

微波消解-原子荧光法测定土壤中铋

曹静, 袁金华, 李建新

摘要: [目的] 研究氢氟酸+王水体系微波消解和原子荧光光谱法测定土壤中铋的方法。[方法] 观察硝酸+盐酸(体积比3:1)、王水、双氧水+王水(体积比1:3)、氢氟酸+王水(体积比2:1)等不同消解体系对土壤样品前处理的效果, 比较工作曲线和标准曲线测得数据的差异, 观察酸性介质和还原剂浓度以及常见干扰离子对原子荧光测定铋的影响, 确立最佳的分析条件。[结果] 适合土壤消解的氢氟酸+王水体系采用该测定方法, 铋的线性范围为0.3~10.0 µg/L, 相关系数 ≥ 0.9999 , 检出限=0.1 µg/L, 方法回收率为94.1%~109.0%, 精密度为1.36%~4.93%。[结论] 该方法消解土壤完全, 试剂用量少, 用标准曲线法测定结果准确度和精密度均高, 检出限低, 共存元素干扰少, 适用于难消解土壤中铋的测定。

关键词: 氢氟酸; 王水; 原子荧光法; 微波消解; 铋; 土壤

Determination of Bismuth in Soil Using Microwave Digestion by Atomic Fluorescence Spectrometry
CAO Jing, YUAN Jin-hua, LI Jian-xin (Physical and Chemical Laboratory, Nanjing Municipal Centre for Disease Control and Prevention, Jiangsu 210003, China). Address correspondence to YUAN Jin-hua, E-mail: njcdckitty@163.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method for determination of bismuth concentration in soil using microwave digestion with hydrofluoric acid and aqua regia by atomic fluorescence spectrometry (AFS). [Methods] We compared the pretreatment effects of nitric acid+hydrochloric acid (3:1 v/v), aqua regia, hydrogen peroxide+aqua regia (1:3 v/v), and hydrofluoric acid+aqua regia (2:1 v/v). The differences of data derived by standard curve and working curve were compared, and the influences of acid medium, reducing agent concentration, and common interfering ions on the determination of bismuth were assessed to develop optimum experiment conditions. [Results] Hydrofluoric acid+aqua regia was chosen for soil digestion. The linear calibration curve for bismuth was within the range of 0.3-10.0 µg/L with correlation coefficient ≥ 0.9999 . The limit of detection was 0.1 µg/L. The recovery rate was in the range of 94.1%-109%. The relative standard deviations were 1.36%-4.93%. [Conclusion] In this method, the soil samples are digested completely with less reagent. The method proves to be of high accuracy and good precision with few common interfering ions, which make it effective in the determination of bismuth concentration in soil.

Key Words: hydrofluoric acid; aqua regia; atomic fluorescence spectrometry; microwave digestion; bismuth; soil

铋广泛用于半导体、超导体、阻燃剂、颜料、化妆品、电子陶瓷等领域, 对土壤的污染和人体健康的危害逐渐引起重视。现行的GB 15618—1995《土壤环境质量标准》尚无铋的限值规定^[1], 但2014年初新实行的环境保护部标准(HJ 680—2013)规定了土壤中铋的测定方法^[2]。铋是人体非必需元素, 有文献报道铋的细胞生物毒性呈现明显的剂量依赖效应关系^[3]。土壤中铋的含量检测, 对监测土壤中铋的污染有重要

意义。目前土壤中铋的测定方法主要有石墨炉原子吸收法^[4]、硫脲分光光度法^[5]、氢化物发生电感耦合等离子体发射光谱法^[6]和原子荧光法^[2, 7]。标准[2]规定的原子荧光法灵敏度高, 基体干扰少, 仪器简单实用, 且由于价格较低, 容易在基层普及。但土壤样品基质难消解, 若样品预处理方法不当, 即会导致检测结果不准确。本研究拟采用微波消解, 首先分别考察硝酸+盐酸、王水、双氧水+王水和氢氟酸+王水等消解体系对土壤样品的前处理效果; 然后考察酸性介质、还原剂浓度及常见干扰离子对原子荧光测定铋的影响, 最终建立氢氟酸+王水微波消解-原子荧光测定土壤中铋含量的方法。本文报道该项研究成果。

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2015.14382

[基金项目] 南京市医学科技发展资金(编号: QRX11129)

[作者简介] 曹静(1987—), 女, 硕士, 初级技师; 研究方向: 卫生理化检测; E-mail: caojingcpu@163.com

[通信作者] 袁金华, E-mail: njcdckitty@163.com

[作者单位] 南京市疾病预防控制中心理化检验科, 江苏 210003

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-9130 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); 铋特种空心阴极灯(北京有色金属研究总院); AE200 电子天平(瑞士梅特勒公司); Milli-Q 纯水器(法国密理博公司); ETHOSD 型微波消解仪(意大利 MILESTONE 公司)。

