

# ICP-AES 测定湖泊沉积物中微量元素的样品微波消解研究

弓晓峰<sup>1,2</sup>, 陈春丽<sup>2</sup>, Barbara Zimmermann<sup>3</sup>, 赵晋<sup>4</sup>, 周文斌<sup>1\*</sup>

1. 南昌大学教育部鄱阳湖湖泊生态与生物资源利用实验室, 江西 南昌 330047
2. 南昌大学环境科学与工程学院, 江西 南昌 330029
3. Department of Chemistry, University of Duisburg-Essen, Germany
4. 南昌有色冶金设计研究院, 江西 南昌 330002

**摘要** 为正确测定鄱阳湖沉积物中微量元素而研究样品消解方法, 采用密闭式微波消解系统处理样品, 以 ICP-AES 法测定多种微量元素。分别从不同的消解液、用酸量、消解工序以及样品消解量等方面进行研究和优化, 最终确定了一个最适合消解鄱阳湖沉积物的前处理消解体系为: 消解样用量为 0.5 g, 180 °C 电热板上预处理约 15 min, 消解体系选择酸比例为 4 : 4 : 2 的 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 体系均可, 消解工序为 5 atm/3 min—10 atm/2 min—15 atm/5 min—20 atm/10 min 的逐步加热工序。这种消解方法简单快速、效率高、劳动强度低, 为以后鄱阳湖沉积物的测定做了样品准备工作。

**关键词** 微波消解; ICP-AES; 鄱阳湖; 沉积物; 微量元素

**中图分类号:** O657.3; O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)01-0155-05

## 引言

在沉积物样品的元素分析过程中, 样品预处理的好坏直接影响到 ICP-AES 的分析测定结果<sup>[1, 2]</sup>, 近年来, 国内外很多学者对沉积物、土壤的消解前处理技术作了不少研究<sup>[3-5]</sup>。微波消解技术由于快速、高效、试剂用量少、能降低分析人员劳动强度等优点, 已被广泛应用于生物、环境、地质和金属样品的元素分析的前处理中<sup>[6, 7]</sup>。而电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)也因灵敏度高、精密度高、基体干扰小、线性范围广等特点得到广泛应用<sup>[8, 9]</sup>。本文就联用密闭式微波消解系统和 ICP-AES 对鄱阳湖沉积物中微量元素的测定前处理方法进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

#### 1.1.1 材料

样品: 从所有采集的样品中随机选取鄱阳湖流域中昌江、饶河和乐安河三江汇合处底泥。

#### 1.1.2 试剂

混合标准溶液: 美国 PE 公司的金属标准储备溶液稀释而成的 2 种标准储备液, 第一种是 1 000 mg · L<sup>-1</sup> (SPEX

Certi Prep), 酸度为 10% 的硝酸, 包含 Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Be, Bi, Cd, Se, Sr 和 Na 等元素, 第二种是 1 000 mg · L<sup>-1</sup> (SPEX Certi Prep), 酸度为 5% 的硝酸, 包含 S, Mo, Pd, Pb, Re, Si, Sn, Ti, W 和 Sb 等元素; HNO<sub>3</sub> (优级纯) 含量 65%~68%; HCl (优级纯) 含量 36%~38%; HClO<sub>4</sub> (分析纯) 含量 70.0%~72.0%; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (分析纯) 含量 30%。实验用水为超纯水。

### 1.2 仪器设备及主要工作条件

Optima 5300DV 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), 自激式射频发生器的射频功率为 1 300 W, W 和 Mo 为 1 200 W; 气体流速: 等离子气 15 L · min<sup>-1</sup>; 辅助气 0.2 L · min<sup>-1</sup>; 雾化气 0.80 L · min<sup>-1</sup>; 观察高度 15.0 mm; MDS-2002A 型密闭微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司); BS224S 电子分析天平(德国赛多利斯仪器系统有限公司); KL-UP-IV-10 台湾艾柯超纯水系统(成都康宁实验专用设备厂)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品预处理

