解结果的比较

消解体系	Cu		Mn		Ni		Zn	
	测定值	回收率	测定值	回收率	测定值	回收率	测定值	回收率
	(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)
10mLHNO ₃	54.2	102.3	878	90.1	32.3	100.9	230	91.6
10mLHNO ₃ + 2mLH ₂ O ₂	54.0	101.9	871	89.3	35.5	110.9	218	86.9
10mL 王水	56.3	106.2	873	89.5	28.3	88.4	230	91.6
10mL 王水 + 2mLH ₂ O ₂	53.8	101.5	861	88.3	36.0	112.5	240	95.6

备注:标准值 Cu—53 ± 6μg/g; Mn—975 ± 34μg/g; Ni* —32μg/g; Zn* —251μg/g(* 为参考值)

从表 1 可看出 HNO₃ 体系足以使河流沉积物样品在微波密闭条件下消解得完全,且与标准值较接近,准确度较高,所以本文建议采用 HNO₃ 体系来消解河流沉积物样品。

3.1.2 消解酸用量的选择

称取 5 组标准河流沉积物样品于 5 支聚四氟乙烯消解罐内,分加入 5mL、10mL、15mL、20mL 和 25mL HNO₃,放置一段时间后用低功率消解 10min,转移至比色管中定

容待测。测定其中 Cu、Ni、Mn、Zn4 种元素含量与标准值(或参考值)比较,计算其回收率。

表 2 表明,当 HNO₃ 用量为 10mL 时,在固定的低功率消解 10min 条件下,0.15g 标准河流沉积物样品消解效果相对较好,与标准值较接近,回收率也较好。但在实际应用中对于不同性质、质量的样品,其最佳消解液用量有一定的差异,应作适当的调整。

表 2 不同消解液用量消解结果的比较

消解体系	Cu		Mn		Ni		Zn	
	测定值	回收率	测定值	回收率	测定值	回收率	测定值	回收率
	($\mu\text{g/g}$)	(%)	($\mu\text{g/g}$)	(%)	($\mu\text{g/g}$)	(%)	($\mu\text{g/g}$)	(%)
5mL HNO_3	49.3	93.0	861	88.3	31.5	98.4	224	89.2
10mL HNO_3	54.2	102.3	878	90.1	32.3	100.9	230	91.6
15mL HNO_3	47.0	88.7	837	85.8	34.0	106.3	216	86.1
20mL HNO_3	42.7	80.6	802	82.3	36.0	112.5	218	86.9
25mL HNO_3	44.8	84.5	737	75.6	36.8	115.0	206	82.1

3.1.3 消解过程功率及时间的选择 在对微波消解的功率和时间进行实验时,从消解效果和不安全因素(防爆膜破裂)角度来考虑,设计了如下实验:称取 13 组标准河流沉积物样品于聚四氟乙烯消解罐内,加入 10mL

HNO_3 在不同消解功率、时间下分别放入微波炉中有消解,并转变移至比色管中定容待测。测定 Cu、Ni 元素含量并与标准值(或参考值)比较,计算其回收率。

表 3 不同消解功率及时间消解结果的比较

功率	时间(min)	Cu		Ni	
		测定值($\mu\text{g/g}$)	回收率(%)	测定值($\mu\text{g/g}$)	回收率(%)
低功率	5	44.8	84.5	27.5	85.9
	10	52.8	99.6	31.5	98.4
	12	54.5	102.8	31.8	99.4
	15	55.8	105.3	35.9	112.2
	20	56.3	106.2	35.5	110.9
中功率	2	47.7	90.0	28.6	89.4
	4	54.3	102.5	31.6	98.8
	6	55.4	104.5	34.8	108.8
	8	56.0	105.7	36.3	113.4
	1	44.0	83.0	30.4	95.0
高功率	2	50.1	94.5	34.7	108.4
	3	54.7	103.2	36.4	113.8
	4	56.0	105.7	36.4	113.8

因此从上述实验可以看出,对该标准河流沉积物在低功率 10 ~ 12min、中功率 4min、高功率 2 ~ 3min 的条件下均可达到较好消解效果,使得消解时间大大缩短。但若功率过高、时间过长,会由于内压过大,超出防爆膜的承压能力,造成防爆膜破裂,溶液溅失;反之,则会消解不完全,使得结果偏低。本文从安全与经济的角度考虑,认为使用低功率缓

慢消解不仅安全,而且消解效果相对较好。在实际操作中可以考虑采用逐步提高加热功率的方法或反复加热法进行样品消解。

3.2 湿法、微波消解法的准确度、精密度

为验证这两种消解方法的准确度、精密度,对标样同时进行湿法消解和微波消解(10mL HNO_3 低功率消解 10min)且均做 10 次