

和样品本身所含水分,计算时应考虑到取出用于分析的提取液在总提取溶液中所占的比例。

3. 每次分析样品之前,都必须多次向气相色谱中注入大剂量的甲胺磷(100 ng/次)饱和色谱柱,使仪器尽快稳定,并达到对甲胺磷有较高的灵敏度。

4. 此方法由河北农业大学植保系作了全面验证,其验证结果和色谱图与本文所报道的基本一致。

5. 用 5% OV-210 色谱柱还可分析另一组多种有机磷农药的残留,我们已在另一篇文章中作了报道。

参 考 文 献

- [1] Deutsche Forschungsgemeinschaft, *Methodensammlung Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, 365, 358, S19, Verlag Chemie, Weinheim, 1982,
- [2] Leary, J.B. *Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul.*, 7, 339(1973).
- [3] 樊德方主编, 农药残留分析与检测, 180—188 页, 210—213 页, 上海科学技术出版社, 1982 年。

溶剂及样品粒度对土壤中某些元素测定结果的影响*

李 保 民

(黑龙江省环境监测中心站)

土壤环境元素背景值调研中规定,分析土壤环境样品的粒度为 100 目,溶解样品的溶剂用硝酸-盐酸-高氯酸,或硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸。实践中发现,土壤样品的粒度为 100 目时,无论用哪种溶剂,总是剩有残渣,溶解不完全,致使结果偏低且不稳定。用王水溶解样品,蒸干将引起某些元素的氯化物挥发使结果偏低。因此,我们对土壤某些元素测定中,样品的粒度,溶解样品的溶剂进行初步的探讨。

实 验 部 分

一、试剂与仪器

1. 试剂

HNO₃、H₂SO₄、HCl, 均为高纯。

HClO₄, 优级纯。

HF、NH₄Cl、KCl, 均为分析纯。

铜、铅、锌、镍标准溶液 (1mg/ml): 称 0.5000 g 高纯铜, 0.6363 g 氧化镍 (含量为 99.998%), 0.5000 g 铅 (含量为 99.999%),

0.5000g 锌 (含量为 99.999%), 分别放入 50 ml 聚四氟乙烯烧杯, 各加 10 ml 1:1 硝酸, 加热溶解完全, 取下, 分别冲入 500 ml 容量瓶, 补加硝酸至 0.2 mol, 在 20℃ 用水稀释至刻度, 混匀。

铬标准溶液 (1 mg/ml): 称 0.5000 g 铬 (含量为 99.999%), 放入 50ml 聚四氟乙烯烧杯, 加 10ml 1:4 硫酸, 微热慢慢溶解完全, 取下, 冲入 500ml 容量瓶, 补加硫酸至 0.4mol, 在 20℃ 用水稀至刻度, 混匀。

由上各元素贮备溶液制备 50μg/ml 工作溶液。实验用水, 电阻为 2 mΩ/cm 以上去离子水。

2. 仪器

WFX-1B 型原子吸收分光光度计。

铜、铅、锌、镍、铬元素空心阴极灯。

二、实验方法

1. 仪器工作条件

* 刘向英同志参加了部分实验工作。

表 1 仪器工作条件

元 素	波长($\text{\AA}$)	狭缝(mm)	灯电流(mA)	阻 尼	能 量	燃烧器高度(格)	空 气		乙 炔	
							压力(Pa) $\times 9.80065$ $\times 10^4$	流量 L/H	压力(Pa) $\times 9.80065$ $\times 10^4$	流量 L/H
Cu	3244	0.2	2	2	2.1	6.2	2.6	420	0.45	70
Pb	2830	0.2	2	2	3.2	6.0	2.6	420	0.45	70
Zn	2133	0.5	2	3	3.2	8.3	2.6	420	0.45	70
Ni	2315	0.1	2	2	5	6.0	2.6	420	0.45	70
Cr	3574	0.2	6	3	3	11.0	2.6	420	0.5	140

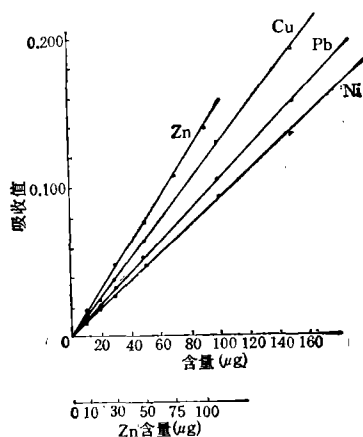


图 1 Zn、Cu、Pb、Ni 标准曲线

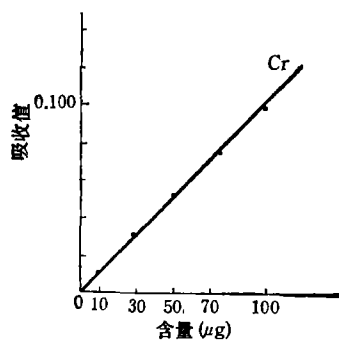


图 2 Cr 标准曲线

用正交设计, 选择各元素最佳的工作条件, 见表 1。

2. 标准曲线绘制

分别移取 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铜、铅、镍工作溶液各 0.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 100.0, 150.0 μg , 移取 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的锌工作溶液 0.0,