按照文献<sup>[10]</sup>对样品进行预处理, 放入干燥器中保存备用。

#### 1.3.2 微波消解步骤

准确称取 0.1~0.5 g 样品<sup>[1, 8]</sup>, 少量超纯水润湿后加入

收稿日期: 2005-12-02, 修订日期: 2006-03-18

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(204076), 江西省教育厅科学技术项目和南昌大学测试基金项目(2005011)资助

作者简介: 弓晓峰, 女, 1962 年生, 南昌大学环境科学与工程学院教授

e-mail: xfgong@ncu.edu.cn \* 通讯联系人

消解液混合均匀。然后在 180 °C 电热板上加热预处理约 15 min, 让大量棕色或白色气体释放出后停止加热。把预处理好的样品装罐后放入密闭式微波消解系统中设置消解工步进行消解。消解完毕后用风机使消解罐冷却, 然后移至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 少量超纯水洗涤, 并入烧杯, 置于电热板上加热赶酸, 待样品蒸发至近干时取下冷却, 再加 1% 稀硝酸电热板上恒温溶解残渣, 转入 100 mL 容量瓶, 2% 硝酸定容, 同时做平行样和空白, ICP-AES 分析测定。

### (1) 消解体系的选择

消解试剂体系的选择对样品预处理结果起着重要的作用<sup>[1]</sup>。对于沉积物的消解及测定, 文湘华建议 0.1 g 天然河流沉积物样品, 用 2 mL HNO<sub>3</sub>, 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 mL LHF 微波消解 30 min(630 W, 100% 功率), 再在微波炉内敞开消解罐使 HF 挥发, 然后定容测定<sup>[1]</sup>。在综合文献<sup>[11-14]</sup>的基础上, 结合鄱阳湖沉积物的特征, 选择以下消解体系进行试验, 找出最适合鄱阳湖沉积物的消解体系。

### (2) 微波消解工步的选择

本实验选择逐步增加压力和时间的逐步加热法消解样品。

### (3) 样品消解量的选择

样品中有机物成分分解产生的分压不能超过限定值, 样品量一般在 0.1~0.5 g 之间<sup>[1]</sup>。故本实验在样品消解量上选择 0.2 和 0.5 g 作为比较。

### 2.3.3 ICP-AES 测定波长的选择

ICP-AES 测定波长见表 1。

Table 1 Selection of the determination wavelength

元素	波长/nm	元素	波长/nm	元素	波长/nm
As	188.979	Mn	259.372	Sn	189.927
Cd	228.802	Mo	202.031	V	290.880
Co	228.616	Ni	231.604	W	207.912
Cr	267.716	Pb	220.353	Zn	206.200
Cu	327.393	Sb	206.836	Se	196.026

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解体系及微波消解工步的选择

#### 2.1.1 MDS 微波消解系统建议消解体系

MDS 系列密闭微波制样系统操作手册建议用 2 mL HNO<sub>3</sub>+7 mL HCl+3 mL HF 消解体系即可得到澄清溶液。使用此消解体系, 并采用工序 10 atm/5 min—15 atm/10 min—20 atm/10 min 对鄱阳湖沉积物样品进行消解后, 并同时通过分别改变各酸用量及消解体系之后进行微波消解, 发觉消解效果均不是很理想。

#### 2.1.2 HNO<sub>3</sub>-HF-HCl-HClO<sub>4</sub> 混合体系

选择 2 mL HNO<sub>3</sub>, 5 mL HF, 5 mL HCl, 2 mL HClO<sub>4</sub> 作为消解液加入溶样杯中, 10 atm/5 min—15 atm/10 min—20 atm/10 min 工序下进行消解, 消解完毕后发觉有少量黑色颗粒物。

#### 2.1.3 HNO<sub>3</sub>-HF-HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合体系

称取 0.2 g 样品, 选择 2 mL HNO<sub>3</sub>, 5 mL HF, 5 mL HCl, 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为消解液加入溶样杯中, 10 atm/5 min—15 atm/10 min—20 atm/10 min 工序下进行消解, 消解完毕后, 也有少量黑色颗粒物; 通过分别改变各酸用量及消解体系之后进行微波消解, 消解后虽然消解液颜色很浅, 但是仍然有一些黑色颗粒物, 同时伴有少量白色浑浊物。

