

文章编号: 0254-5357(2015)05-0539-05

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.007

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定火山灰中的痕量铅铬铜

侯广顺¹, 李英杰^{2*}, 刘瑞恒², 谭路路²
(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000;
2. 河南理工大学物理化学学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 火山灰是重要的土壤母质且易风化, 铅、铬和铜是其中主要的重金属元素, 样品风化后不可避免地进入环境中对人体健康造成危害。本研究针对火山灰样品的特点, 建立了采用硝酸-氢氟酸微波消解, 石墨炉原子吸收光谱法测定火山灰中痕量铅、铬、铜的分析方法。通过实验确定了灰化温度为 600℃ (Pb)、1000℃ (Cr) 和 800℃ (Cu), 原子化温度为 1800℃ (Pb 和 Cu)、2200℃ (Cr)。在优化实验条件下, 测定 Pb、Cr 和 Cu 的检出限分别为 3.50 ng/mL、0.92 ng/mL 和 1.22 ng/mL, 相对标准偏差 (RSD) 均低于 4%, 加标回收率为 92.8% ~ 107.0%。本方法快速简便、准确度高、成本低。

关键词: 火山灰; 重金属; 硝酸-氢氟酸; 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O614.433; O614.242; O614.121; O657.31 **文献标识码:** B

火山灰是爆发式火山的熔浆喷发到空中冷凝后坠落地表所形成的细小碎屑物质^[1]。火山灰结晶度低、颗粒小、易风化^[2]。铅、铬和铜是火山灰中存在的主要重金属元素, 其中铅和铬是有毒元素, 易沉积在生命组织中, 对人体多个器官和组织造成损伤^[3]; 铜是人体所必需的微量元素, 但是超过一定的浓度范围就会产生危害^[4]。更为重要的是, 火山灰经风化后, 其中的重金属元素会通过环境进入生物圈, 直接或间接地对人体造成危害。因此, 从公共健康和环境的角度考虑, 准确测定火山灰中的重金属元素含量具有现实意义。

火山灰样品中重金属元素的测试多采用不同的辐射条件进行对其进行中子活化分析^[5-6], 另外已有采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)^[6]等方法。NAA 需要有昂贵的核反应堆或者离子加速器且分析周期较长, ICP-MS 是目前公认的测定痕量元素的最有效手段之一。相比于前两种分析方法, 石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 具有仪器价格低、特效性好、适用性广、操作简便等特点, 在金属元素分析中显示了特有的优势, 已被广泛应用于多种样品中重金属元素的检测^[7-10]。鉴于此, 发展一种成本低廉、具有推广价值的测定方法用于火山灰样品

中痕量重金属元素的分析以科学评价其环境危害具有实际意义。

2011 年 3 月, 日本雾岛山中的新燃岳火山喷发, 喷出的火山灰超过 7000 万吨, 烟尘高达 3000 米, 使当地农业遭受重大损失。本研究采集了新燃岳火山的火山灰样品, 建立了采用硝酸-氢氟酸微波消解^[11-14], GFAAS 准确、快速地测定火山灰中痕量铅、铬和铜的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

TAS-990 原子吸收分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司), 配置横向加热石墨管, 带氘灯背景校正器。空心阴极灯 (北京曙光明电子光源仪器有限公司)。GFAAS 仪器工作条件和石墨炉升温程序见表 1 所示。

BS-210S 电子天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

MK-Ⅲ型微波消解仪 (上海新科微波溶样测试技术研究所)。

收稿日期: 2014-12-09; 修回日期: 2015-07-15; 接受日期: 2015-09-05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41003015); 河南省教育厅自然科学研究计划项目 (2011B150010)
作者简介: 侯广顺, 副教授, 地球化学专业。E-mail: houguangshun@163.com。
通讯作者: 李英杰, 副教授, 主要从事光谱分析、样品前处理技术研究。E-mail: liyingjie@hpu.edu.cn。

表 1 GFAAS 仪器工作条件和石墨炉升温程序

Table 1 Operating parameters of the GFAAS instrument and temperature programs of graphite furnace

