

微波消解技术在农业环境样品 分析中的应用研究

赵 明 蔡 葵 赵征宇

(青岛市农科院中心实验室, 青岛 266100)

摘要 利用光纤压力自控密闭微波消解系统对土壤和植株样品中重金属元素测定的影响进行了实验, 确立了样品消解液、微波消解条件及样品预处理等消解方法。结果表明, 该方法与常压湿法外加热消解相比, 具有样品消解时间短、消解液用量少、样品污染小等特点, 是准确可靠的土壤及植株重金属元素检测样品消解处理方法。

土壤和植株重金属元素含量是农田环境质量评价中的必检项目。以往检测样品的消解多采用常压湿法外加热处理法^[1,2], 不但消解时间长、耗酸量大, 还容易造成样品污染或消解不完全, 使测定结果产生较大偏差。微波消解是将样品与消解液放入密闭聚四氟乙烯溶样杯中, 在微波能加温、加压条件下, 提高消解液与样品更加有效的快速反应, 使样品分解速度加快, 同时可减少消解过程中的样品污染。该技术具有简便、快捷和节省等特点, 已得到国内外检测实验室的普遍关注^[3], 并逐渐应用于各类样品的检测工作中。为探明微波消解对土壤和植株重金属元素测定的影响, 提高检测技术水平, 本文对微波消解技术在土壤和植株重金属检测中的应用进行了实验研究, 并取得了满意的检测结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器: MK-III型光纤压力自控密闭微波消解系统(高频输出功率 650W, 上海新仪微波化学科技有限公司出品); 电子控温电热板(上海新仪微波化学科技有限公司出品); GGX-6A 塞曼火焰原子吸收分光光度计(北京地质仪器厂出品)。

主要试剂: 硝酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化氢均为优级纯; 铜、锌、铅、镉、铬、镍标准储备液均为国家标准试剂(北京钢铁研究总院出品)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品消解液的选择

土壤样品消解选用 HNO_3 、 HClO_4 、 HF 作为消解液，采用三因子三水平正交实验设计， HNO_3 、 HClO_4 、 HF 三因子各选择 1、2、3ml三个数量水平。实验方法：称取过 0.149mm筛孔的土壤样品(潮棕壤，质控样品)0.5000g于聚四氟乙烯溶样杯中，加几滴蒸馏水湿润，分别按实验处理加入各种酸，摇动使之混匀，再按照微波溶样的步骤操作，在相同的微波控制条件下(1.5MPa10min)，进行微波消解处理。微波消解后取出溶样杯，置于 180℃(仪器显示温度)电热板上加热至 HClO_4 浓白烟基本冒尽，消解液呈灰白色基本不流动为止。其间需要多次摇动溶样杯，以除去 SiF_4 的干扰。最后加入 20% HNO_3 溶液 2 毫升加热溶解残渣，转入 25 毫升容量瓶中定容后测定，同时作试剂空白。实验结果见表 1。

植株样品中含有大量有机物，样品消解时常选用 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 和 H_2O_2 等强氧化剂作为消解液。本实验对 HNO_3 、 HNO_3 - H_2SO_4 、 HNO_3 - HClO_4 、 HNO_3 - HF 、 HNO_3 - H_2O_2 、 HNO_3 - HF - H_2O_2 等消解液进行了比较实验。结果表明， HNO_3 - HF - H_2O_2 作为消解液可达到完全消解样品的目的，检测结果较为理想。实验方法：称取烘干过 0.25mm筛孔的植株样品(大白菜质控样品)1.0000g于聚四氟乙烯溶样杯中，加入浓 HNO_3 10ml浸泡过夜，使样品破碎。次日将溶样杯置于电子控温电热板上加热处理，控制温度在 150℃左右(仪器指示温度)消解至大量 NO_2 棕色气体冒尽后，取下溶样杯再加入浓 HNO_3 2ml、 HF 2ml摇匀，装入消解罐中，于 0.5MPa-1.0 MPa 压力条件下微波消解 10min。消解结束后取出溶样杯冷却，加入 H_2O_2 2ml于电热板上加热除去 NO_2 和 SiF_4 ，使样品消解完全。溶样杯中消解液剩余约 2ml时取下，用蒸馏水洗入 25ml容量瓶中定容后测定。同时作试剂空白。

1.2.2 微波消化条件的选择

土壤样品消解实验设 6 个处理：(1)0.5MPa10min；(2)1.0 MPa10min；(3)1.5MPa5min；(4)1.5MPa10min；(5)2.0MPa5min；(6)2.0MPa10min；实验分别加入 HNO_3 3ml、 HClO_4 2ml、 HF 3ml，其它操作步骤与 1.2.1 土壤