#### 2.1.4 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系

称取 0.2 g 样品, 分别选择不同量的 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸体系及消解工序按方式 2.1.3 节进行消解, 酸用量、消解工序及消解后的外观结果如表 2 所示。

Table 2 Different digestion procedures and appearance

序号	酸用量 酸/mL	消解工序		外观 结果
		压力/atm	时间/min	
1#	HNO <sub>3</sub>	4	10	基本澄清
	HF	2	15	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	20	
2#	HNO <sub>3</sub>	4	10	澄清
	HF	4	15	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	20	
3#	HNO <sub>3</sub>	5	10	较澄清
	HF	4	15	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	20	
4#	HNO <sub>3</sub>	5	10	较澄清
	HF	4	15	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	20	

Table 3 Different digestion procedures and appearance

序号	酸用量 酸/mL	消解工序		外观 结果
		压力/atm	时间/min	
5#	HClO <sub>4</sub>	4	5	澄清
		4	10	
		2	15	
6#	HNO <sub>3</sub>	5	5	澄清
		5	10	
		5	15	
7#	HClO <sub>4</sub>	3	20	澄清
		5	10	
		5	15	
8#	HNO <sub>3</sub>	5	5	澄清
		5	10	
		5	15	
9#	HClO <sub>4</sub>	2.6	20	澄清
		5	10	
		5	15	

从外观上看, HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中, 4 mL HNO<sub>3</sub>, 4 mL HF, 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为消解液, 5 atm/3 min—10 atm/2 min—15 atm/5 min—20 atm/10 min 作为消解工序的消解体系较其他比例和其他消解工序的消解要好。

#### 2.1.5 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 体系

称取 0.5 g 样品, 分别选择不同量的  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  酸体系及消解工序按方式 2.1.3 进行消解, 酸用量、消解工序及消解后的外观结果如表 3 所示。

从外观上看, 4 mL  $\text{HNO}_3$ , 4 mL HF, 2 mL  $\text{HClO}_4$  作为消解液, 5 atm/3 min—10 atm/2 min—15 atm/5 min—20 atm/10 min 作为消解工序的消解体系较其他比例和其他消解工序的消解效果好。

## 2.2 消解用量的选择

分别称取 0.2 和 0.5 g 的样品, 按表 3 中 5<sup>#</sup> 消解体系对样品进行消解, 然后 ICP-AES 测定, 测定结果表明 0.5 g 的消解结果要比 0.2 g 的稍好, 故选择 0.5 g 作为样品消解量。

## 2.3 ICP-AES 测定

对表 2 和表 3 中澄清度较好的再用 ICP-AES 测定, 测定波长如表 1, 结果见表 4。

Table 4 Results of the determination of ICP-AES

元素	1 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	2 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	3 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	4 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	5 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	6 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	7 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	8 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	9 <sup>#</sup> /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Pb	41.5	29.1	38.2	30.4	25.3	23.3	24.1	26.3	25.2
Cu	40.5	54.2	39.6	36.8	35.2	37.4	41.2	39.3	52.6
As	—	—	—	—	—	—	—	3.6	—
Zn	600.2	124.6	167.9	110.4	85.0	80.3	78.7	98.4	106.2
Co	32.5	32.0	32.43	32.86	27.87	27.89	27.4	26.7	27.8
Ni	33.5	31.5	30.5	32.4	27.5	27.5	27.4	27.5	28.6
Cd	9.0	7.4	7.2	6.9	6.6	6.5	6.7	7.4	6.6
Cr	78.0	62.1	59.1	61.3	54.0	54.2	54.4	53.9	56.8
Mn	1 081.0	850.7	959.0	968.6	799.3	786.2	823.4	832.0	837.1
Se	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	113.4	109.4	109.7	110.8	96.4	93.8	95.2	94.8	96.7
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—
W	9.5	—	2.9	6.4	4.2	—	1.8	—	—

结合表 2、表 3 和表 4,  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}_2$  体系和  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  体系没有明显差别, 消解效果都较好, 基本上能够使样品完全消解; 两体系中酸比例为 4 : 4 : 2, 消解工序为 5 atm/3 min—10 atm/2 min—15 atm/5 min—20 atm/10 min 时均能达到有效的消解效果。