待测元素	GFAAS 仪器工作条件				石墨炉升温程序			
	分析波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱带宽 (nm)	背景校正	干燥条件	灰化条件	原子化条件	净化条件
Pb	283.3	2.0	0.4	氘灯校正	100℃, 10/15s	600℃, 10/15s	1800℃, 0/3s	2100℃, 0/2s
Cr	357.9	4.0	0.4	氘灯校正	100℃, 10/15s	1000℃, 10/15s	2200℃, 0/4s	2400℃, 0/2s
Cu	324.8	3.0	0.4	氘灯校正	100℃, 10/15s	800℃, 10/15s	1800℃, 0/4s	2100℃, 0/2s

1.2 标准溶液和主要试剂

标准储备液(1000 mg/L):购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。使用前将标准储备液用5%的硝酸逐级稀释成标准溶液系列。

所有试剂均为分析纯或优级纯。
待用的容器都是在10%的硝酸中浸泡24 h,超纯水用于全部实验。

1.3 样品制备和分析测定

准确称取于100℃烘干至恒重的200目样品0.1000 g,置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加少许超纯水润湿,向样品中缓慢滴加2.0 mL 氢氟酸和4.0 mL 硝酸,摇匀后加盖旋紧,放入微波消解仪中。调压力1.0 MPa,加热75 min。待反应罐冷却后打开,消解后的溶液无色澄清,用5%的硝酸定容至50 mL,摇匀待测。采用相同的程序处理试剂空白,所得实验数据均扣除了相应的空白值。

在最佳的工作条件下,采用数字式移液器吸取10 μL 标准溶液或已处理好的样品消解液于石墨管中,用GFAAS法测定,以峰高记录信号强度,根据工作曲线计算样品中重金属元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

常用的地质样品制备方法有湿法消解^[15-16]、干法灰化^[17]和微波消解法^[11-12,14]。其中,湿法消解操作繁琐,消耗试剂较多,样品易沾污;干法灰化需加入大量熔剂助熔,故可能引入熔剂本身的离子和其中的杂质。与前两种方法相比,微波消解法因其具有简单快速、试剂及酸消耗量少、样品污染小等特点得到了广泛的关注。针对火山灰样品的特点,本实验选用硝酸-氢氟酸混合酸体系溶解样品。在GFAAS分析中,硝酸由于其强酸性、强氧化性、光谱干扰小等优点,是理想的微波消解试剂;氢氟酸可以有效破坏火山灰中的SiO₂晶格,释放晶格中的组分。实验考察了不同比例的硝酸、氢氟酸混合酸的消解效果,结果表明,4 mL 硝酸-2 mL 氢氟酸可以将0.1000 g 火山灰

样品消解完全,获得无色澄清的消解液。
微波消解程序中,消解时间和压力是最重要的参数。一般情况下,较长的消解时间和较大的消解压力,样品消解就越完全,但考虑到仪器寿命,均不宜设置过大。本文选择硝酸-氢氟酸作为消解试剂,结果表明消解压力为1.0~2.0 MPa,消解时间在75~90 min 范围内时,均能使试样消解完全。本实验选择压力为1.0 MPa,消解时间为75 min。