盐酸($\rho=1.18\text{ g/mL}$)、硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)、氢氟酸($\rho=1.13\text{ g/mL}$)、双氧水(体积分数 30%)、氢氧化钠等购自南京化学试剂有限公司,均为优级纯(G.R.)。硼氢化钾(纯度 $\geq 99\%$)由南京先普科技有限公司分装;去离子水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$):由 Milli-Q 纯水器制得;土壤成分分析标准物质(GBW07405,中国计量科学研究院);铋标准储备液:1000 mg/L(GSB04—1719—2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心),临用时用 5%(体积分数,下同)的盐酸稀释至 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

王水:用盐酸和硝酸以 3:1 的比例(体积比)配制而成,临用前配制;5%盐酸溶液:移取 50 mL 盐酸,用去离子水稀释至 1000 mL;50 g/L 氢氧化钠溶液:称取氢氧化钠 50 g,用去离子水溶解,定容至 1000 mL;10 g/L 硼氢化钾溶液(G.R.):称取硼氢化钾 10 g,用氢氧化钠溶液溶解,定容至 1000 mL。

1.2 仪器工作条件

铋空心阴极灯电流 60 mA;负高压 260 V;原子化器高度 8 mm;载气流速 400 mL/min;屏蔽气流速 800 mL/min;读数方式:峰面积;延迟时间 0.5 s;读数时间 6 s。

1.3 标准曲线的绘制

将铋标准储备液用 5% 盐酸逐级稀释到 10.0 $\mu\text{g/L}$ 铋标准工作液,利用 AFS-9130 仪器自动稀释功能,测量 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的荧光值,仪器自带软件自动绘制标准曲线,并进行线性回归。

1.4 样品处理

准确称取经风干、研磨并过 100 目筛的土壤样品 0.20 g,置于聚四氟乙烯消解罐中,用少量水润湿后,加入消解液混匀。静置 0.5 h 后放入微波消解仪,设置消解程序进行消解。消解完毕后置于电热板赶酸至近干,取下冷却。加入 2.5 mL 浓盐酸溶解残渣,转移至 50 mL 容量瓶,用去离子水定容,摇匀备用。同时做试剂空白。本实验采用梯度升温的方式进行消解。微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

步骤	消解功率(W)	消解温度(℃)	消解时间(min)
1	250	150	5
2	250	180	5
3	400	200	5
4	600	210	5
5	600	220	15

2 结果

2.1 消解体系的选择

土壤样品极难消解,不同的消解方法、消解设备及消解体系结果对测定影响很大^[8-9],因此选择合适的消解方法对获得准确的实验结果起着关键性的作用。近年来,微波消解由于其简捷、结果可靠及受基体干扰小而得到广泛应用。因此,本研究采用微波消解对样品进行预处理并对消解体系进行进一步优化。本实验选择硝酸+盐酸(体积比 3:1)、王水、双氧水+王水(体积比 1:3)、氢氟酸+王水(体积比 2:1)4 种消解体系分别对一定量的土壤成分分析标准物质(GBW07405)进行微波消解,根据消解液的外观进行初步比较,再选择最终的消解体系。对比表 2 中 4 种消解体系的消解情况,目测发现:前 3 种消解体系均不能完全消解样品,而氢氟酸+王水体系能将样品完全消解。进一步对消解上清液进行测定分析,结果表明,前 3 种消解液中铋的测定结果均低于证书标准值范围下限,氢氟酸+王水消解液测定结果在标准值不确定度范围内 $[(41\pm 4)\mu\text{g/g}]$,这可能是由于土壤中存在大量的硅,一部分重金属元素存在于矿物晶格中,且晶格比较稳定,只有氢氟酸才能破坏这类晶格^[9]。故本实验选择氢氟酸+王水消解体系对土壤样品进行消解。

表 2 不同消解体系的消解效果

消解体系	酸种类	酸总用量(mL)	目测消解效果	消解评价
1	硝酸+盐酸(体积比 3:1)	8	消解不完全,有土样沉淀	不完全
2	王水	6	消解液显浑浊	不完全
3	双氧水+王水(体积比 1:3)	8	消解液显浑浊	不完全
4	氢氟酸+王水(体积比 2:1)	6	消解液澄清	完全