## 2.4 检出限

在 ICP-AES 测定条件下, 用 5% 和 10%  $\text{HNO}_3$  空白溶液分别连续测定 11 次, 其平均值的 3 倍标准偏差所对应的浓度值即为各元素的检出限, 2 倍检出限所对应的浓度值即为各元素的鉴别限。10 倍标准偏差所对应的浓度值即为各元素的定量下限<sup>[3]</sup>, 结果见表 5。

Table 5 The detection, identification and quantification limits

元素	波长/nm	平均浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SD /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD/%	检出限 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	鉴别限 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	定量下限 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
Pb	220.353	—0.041	0.008	19.274	0.024	0.048	0.080
Cu	327.393	0.037	0.002	4.262	0.005	0.009	0.016
As	188.979	0.117	0.015	12.601	0.044	0.089	0.148
Zn	206.200	0.018	0.002	12.951	0.007	0.014	0.023
Co	228.616	—0.053	0.001	1.272	0.002	0.004	0.007
Ni	231.604	—0.066	0.005	7.355	0.015	0.029	0.049
Cd	228.802	—0.050	0.003	5.940	0.009	0.018	0.030
Cr	267.716	—0.059	0.001	1.153	0.002	0.004	0.007
Mn	259.372	—0.073	0.000	0.526	0.001	0.002	0.004
Se	196.026	—0.017	0.008	49.000	0.025	0.051	0.085
Mo	203.845	—0.028	0.002	6.941	0.006	0.012	0.019
V	290.880	0.036	0.005	13.285	0.014	0.029	0.048
Sn	189.927	—0.062	0.005	7.296	0.014	0.027	0.045
Sb	206.836	—0.070	0.003	4.809	0.010	0.020	0.034
W	207.912	0.007	0.004	53.698	0.011	0.022	0.036

## 2.5 精密度和准确度的确定

按样品处理方法,对水系沉积物成分分析标准物质 GSD-9(GBW 07309)测定其平行样,计算各被测元素的相对

标准偏差;在样品中加入待测元素的标准溶液,按样品分析以及微波消解步骤,然后 ICP-AES 测定,计算加标回收率,结果见表 6。

Table 6 Precision and the standard addition recovery

元素	波长/nm	GSD-9			GSD-9+5 mL 标准溶液		
		平均浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	SD/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	回收率/%	SD/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
Pb	220.353	15.997	0.005	0.028	96.0	0.039	0.804
Cu	327.393	33.372	3.495	10.474	116.0	0.061	1.053
As	188.979	15.980	3.668	22.955	106.0	0.058	1.089
Zn	206.200	124.465	11.709	9.420	93.0	0.138	2.971
Co	228.616	18.556	1.261	6.797	90.0	0.045	1.004
Ni	231.604	17.116	1.199	7.005	94.0	0.042	0.899
Cd	228.802	—	—	—	107.0	0.047	0.874
Cr	267.716	69.664	1.671	2.399	96.0	0.060	1.239
Mn	259.372	607.256	14.224	2.342	98.0	0.056	1.148
Se	196.026	—	—	—	94.0	0.059	1.248
Mo	203.845	—	—	—	98.0	0.036	0.740
V	290.880	78.323	4.313	5.506	—	—	—
Sn	189.927	29.793	2.830	9.498	—	—	—
Sb	206.836	—	—	—	—	—	—
W	207.912	—	—	—	—	—	—

由表 6 可知,除 As 以外,其余相对标准偏差均在 0.028%~10.474%之间,精密度数据尚好;由标准品 GSD-9 的加标回收实验数据可知,除 Fe 以外,准确度也较高,Cd, Se, Sb, Mo 和 W 均基本上未检出。