样品消解方法相同。

植株样品消解实验设 5 个处理：(1)0.5MPa5min；(2)0.5MPa10min；(3)0.5-1.0MPa5min；(4)0.5-1.0 MPa10min；(5)0.5-1.5MPa10min。其它操作步骤与 1.2.1 植株样品消解方法相同。

1.2.3 样品测定

消解液用塞曼火焰原子吸收法测定。原子吸收仪器调整到最佳工作状态，将样品消解液吸入火焰中，分别进行试液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni 测定，根据标准曲线计算出试样含量。

2 结果与讨论

2.1 不同酸用量对土壤样品微波消解效果的影响

通过 HNO_3 、 HClO_4 、 HF 不同用量微波消解土壤样品的正交实验结果看出(表 1)，由于不同酸对土壤矿物的分解作用不尽相同，故各处理间重金属最大测得值(表示消解完全程度)表现不太一致，但方差分析处理间测得值差异均不显著。以微波后消解液颜色观察，处理 1、2 呈棕色混浊状，表明消解不完全，其它处理的消解液基本清亮。从实验统计分析得出，以 HNO_3 3ml、 HClO_4 2ml、 HF 3ml组合消解效果较好，并在以后的样品检测中得到验证是可行的。

表 1 HNO_3 - HClO_4 - HF 不同用量微波消解对土壤重金属测得值的影响

处理	因子与水平			测得值 (mg/kg)					
	HNO_3	HClO_4	HF	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
1	1	1	1	44.66	52.90	23.61	ND	31.85	11.62
2	1	2	2	44.63	50.46	20.58	ND	32.66	11.90
3	1	3	3	43.98	51.27	22.00	ND	32.52	11.80
4	2	1	2	44.90	52.65	18.00	ND	32.05	11.78
5	2	2	3	44.08	53.26	24.75	ND	33.13	12.89
6	2	3	1	44.73	54.07	21.75	ND	31.18	13.17
7	3	1	3	44.63	52.93	24.00	ND	32.12	13.90
8	3	2	1	44.15	53.51	23.67	ND	32.09	13.45
9	3	3	2	44.15	54.15	19.75	ND	35.15	12.58

2.2 不同微波条件对土壤样品消解的影响

在 HNO_3 - HClO_4 - HF 混合酸消解液中，不同微波消解条件对土壤样品

重金属元素测得值的影响如表 2。从表 2 中看出，各处理对 Zn、Pb、Ni 测得值的影响较小，处理间差异不显著；而对 Cu、Cr 的影响较大。从微波处理后消解液颜色看出，处理 1、2 呈深棕色混浊，其它处理的基本清亮，说明处理 1、2 微波条件下不能使样品完全消解。为提高工作效率和保证样品完全消解，选用 0.5MPa3min、1.5MPa5min 二段消解控制方式较为适宜，即可防止微波初期溶样杯内压力上冲而产生危险，又能保证较高的消解效率。此微波条件控制方式在标准样品与检测样品的分析中取得了满意的测定结果。

表 2 不同微波消解条件对土壤中重金属测得值的影响

处理	测得值 (mg/kg)					
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
0.5MPa10min	42.3abc	53.82a	23.67a	ND	33.24c	13.12a
1.0MPa10min	43.58a	53.92a	23.43a	ND	34.28b	13.24a
1.5MPa5min	42.84ab	53.78a	22.64a	ND	34.44b	12.90a
1.5MPa10min	42.60ab	53.63a	22.11a	ND	35.28a	12.56a
2.0MPa5min	42.14bc	52.88a	24.56a	ND	34.39b	12.34a
2.0MPa10min	41.26c	52.96a	23.48a	ND	35.38a	12.94a

注：表内同一列字母相同的为在 0.05 水平上差异不显著

2.3 不同微波条件对植株样品消解的影响

植株样品种类繁多，有机物成分复杂，样品加入消解液直接微波消解可引起剧烈反应而发生爆沸。因此微波消解前的样品与消解液必须先经过预处理，以氧化分解大部分有机物。预处理的方法为：称取样品并加入 HNO₃ 后，溶样杯需敞口放置 4 小时以上或过夜，再在电热板上加热至大量 NO₂ 气体冒尽，消解液清亮。加热过程摇动溶样杯几次，使样品与消解液均匀。实验看出，预处理对微波消解效果的影响很大，如消解液中有机物含量过高，微波消解时溶样杯中压力上冲并持续时间较长，微波消解的作用很小，影响了样品消解效率。预处理后再加入少量 HNO₃ 和 HF，可提高氧化分解效果，最终消解液应呈清亮状、无明显黑色残渣存在。