2.2 仪器工作条件的选择

仪器工作条件之一是灯电流,通常灯电流大,灵敏度高。考虑到灯电流太大会减少空心阴极灯的使用寿命,也会使空心阴极灯的噪声增大,本实验铋特种空心阴极灯电流强度选择为 60 mA;仪器工作条件之二是载气和屏蔽气流量,为保证荧光的寿命,氩气的

纯度在99.99%以上,并选择载气流速为400 mL/min;屏蔽气流速为800 mL/min。使火焰中原子的浓度有最佳信号。

2.3 载流液浓度的选择

氢化物发生反应要求有适宜的酸度,当盐酸体积分数在5%~10%范围时,铋荧光强度较高,基于节约、环保理念,本实验载流选用5%盐酸溶液。

2.4 还原剂的选择

硼氢化钾作为体系中气态物发生的还原剂,对方法的灵敏度、准确度和稳定性有非常大的影响。浓度过高,会产生大量氢气稀释待测组分,使荧光强度降低;浓度太低,不利于待测组分还原为氢化物。已有实验表明10 g/L硼氢化钾效果最好^[10],本实验中氢化物发生反应均使用此浓度还原剂。但本实验发现,标准中使用的预还原剂-硫脲/抗坏血酸溶液对实验结果并无影响,因为硼氢化钾能够将铋完全还原,本实验均未添加预还原剂^[2]。

2.5 共存离子的干扰

原子荧光光谱仪使用空心阴极灯作为激发光源,由于氢化物法的特点是大量基体元素不能进入原子化器,因而产生的化学干扰很少^[11]。本法对国家标准物质GBW07405(土壤成分分析标准物质)进行测定分析,结果平均值为40 μg/g,在标准物质[标准值(41±4) μg/g]的误差范围内。此土壤标准物质是多元素标准,实验表明:共存的砷[(412±16) μg/g]、汞[(0.29±0.03) μg/g]、硒[(1.6±0.2) μg/g]、锑[(35±5) μg/g]、锡[(18±3) μg/g]和碲(5 μg/g)等易形成氢化物的元素对铋的测定均无干扰。实验还发现,此土壤标准样品中的锑和锡在王水消解体系下均可被检出,而在氢氟酸+王水消解体系下则完全被去除,原因可能是这两种元素与氢氟酸生成了挥发性氟化物而除去。

2.6 标准曲线与工作曲线的比较

标准曲线:利用AFS-9130仪器自动稀释功能,测量0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L标准溶液的荧光值,仪器自带软件自动绘制标准曲线,并进行线性回归,得出:铋的回归方程为 $\hat{Y}=37.46X-1.244$,相关系数=0.9999,线性范围为0.3~10.0 μg/L。

工作曲线:按样品分析步骤进行处理,配制浓度分别为0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L的工作曲线标准溶液,测量各个点的荧光值,由5点拟合绘制工作曲线,并进行线性回归,得出:铋的回归方程为

$\hat{Y}=35.88X-0.794$,相关系数=0.9997。

利用标准曲线法和工作曲线法分别对同一土壤成分分析标准物质(GBW07405)进行多次分析测定($n=6$),对两组测定值进行统计检验分析,结果见表3。先采用 F 检验法^[12]对两组数据的方差进行检验,结果表明两组数据的精密度无差异($F=3.09$, $P>0.05$),然后采用 t 检验法对两组均值进行检验,结果表明均值间无差异($t=0.59$, $P>0.05$),说明标准曲线法和工作曲线法之间无差异,可以用标准曲线代替工作曲线,本研究选用简单方便的标准曲线法进行样品分析测定。

表3 标准曲线法与工作曲线法的统计学分析

方法	测定次数	平均值	方差	F	t
标准曲线法	6	4.35	0.00240	3.09	0.59
工作曲线法	6	4.33	0.00075		

2.7 检出限与最低定量下限

方法的检出限是在给定的概率 $P=95\%$ (检验水准为5%)时,能够定性区别于零的待测物的最低浓度或含量;定量下限是在给定的概率 $P=95\%$ (检验水准为5%)时,能够定量检测待测物的最低浓度或含量,以10倍标准差所对应的待测物浓度或含量作为定量下限值。本方法由11次空白测试结果得:标准偏差=1.04,检出限=0.1 μg/L(仪器自动给出),按10倍标准差计算,铋的最低定量检出浓度为0.3 μg/L,以取样量0.20 g计,定容至50 mL,最低定量检出质量为0.08 μg/g。

2.8 精密度与准确度

在选定的条件下,对同一份土壤样品进行高、中、低3个浓度的加标回收实验,每个浓度水平各进行6次重复测定,计算其相对标准偏差和回收率,结果见表4。结果表明:该方法的平均回收率为94.1%~109.0%,相对标准偏差值为1.36%~4.93%,精密度与准确度均较为理想。本法同时对国家标准物质GBW07405(土壤成分分析标准物质)进行测定,结果平均值为40 μg/g,标准物质标准值为(41±4) μg/g,结果满足测定要求。