10.0, 30.0, 50.0, 75.0, 90.0 μg , 放入 100ml 容量瓶, 加硝酸达 0.5%, 用水稀至刻度, 混匀, 按表 1 仪器工作条件进行测定, 绘制标准曲线, 见图 1。

移取 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铬工作溶液 0.0, 10.0, 30.0, 50.0, 75.0, 100.0 μg , 5 ml 3 mol 盐酸, 放入 50 ml 容量瓶, 加 2ml 10% 氯化铵, 2 ml 10% 氯化钾, 用水稀至刻度, 以下同前, 见图 2。

3. 实验方法

(1) 实验内容

铜、铅、锌、镍的测定: 以相同溶剂溶解不同粒度的样品, 不同溶剂溶解相同粒度的样品及不同溶剂溶解不同粒度的样品进行实验。

(2) 操作步骤

铜、铅、锌、镍的测定: 称 0.5000g 经研磨并过 100 目(或 160 目)筛的土壤环境样品, 放入 50ml 聚四氟乙烯烧杯, 加 10ml 王水及 5ml 高氯酸(或 10 ml 硝酸, 5ml 高氯酸、10 ml 氢氟酸), 置电热板上加热溶解样品, 直至蒸干(或湿盐状), 取下, 加 5ml 10% 硝酸, 微热溶解盐类, 取下, 冲入 100ml 容量瓶, 用水稀至刻度, 混匀, 在上述仪器工作条件与标准曲线溶液同时测定。

铬的测定: 称 0.5000 g 经研磨并过 100 目(或 160 目)筛的土壤环境样品, 放入 50ml 聚四氟乙烯烧杯, 加入 5 滴 1:1 硫酸, 10 ml 硝酸, 10ml 氢氟酸, 混匀, 置电热板上加热溶

表 2 样品粒度及溶剂对测定结果的影响 (ppm)

元素		样品类型及号 溶剂 粒度(目)		1.砂土		2.砂土		3.黑土		4.黑土		5.黑土		6.砂土	
				HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
				HCl	HClO ₄	HCl	HClO ₄	HCl	HClO ₄	HCl	HClO ₄	HCl	HClO ₄	HCl	HClO ₄
				HClO ₄	HF	HClO ₄	HF	HClO ₄	HF	HClO ₄	HF	HClO ₄	HF	HClO ₄	HF
Cu	100			8.0	9.6	11.8	14.6	19.6	22.6	19.2	21.4	18.8	21.6	10.4	11.6
	160			9.0	9.6	12.8	15.4	20.0	23.4	20.0	22.2	21.2	21.8	10.4	13.4
Pb	100			19.9	18.1	9.6	19.9	14.7	25.0	11.8	22.1	15.8	24.2	12.5	19.9
	160			24.4	30.2	14.7	19.9	19.9	31.4	14.7	38.7	19.9	28.3	16.9	28.3
Zn	100			25.8	31.2	34.6	40.5	61.8	68.4	60.2	67.3	65.6	66.8	37.7	47.8
	160			26.4	31.5	36.0	41.2	62.0	69.4	60.2	68.6	64.6	67.3	37.7	50.2
Ni	100			6.9	11.8	13.2	16.6	20.3	28.4	24.4	29.4	24.7	26.6	9.4	15.0
	160			8.2	13.2	15.0	20.3	22.1	30.0	24.4	30.4	24.7	27.5	10.7	16.6

解样品,至近干^[1],取下,加 5 ml 3mol 盐酸,微热溶解盐类,取下,冲入 50ml 容量瓶,以下同标准曲线操作。

结果与讨论

一、实验结果

按实验内容进行实验,结果见表 2。

由表 2 看出,对于铜、铅、锌、镍,不论是 100 目的样品,还是 160 目的样品,硝酸-高氯酸-氢氟酸为溶剂都比王水-高氯酸为溶剂时,溶解完全,结果前者高于后者;样品粒度不同,用相同溶剂溶解样品时,无论是用王水-高氯酸溶解样品,还是用硝酸-高氯酸-氢氟酸溶解样品,160 目样品的测定结果高于 100 目的样品测定结果;不同溶剂,不同粒度,结果有很大差别。样品粒度为 160 目,用硝酸-高氯酸-氢氟酸溶剂溶解样品,效果最好,未剩下残渣,测定结果都高于其他几种情