从不同微波消解条件对植株中重金属元素测得值的影响(表 3)看出, 采取从低(0.5MPa)至高(1.0MPa)梯度升压消解方式, 即可避免微波消解引起的剧烈反应而产生危险, 又节省消解时间, 提高工作效率, 获得了较好的样品消解效果。

表 3 不同微波消解条件对蔬菜中重金属测定的影响

处理	测得值 (mg/kg)			
	Cu	Zn	Pb	Cd
0.5MPa5min	8.20	29.69	2.60	0.10
0.5MPa10min	8.28	30.17	5.99	0.22
0.5-1.0MPa5min	8.50	45.21	7.18	0.28
0.5-1.0MPa10min	8.68	45.23	12.14	0.46
0.5-1.5MPa10min	8.64	45.01	11.86	0.46

注: 各处理消解液为 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 。

2.4 微波消解样品的准确度和精密度

采用 HNO_3 3ml、 HClO_4 2ml、 HF 3ml混合酸消解液和 0.5MPa3min、1.5MPa5min二段消解控制方式, 对GSS-8 土壤标准样品进行的测定结果看出(表 4), 被测样品Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni六种元素含量均在标准推荐含量范围内, 准确度较高。因标样Cd含量低于火焰原子吸收法的最低检出限, 故作未检出处理。从土壤质控样品的添加回收率实验结果得出(表 5), Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni的添加回收率范围在91.5-102.0%之间, 相对标准偏差(RSD)在 1.36-4.39%之间, 均符合NY/T395-2000 农田土壤环境质量监测技术规范对土壤样品分析精度的要求。

表 4 土壤标准样品 GSS-8 微波消解测定结果

元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
推荐值(mg/kg)	24.3±0.5	68±2	21±1	0.13±0.02	68±2	31.5±0.7
测得值(mg/kg)	24.49	68.84	21.22	ND	69.71	31.26

表 5 微波消解土壤样品测定精密度与回收率

元素	试样含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	测定次数 (n)	相对标准偏 差 RSD(%)
Cu	44.90	10.0	54.38	94.8	9	1.36
Zn	55.36	10.0	65.56	102.0	9	1.74
Pb	24.45	10.0	33.60	91.5	9	3.26
Cd	ND	1.0	1.02	102.0	9	2.73
Cr	35.14	10.0	44.51	93.7	9	4.39
Ni	11.76	10.0	21.64	98.8	9	2.08

通过对 ESP-1 番茄叶标准样品(中国环境监测总站出品)的微波消解测定结果看出(表 6),微波消解的测得值与标准样品的推荐值均较吻合,说明本方法准确度高,结果可靠,植株质控样品,各元素的加标回收率在 94.6-102.0 之间(表 7),符合植株重金属含量分析的质量要求。

表 6 番茄叶标准样品 ESP-1 微波消解测定结果

元素	Cu	Zn	Pb	Cd
推荐值(mg/kg)	21.1±2.5	36.2±3.1	4.97±0.54	0.82±0.09
测得值(mg/kg)	20.25±0.22	37.70±0.73	4.84±0.23	0.79±0.03

表 7 微波消解植株样品测定精密度与回收率

元 素	试样含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	测定次 数(n)	相对标准偏 差 RSD(%)
Cu	8.69	10.00	18.58	98.9	6	4.53
Zn	48.04	10.00	58.24	102.0	6	4.02
Pb	12.32	5.00	17.05	94.6	6	6.07
Cd	0.45	0.50	0.93	96.0	6	2.31

3 结论

微波消解技术是利用微波能促进极性分子间高速碰撞与摩擦,提高了消解液与样品间的化学反应速度,大大缩短了样品分解时间,与常压湿法外加热消解相比,微波消解具有消解液用量少、样品消解时间短、样品污染小及操作简便、精度高等特点。供试条件下,土壤样品以 HNO₃3ml、HClO₄2ml、HF3ml 混合酸作为消解液,微波条件控制采取 0.5MPa3min、1.5MPa5min 二段消解方式,即可获得满足的测定结果;

植株样品先用 HNO_3 预处理，再以 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 为消解液，微波条件控制采取 0.5MPa-1.0MPa10min梯度升压消解即可完成。其检测准确度和精密度均符合相关规定要求，是值得推广应用的土壤和植株样品消解方法。

参考文献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局，环境监测分析方法 [M]，北京：中国环境科学出版社，1986
- [2] 鲁如坤主编，土壤农业化学分析方法 [M]，北京：中国农业科技出版社，1999，477-490
- [3] 袁东等，微波消解在环境分析中的应用及进展 [J]，现代科学仪器，2000(2)：42-44