表4 加标回收率和精密度实验

标准加入量(μg/L)	平均测定值(μg/L)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
2.0	2.8	96.8~108.0	3.92
5.0	6.1	95.1~109.0	4.93
8.0	8.5	94.1~98.1	1.36

[注]本底 $\rho=0.8$ μg/L。

2.9 应用

用本实验方法同时对6份不同类型的土壤样品进行消解测定分析,样品均能消解彻底,其中铋的检测结果为0.3~0.4 $\mu\text{g/g}$,我国土壤样本中铋的含量其95%置信度含量范围为0.1~0.9 $\mu\text{g/g}$ ^[13],上述测定值均在背景值范围内,表明土壤未受到铋的污染。

3 讨论

本研究分别考察了硝酸+盐酸、王水、双氧水+王水、氢氟酸+王水共4种不同消解体系对土壤样品前处理的效果,确定了适合土壤消解的氢氟酸+王水体系。实验发现:消解体系中氢氟酸的加入,一方面能够破坏土壤中存在的大量硅晶格,土壤消解彻底,保证待测铋元素能够完全溶出,重复性好,适于痕量样品的测定;另一方面,氢氟酸能够完全除去土壤成分分析标准物质中共存的锑和锡,原因可能是氢氟酸与这两种元素生成了挥发性氟化物而除去,具体原因有待于进一步研究,同时也表明了氢氟酸消解体系不适于土壤中铋、锑、锡的同时测定,为相关工作者提供信息参考。

本研究同时对工作曲线法和标准曲线法进行方法比对,经统计检验表明两种方法无差异,可以用标准曲线代替工作曲线。不过在工作曲线的绘制过程中,实验发现由各点拟合而得的工作曲线线性好,相关系数均较理想,而使用仪器自动稀释功能所得的工作曲线线性较差,其原因可能是仪器自动稀释液(即载流)与土壤消化液成分有差异,自动稀释使得各个标准点的基质有一定的差异,对曲线的拟合性产生一定的影响;而人工配制的各标准点基质完全相同,能够得到较好的线性;另一方面,标准曲线法中标准溶液基质与仪器自动稀释液一致,因此不管是自动稀释还是人工配制,均不会影响各标准点的基质。所以,在本实验条件下,实际工作可采用简便的自动稀释标准曲线法进行测定。

此外,本法在进行氢化物发生时硼氢化钾能将铋完全还原,无需添加常用的预还原剂——硫脲/抗坏血酸,进一步简化了分析步骤。本方法结果准确度高,重现性好,适合于测定土壤中痕量铋的测定,为

制定相关标准提供参考,对监测土壤铋污染有重要的意义。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. HJ 680—2013 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [3] Luo Y, Wang C M, Qiao Y, et al. *In vitro* cytotoxicity of surface modified bismuth nanoparticles[J]. J Mater Sci: Mater Med, 2012, 23(10): 2563-2573.
- [4] 李蓉. 悬浮液进样石墨炉原子吸收法测定土壤中铋[J]. 理化检验: 化学分册, 1998, 34(8): 361-363.
- [5] 孙骏. 硫脲分光光度法测定土壤和沉积物中铋(Bi)量[J]. 监测分析, 2012, 29(1): 86-87.
- [6] 刘先国, 方金东, 胡圣虹, 等. 氢化物发生电感耦合等离子体发射光谱测定土壤样品中痕量砷锑铋[J]. 分析试验室, 2002, 21(6): 14-17.
- [7] 薛光璞, 陈素兰, 许建华, 等. 微波消解-原子荧光法测定土壤中锑与铋[J]. 四川环境, 2009, 28(1): 39-42.
- [8] 陈江, 姚玉鑫, 费勇, 等. 微波消解等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 25-28.
- [9] 吴晓霞, 黄芳, 杨慧. 土壤重金属测定中不同消解方法的对比研究[J]. 南京晓庄学院学报, 2010(3): 44-47.
- [10] 陈辉, 闻捷, 李春野, 等. 干法消化-原子荧光光谱法同时测定螺旋藻粉中砷和铋[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(12): 2583-2585.
- [11] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 208-210.
- [12] 曾胜年. 分析化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 57-63.
- [13] 齐文启, 曹杰山, 陈亚蕾. 铋的土壤环境背景值研究[J]. 干旱环境监测, 1991, 5(1): 1-4.

(收稿日期: 2014-05-29)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 王晓宇)