况。

土壤中铬测定,用硫酸-硝酸-氢氟酸为溶剂,对不同粒度进行实验,结果见表 3。

由表 3 看出,虽同用硝酸-硫酸-氢氟酸溶样,但 160 目的测定结果高于 100 目的测定结果。

二、问题讨论

土壤环境样品是属于酸性硅酸盐。溶剂溶解样品能力是由样品晶格的稳定性、样品晶体离子与溶剂相互作用能以及形成产物在溶剂中的溶解度来决定^[2]。通常,酸溶剂溶解样品主要是氢离子起着作用,但是,有时酸根离子却起着决定性的作用。如对土壤环境样品,溶剂中的氟离子与金属铬、镍的硅酸盐中硅作用能大于硅酸盐晶体的稳定性,氟离子与硅生成四氟化硅,产物生成便挥发,反应体系的自由能为 $\Delta G_a < 0$,有利于除去硅,打开硅-氧-金属的团状结构,使铬、镍等硅酸

表 3 不同粒度对测定结果的影响 (ppm)

元素 \ 粒度(目)		样品号											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cr	100	30.9	49.9	26.0	20.0	15.7	6.5	13.4	56.7	63.9	6.5	18.3	75.6
	160	31.5	53.3	45.4	36.9	18.2	8.5	31.6	57.4	65.2	7.3	59.7	79.3

表 4 土壤环境样品测定结果 (ppm)

元素	土壤类型	样品号	次数	$\bar{x} \pm S$
Cu	黑 土	10	7	22.7 ± 0.16
	砂 土	20	5	13.7 ± 0.18
Pb	黑 土	10	7	30.7 ± 0.83
	砂 土	20	5	23.1 ± 0.38
Zn	黑 土	10	7	66.1 ± 0.51
	砂 土	20	5	46.6 ± 0.11
Ni	黑 土	10	7	28.0 ± 0.59
	砂 土	20	5	15.3 ± 0.22
Cr	黑 土	10	7	52.4 ± 0.53
	砂 土	20	5	28.7 ± 0.44

表 5 标准参考样品测定结果 (ppm)

样品号	元素	推荐值	次数	$\bar{x} \pm S$
GSD ₁	Cu	21.4	11	21.4 ± 0.20
GSD ₁	Pb	24.4	11	24.4 ± 0.24
GSD ₁	Zn	79	11	79.1 ± 0.52
GSD ₁	Ni	76	11	76.2 ± 0.44
GSD ₁	Cr	194	11	193.9 ± 1.28

盐分解,将铬、镍铅等变成离子态进入溶液中。其他酸,不论是氢离子还是酸根与土壤中晶体组分相互作用能小于晶体的稳定性,样品不被分解,测定结果低于加有氢氟酸溶剂时的结果。

加有盐酸的溶剂溶解样品,由于最后蒸至近干或干,则有些金属如铅、镉的氯化物在不太高的温度下有挥发损失,造成结果偏低。近干或干又不太好控制,常常引起结果不稳定,因此,溶剂中不加盐酸,蒸至湿盐状为度。

粒度细的样品能与有限的溶剂在有限的溶解时间内充分作用,有利于样品的溶解,

160 目比 100 目效果好。如果用 100 目样品,有残渣时,再补加溶剂,这样各样品中溶剂量不一致,空白难以掌握,溶样时间加长。

土壤中铅、镍测定,最灵敏吸收线是在紫外波段,产生分子吸收,导致结果偏高。我们除用氘灯扣除背景外,还对分析测定的结果加以校正。校正方法,用标准参考样品的推荐值除以仪器上实测的标准参考样品的值,得出校正系数:

$$k = \text{推荐值} / \text{实际测得值}$$

用 k 值乘土壤环境样品的实际测得值,即得样品的真实值。为了消除基体不一产生的基体效应不同,每次测定中,至少带四、五个不同标准参考样品,求出 k 的平均值。用此法得的结果与氘灯扣背的结果一致。

三、样品分析

用本法对土壤环境样品及地矿部的标准参考样品进行测定,结果见表 4 和表 5。并看出,测定结果的准确度、精密密度均较好

结 论

实验结果得出,在土壤环境背景值调研中,分析样品的粒度为 160 目为宜;铜、铅、锌、镍的测定,用硝酸-高氯酸-氢氟酸为溶剂,蒸至湿盐状。铬的测定,用硫酸-硝酸-氢氟酸为溶剂,蒸至湿盐状,切忌蒸干。仪器不带背景校正器,铅、镍的结果,可用校正系数进行校正。

参 考 文 献

- [1] 李保民,上海环境科学,5(1), 27(1986).
- [2] 高孝恢,分析化学,7(6), 320 (1979).