## 3 结 论

测定鄱阳湖沉积物中多种微量元素的最好前处理方法

为:消解样用量为 0.5 g,消解体系选择酸比例为 4:4:2 的  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}_2$  体系和  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  体系均可,消解工序为 5 atm/3 min—10 atm/2 min—15 atm/5 min—20 atm/10 min。联用密闭式微波消解系统和 ICP-AES 对测定鄱阳湖沉积物中多种微量元素的前处理方法进行研究,操作方法简单,快速、试剂用量少、效率高、劳动强度低,为以后鄱阳湖沉积物的测定有很好的指导意义。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] WEN Xiang-hua, WU Ling-zheng(文湘华, 吴玲钰). *Advances in Environmental Science(环境科学进展)*, 1998, 6(2): 61.
- [ 2 ] QI Wen-wei, SUN Xiao-bin, YUAN Bin-wei(戚文炜, 孙晓斌, 袁斌伟). *Arid Environmental Monitoring(干旱环境监测)*, 2003, 17(2): 70.
- [ 3 ] Sandroni Valérie, Smith Clare M M, Donovan Aoife, et al. *Talanta*, 2003, 60: 715.
- [ 4 ] Wen Xianghua, Wu Lingzheng, Zhang Yun, et al. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357: 1111.
- [ 5 ] Torres J M, Liaurado M, Rauret G. *Analytical Chimica Acta*, 1997, 355: 283.
- [ 6 ] Kuss H M. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 343: 788.
- [ 7 ] Binstock D A, Grohseetal P M. *Assoc. of Anal. Chem.*, 1991, 7(2): 160.
- [ 8 ] XU Li-qiang, SHEN Wang-xing, ZHU Jin-fang(徐立强, 沈王兴, 朱锦方). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 1990, 18(7): 597.
- [ 9 ] SHI Ta-qing, LIANG Pei, LI Jing, et al(施踏青, 梁 配, 李 静, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(3): 444.
- [ 10 ] JIAN Min-fei, GONG Xiao-feng, YOU Hai, et al(简敏菲, 弓晓峰, 游 海, 等). *Resources and Environment in the Yangtze Basin(长江流域资源与环境)*, 2004, 13(6): 589.
- [ 11 ] HE Hui(贺 惠). *Technology & Testing(工艺·试验)*, 2002, (7): 31.
- [ 12 ] CHEN Feng, LIU Fang(陈 丰, 刘 芳). *Shanghai Environmental Sciences(上海环境科学)*, 2003, 22(12): 967.
- [ 13 ] LIU Bo, ZHANG Ling-yun, DING Wen-Jie(刘 波, 张凌云, 丁文捷). *Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)*, 2004, 21(4): 826.
- [ 14 ] WANG Shui-feng, ZHAO Cheng-yi, LIU Pei-bin, et al(王水锋, 赵承易, 刘培斌, 等). *Journal of Beijing Normal University(Natural Science)(北京师范大学学报·自然科学版)*, 2003, 39(3): 365.

## Study on Microwave Digestion of Sediment of Poyang Lake Determined by ICP-AES

GONG Xiao-feng<sup>1, 2</sup>, CHEN Chun-li<sup>2</sup>, Barbara Zimmermann<sup>3</sup>, ZHAO Jin<sup>4</sup>, ZHOU Wen-bin<sup>1\*</sup>

1. Key Laboratory of Poyang Lake Ecology and Bio-resource Utilization of MOE, Nanchang University, Nanchang 330047, China
2. School of Environmental Science and Engineering Nanchang University, Nanchang 330029, China
3. Department of Chemistry, University of Duisburg-Esseb, Germany
4. Nanchang Engineering and Research Institute of Nonferrous Metals, Nanchang 330002, China

**Abstract** In order to determine the sediment of Poyang Lake correctly, digestion methods for the samples were studied in the present paper. Microwave digestion was used to digest the samples, and ICP-AES was used to determine the samples. Different digestion solutions, the amount of acids, digestion procedure and the amount of sample were investigated and optimized. Finally, an optimal digestion method was established to carry out the further analysis of all sediment samples: weigh up 0.5 g sample, take a pretreatment by heating on the electric plate for about 15 min at 180 °C, and add HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> or HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the proportions of 4 : 4 : 2. The microwave digestion procedure was 5 atm/3 min-10 atm/2 min-15 atm/5 min-20 atm/10 min. This method was simple, fast, effective with low work intensity.

**Keywords** Microwave digestion; ICP-AES; Poyang Lake; Sediment ; Trace element

(Received Dec. 2, 2005; accepted Mar. 18, 2006)

\* Corresponding author