2.2 石墨炉程序升温条件的优化

(1)干燥温度:干燥的目的是在低温下蒸发去除溶剂,但不允许待测元素有任何损失。为防止石墨管内样品发生飞溅,本实验采用斜坡升温方式,干燥温度选择100℃,并保持15 s。
(2)灰化温度:以火山灰消解液为测试溶液,绘制灰化曲线。实验结果(图1a)显示:Pb、Cr、Cu 分别在900℃、1000℃、800℃以上温度出现了灰化损失。由于火山灰中P 含量达0.2%^[18],消解后P 基本全部转变为PO₄³⁻,PO₄³⁻与Pb²⁺结合生成热稳定性物质,因此消解液中Pb 允许的灰化温度较标准溶液(600℃)^[19]高。若采用太高的灰化温度,标准溶液中的Pb 将会产生灰化损失而影响测定结果的准确性。综合考虑,本实验选择Pb 的灰化温度为600℃,Cr 和Cu 的灰化温度分别为1000℃和800℃。同时考察了灰化时间的影响(10~30 s),实验结果表明灰化时间过长(>15 s),将导致待测元素分析信号下降,为此本实验选择的灰化时间为15 s。
(3)原子化温度:原子化温度的影响结果如图1b 所示。各元素随着温度的升高,吸光度增大进而保持不变。考虑到温度太低,待测元素原子化不完全,信号强度较低,导致灵敏度较差,而温度太高则会降低石墨管的使用寿命,本实验最终选择Pb 和Cu 的原子化温度为1800℃,Cr 的原子化温度为2200℃。同时要合理地选择原子化时间,时间过长会影响石墨管寿命,时间过短则会造成待测元素和基体物质在管内残留聚集,因此本实验选择Pb 的原子化时间为3 s,Cr 和Cu 的原子化时间均为4 s。

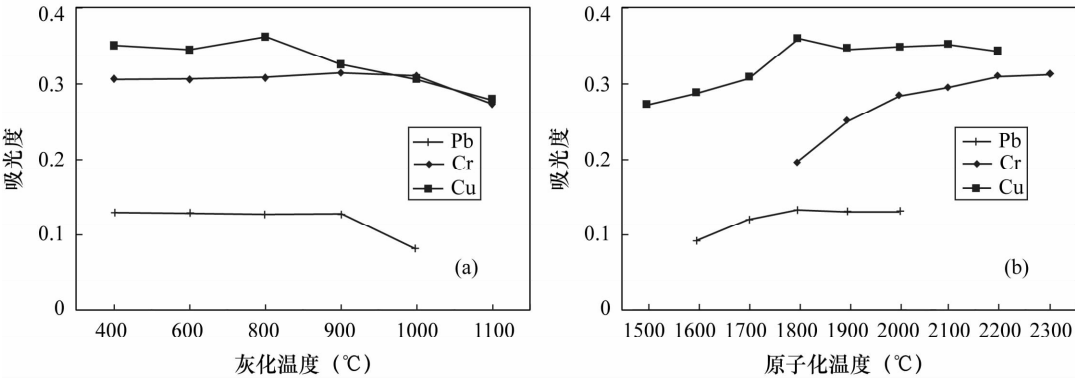


图 1 灰化温度(a)和原子化温度(b)的影响

Fig.1 Effect of (a) pyrolysis temperature and (b) atomization temperature on the absorbance of Pb, Cr and Cu

2.3 干扰试验

火山灰的化学成分主要有氧、硅、铝、铁、钾、钠、钛、钙、镁等 10 余种元素。实验中固定待测物的浓度均为 50 ng/mL,考察了常见共存离子对待测元素的干扰情况,以使待测元素的测定误差小于 ±10% 时的共存离子浓度为最大允许量。对共存离子的最大允许量 (mg/mL) 为: K⁺ (2000); Na⁺ (1000); Ca²⁺、Mg²⁺ (500); Al³⁺ (1500); Fe³⁺、Ti⁴⁺ (300); Mn²⁺ (200); Ba²⁺ (100); Zn²⁺ (50)。

2.4 方法检出限和精密度

在优化实验条件下连续测定试剂空白 11 次,根据 IUPAC 定义,本法检出限:Pb 为 3.50 ng/mL,Cr 为 0.92 ng/mL,Cu 为 1.22 ng/mL。测定 50 ng/mL 的 Pb、Cr、Cu 标准溶液各 11 次,计算相对标准偏差 (RSD)在 2.1% (Pb) ~3.6% (Cr) 之间。各元素的线性方程、线性范围、检出限及精密度见表 2。

表 2 方法的分析性能

待测元素	线性方程	线性范围 (ng/mL)	相关系数	检出限 (ng/mL)	RSD (%)
Pb	$y=0.0025\rho+0.0508$	0~200	0.9937	3.50	2.1
Cr	$y=0.0061\rho+0.0403$	0~100	0.9968	0.92	3.6
Cu	$y=0.0051\rho+0.0026$	0~100	0.9991	1.22	2.8

2.5 火山灰样品测定及方法回收率

在优化实验条件下,对火山灰样品进行分析,所得实验结果均扣除相应的空白值。由表 3 可见,3 种重金属的加标回收率在 92.8% ~107.0% 之间,满足了痕量元素分析的要求。

表 3 火山灰样品待测元素含量及加标回收率

Table 3 Analytical results of three heavy metals in volcanic ash samples and spiked recovery of the method				
待测元素	样品测定值 (μg/g)	加标值 (μg/g)	加标后测定值 (μg/g)	回收率 (%)
Pb	8.82 ± 0.44	4	11.9 ± 0.61	92.8
		8	17.5 ± 0.95	104.0
Cr	12.0 ± 0.32	6	16.8 ± 0.52	93.3
		12	22.9 ± 1.21	95.4
Cu	21.3 ± 0.13	10	33.6 ± 2.43	107.0
		20	39.2 ± 2.13	94.9

3 结论

本文建立了硝酸-氢氟酸微波消解,GFAAS 测定火山灰样品中痕量铅铬铜的分析方法。本方法操作简便,精密度和准确度均能满足痕量分析要求,与现在普遍采用的中子活化分析法相比,成本低廉,更具有推广价值。采用的微波消解技术可以极大地提高分析效率,但微波消解设备的样品处理数量有限,对于大批量样品的处理能力还有待进一步提高。

4 参考文献

[1] 徐夕生,邱检生编著. 火成岩岩石学[M]. 北京:科学出版社,2010.
Xu X S, Qiu J S. Igneous Petrology [M]. Beijing: Science Press,2010.

[2] Dubroeuq D,Geissert D,Quantin P. Weathering and Soil Forming Processes under Semi-arid Conditions in Two Mexican Volcanic Ash Soils [J]. Geoderma, 1998, 86 (1-2):99-122.

[3] 任婷,赵丽娇,曹珺,等. 高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅、镉和铬含量[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(9):2566-2571.

- Ren T, Zhao L J, Cao J, et al. Determination of Pb, Cd and Cr in Food by High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2566 – 2571.
- [4] Xiang G Q, Ma Y L, Jiang X M, et al. Polyelectrolyte Multilayers on Magnetic Silica as a New Sorbent for the Separation of Trace Copper in Food Samples and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Talanta, 2014, 130: 192 – 197.
- [5] Canion B, Jacques C, Landsberger S, et al. Trace Analysis of Indonesian Volcanic Ash using Thermal and Epithermal Neutron Activation Analysis [J]. Nukleonika, 2012, 57(4): 585 – 589.
- [6] Canion B, Landsberger S. Trace Analysis and Leaching Dynamics of Volcanic Ash Using NAA and ICP-MS [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 296(1): 375 – 378.
- [7] Duarte A T, Dessuy M B, Vale M G R, et al. Sequential Determination of Cd and Cr in Biomass Samples and Their Ashes Using High-resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sample Analysis [J]. Talanta, 2013, 115: 55 – 60.
- [8] Xiang L J, Zhang X, Lu M, et al. Preconcentration of Ultra-trace Germanium in Water Samples with Nano-sized TiO₂ Colloid and Determination by GFAAS with Colloid Sampling [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(2): 359 – 363.
- [9] Scaccia S, Mecozzi R. Trace Cd, Co, and Pb Elements Distribution during Sulcis Coal Pyrolysis: GFAAS Determination with Slurry Sampling Technique [J]. Microchemical Journal, 2012, 100: 48 – 54.
- [10] Moraes P M, Santos F A, Cavecci B, et al. GFAAS Determination of Mercury in Muscle Samples of Fish from Amazon, Brazil [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2614 – 2617.
- [11] 赵雷, 邱会东, 原金海. 微波消解 – 原子吸收光谱法测定岩芯中的 8 种金属元素 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 461 – 464.
- Zhao L, Qiu H D, Yuan J H. Determination of Metal Elements in Drill Cores by Microwave Digestion-Atomic Absorption Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 461 – 464.
- [12] 邱会东, 甘小英, 邹志斌. 微波消解 – 原子吸收光谱法测定矿石中的铁 [J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 44 – 46.
- Qiu H D, Gan X Y, Zou Z B. Determination of Iron in Ore by Microwave Digestion-Atomic Absorption Spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(4): 44 – 46.
- [13] 李英杰, 陈玉梅, 卫运龙, 等. 微波消解 – 石墨炉原子吸收光谱法测定婴幼儿米粉中的铜和镉 [J]. 化学试剂, 2014, 31(11): 995 – 998.
- Li Y J, Chen Y M, Wei Y L, et al. Determination of Copper and Cadmium in Infant Cereal by Microwave Digestion-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. Chemical Reagents, 2014, 31(11): 995 – 998.
- [14] Torgov V G, Korda T M, Demidova M G, et al. ICP-AES Determination of Platinum Group Elements and Gold in Collective Extract and Strip Product Solution in Analysis of Geological Samples [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(11): 1551 – 1557.
- [15] 邵鑫, 李小丹, 朱园园, 等. 密闭溶样 – 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的微量硼 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3256 – 3259.
- Shao X, Li X D, Zhu Y Y, et al. Determination of Trace Boron in Geological Samples by ICP-MS with Closed-digestion [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5): 3256 – 3259.
- [16] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 等. 敞口酸溶 – 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中 45 个元素 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 440 – 445.
- Wang J Y, Wu B C, Li Z W, et al. Determination of Elemental Content in Geological Samples by One-time Acid Dissolution and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 440 – 445.
- [17] 杨惠玲, 夏辉, 杜天军, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锡矿石中锡钨钼铜铅锌 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 887 – 892.
- Yang H L, Xia H, Du T J, et al. Simultaneous Determination of Sn, W, Mo, Cu, Pb and Zn in Tin Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 887 – 892.
- [18] 邱欣卫, 刘池洋, 毛光周, 等. 鄂尔多斯盆地延长组火山灰沉积物岩石地球化学特征 [J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2011, 36(1): 139 – 150.
- Qiu X W, Liu C Y, Mao G Z, et al. Petrological-geochemical Characteristics of Volcanic Ash Sediments in Yanchang Formation in Ordos Basin [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2011, 36(1): 139 – 150.
- [19] 贺小敏, 王敏, 王小东, 等. 微波消解 – 石墨炉原子吸收光谱法测定菜籽及饼粕中铅和镉 [J]. 光谱学与光

谱分析,2007,27(11):2353-2356.

He X M, Wang M, Wang X D, et al. Determination of Lead and Cadmium in Rapeseed and Rapeseed Meal with Microwave Digestion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2007,27(11):2353-2356.

Determination of Trace Lead, Chromium and Copper in Volcanic Ash from Shinmoe-Dake Volcano by Microwave Digestion-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HOU Guang-shun¹, LI Ying-jie^{2}, LIU Rui-heng², TAN Lu-lu²*
(1. School of Resources and Environment Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;
2. Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Volcanic ash is an important parent material for soil and is easily weathered. Pb, Cr and Cu are the main heavy metals in weathered volcanic ash and are inevitably discharged into the environment and finally harmful to human health. A simple and reliable method for the determination of Pb, Cr and Cu in volcanic ash by microwave digestion combined with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) has been proposed. The ashing temperatures are 600℃ for Pb, 1000℃ for Cr and 800℃ for Cu. The atomization temperatures are 1800℃ for Pb and Cu, and 2200℃ for Cr. The detection limits of the proposed method are 3.50, 0.92 and 1.22 ng/mL for Pb, Cr and Cu, respectively. The relative standard deviations (RSDs) for eleven replicate analyses (50 ng/mL) of the above three metals are less than 4%, and the recoveries by standard addition are 92.8% - 107.0%. The proposed method is rapid and convenient with high accuracy and low cost.

Key words: volcanic ash; heavy metals; microwave digestion; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry