

文章编号: 1001-1986(2010)01-0041-04

测定煤矿区土壤中元素含量的火焰原子吸收法

王 燕^{1,2}, 李贤庆^{1,2}, 董 鹏^{1,2}, 王康东^{1,2}, 杨振威^{1,2}, 许 峰^{1,2}

(1. 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 火焰原子吸收法虽已应用于各个行业领域, 但该方法存在样品称样量大、加酸后消解时间长、实验干扰较多等问题, 其实际应用受到局限。针对这一情况, 考虑到煤矿区土壤样品的特点, 经过反复摸索, 建立了用火焰原子吸收分光光度计测定硝酸-高氯酸消解后的土壤样品中 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K 和 Na 7 种元素含量的新方法。该方法简单、快速, 灵敏度和准确度较高, 相对标准偏差在 2.9% 以下, 加标回收率在 97.3%~112.5%, 并应用于淮南煤矿区土壤样品, 取得了令人满意的效果。

关键词: 火焰原子吸收法; 土壤; 元素含量; 煤矿区

中图分类号: X142; X502 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-1986.2010.01.010

Flame atomic absorption spectrometry study of determining element contents in soil in coal mining area

WANG Yan^{1,2}, LI Xianqing^{1,2}, DONG Peng^{1,2}, WANG Kangdong^{1,2}, YANG Zhenwei^{1,2}, XU Feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Beijing

100083, China; 2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of

Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) has already been widely used to many fields. However, due to several problems such as too many samples required, too long digested time and more interferers during the FAAS experiment, its use in practice is limited. In order to solve these problems, a new method using the FAAS to determine Zn, Cu, Fe, Mg, Ca, K and Na, seven element contents of soil samples in coal mining area after digested by HNO₃-HClO₄ is established in this paper after doing trial and error, combining with the characters of these samples. The method is easy and rapid with satisfied results. The relative standard deviations of these soil samples from Huainan coal mining area are less than 2.9%, while the recoveries of the additional standard are in the range of 97.3%~112.5%.

Key words: FAAS; soil; element content; coal mining area

目前, 通过原子吸收法测定样品中元素含量已应用于多个行业领域, 如医药、食品、材料、化工冶金、能源地质、环境保护等。近年来, 原子吸收法应用于煤矿区土壤样品元素含量的测定, 在煤矿区土壤重金属污染评价中发挥了积极作用。王海宇等^[1]采用火焰原子吸收光谱法对某煤矿煤矸石堆周围耕地表层土壤中重金属的含量进行监测, 分析土壤中 Pb、Zn、Cu 等几种重金属的含量与煤矸石堆中重金属含量的关系, 评价土壤重金属的污染状况, 并提出对煤矸石堆更加合理的管理方法和对策。王心义等^[2]以焦作矿区为例, 用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄

全分解法消解样品和火焰原子吸收光谱仪分析主要有害重金属元素(Pb、Mn、Zn、Cu、Cr、Cd), 研究认为, 煤矸石中重金属淋出具有长期性, 矿区土壤对重金属具有富集性和迁移性。杜忠等^[3]在对演马矿矸石山周围土壤重金属污染调查的基础上, 使用火焰原子吸收分光光度法对矸石山周围表层土壤的 13 个土样进行重金属(Cd、Cr、Zn、Pb、Cu) 含量的测定。邱成书等^[4]用火焰原子吸收分光光度法检测矿区环境的常见重金属, 用氢氟酸-高氯酸-浓硝酸消解土壤样品。可见, 应用原子吸收法测定煤矿区土壤中元素含量, 有助于分析煤矿区土壤中不

收稿日期: 2009-06-04

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划支持项目(NCET-06-0204); 国家自然科学基金项目(40572085); 煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主研究课题(SKLCRSM09B02)

作者简介: 王 燕(1983—), 女, 安徽芜湖人, 硕士, 从事土壤污染和污水处理研究。

同元素的迁移转化，为煤矿区土壤重金属元素污染研究提供依据。

虽然对测定土壤样品中元素含量的原子吸收法有较多报道^[5-9]，但目前仍存在多种不同的样品消解方式。李俊花^[5]、潘海燕等^[6]采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 两种方法处理土壤样品，比较了两种方法的优缺点；肖乐勤等^[7]采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 方法来消解土壤样品；金茜等^[8]用稀 HCl 溶液提取土壤中元素有效态；林玉斌等^[9]采用超声波提取技术，浸提被电镀废水污染土壤中的 Cu 、 Zn 、 Cr 。但是，这些方法都存在样品称样量大，加酸后消解时间长，实验干扰较多等问题，从而使得其实际应用受到局限。针对这些问题，笔者经过反复摸索，初步建立了采用硝酸-高氯酸消解土壤样品，再用火焰原子吸收分光光度计测定土壤样品中 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 K 和 Na 7 种元素含量的新方法。该方法简单、快速，结果灵敏度和准确度都较高，适用于煤矿区土壤样品元素含量的测定。

1 样品与实验方法

1.1 样品

安徽省淮南市新庄孜煤矿位于淮南煤田西翼。井田南北走向长 5.6 km，开采面积 20.23 km²。井田主要含煤层段为二叠系石盒子组，可采煤层以大部分可采和全区可采的中厚—厚煤层为主，结构简单—较简单，稳定性多为稳定和较稳定型。可采煤层主要属以中灰分为主、特低—低硫、特低—低磷、中高—高发热量、具难熔灰分的 1/3 焦煤和焦煤。

图 1 为淮南新庄孜煤矿区采样点位置示意图。本次研究选取新庄孜煤矿区，根据土壤样品采集原则，对距离煤矸石堆的 50~200 m 范围内进行布点采样，共采取 7 个土壤样品，样品名分别为 xzzk1、xzzk2、xzzk3、xzzk4、xzzk5、xzzk6、xzzk7。

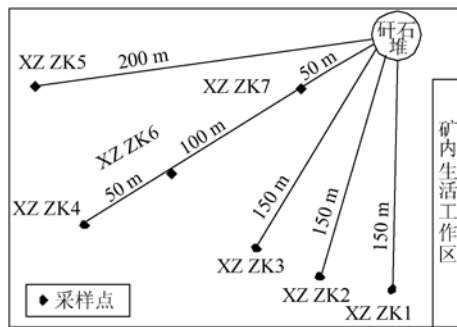


图 1 淮南新庄孜煤矿区采样点位置示意图

Fig. 1 A sketch map showing the soil sample sites in Xinzhuangzi coal mining area in Huainan

1.2 试剂与仪器

采用试剂有：1 000 $\mu\text{g/mL}$ Zn 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 K 、 Na 标准储备液(国家标准物质研究中心)；硝酸(高纯)；高氯酸(优级纯)；超纯水。

测量仪器为：WFX-120 型原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)； Zn 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 K 、 Na 空心阴极灯。

1.3 仪器工作条件

针对煤矿区土壤样品，笔者经过对该仪器工作条件的摸索，获得了 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 K 、 Na 7 种元素的最佳工作条件，见表 1。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Working conditions of the instrument

元素	波长 /nm	灯电流 /mA	光谱通带 /nm	负高压 /V	乙炔气压力 /MPa
Zn	213.9	3.0	0.4	356	0.09
Cu	324.7	3.0	0.4	267	0.09
Fe	372.0	4.0	0.1	367	0.09
Mg	285.2	3.0	0.4	234	0.09
Ca	422.7	3.0	0.4	284	0.09
K	766.5	3.0	0.4	285	0.09
Na	330.3	3.0	0.4	354	0.09

1.4 样品前处理

准确称取通过 200 目筛的风干土样置于消化杯中，加入 4 mL 硝酸，2~3 滴高氯酸，盖上小球盖，在 140~160 °C 电热板上消解至冒白烟取下，用一滴管超纯水冲洗小球盖，再放在电热板上至冒白烟取下，用超纯水转移定容至 10 mL 离心管中，封口摇匀。按相同的方法做样品空白。

根据多次实验摸索， Zn 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 K 、 Na 的最佳取样量分别为 0.05 g、0.5 g、0.01 g、0.01 g、0.01 g、0.01 g 和 0.3 g。

2 实验结果与讨论

2.1 标准溶液的配制

取适量 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 K 、 Na 标准储备液配成中间液，再用各元素中间液配成标准系列，质量浓度如表 2 所示。

表 2 标准溶液质量浓度
Table 2 Standard solution concentration $\mu\text{g/mL}$

元素	标一	标二	标三	标四	标五	标六	标七	标八
Zn	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
Cu	0.5	1.0	3.0	5.0				
Fe	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0			
Mg	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5		
Ca	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0		
K	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5			
Na	5	10	15	20	30	40		

配置好的标准溶液依次喷入火焰, 分别测定其吸光度 A 。以测得的吸光度 A 为纵坐标, 标准系列质量浓度 C 为横坐标, 分别绘制各元素的 A - C 的标准曲线图。要求标准曲线的相关系数在 0.998 以上, 标准曲线的最低点离原点的距离不大于 1 cm。

图 2 展示了本次实验研究中 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K、Na 7 种元素的吸光度和质量浓度之间的标准曲线图, 并给出了各曲线的回归方程和相关系数, 它们均符合要求。

2.2 加标回收

按照加标回收实验操作程序, 测得 Cu 的加标

回收率为 100.5%, Zn 的加标回收率为 104.5%, Na 的加标回收率为 112.5% (表 3)。

由于煤矿区土壤样品中 K、Mg、Ca、Fe 的含量较高, 超出标准曲线范围, 为保证加标回收实验可行性, 采取对标准系列中点和高点两点加标, 实验测得 K 的中点加标回收率为 101.9%, 高点加标回收率为 101.1%; Mg 的中点加标回收率为 98.0%, 高点加标回收率为 97.3%; Ca 的中点加标回收率为 99.1%, 高点加标回收率为 101.4% (表 3)。结果显示, 虽然元素浓度超出标准曲线范围, 但加标回收率还是相当好, 故 Fe 只做一点加标, 回收率为 98.8%。

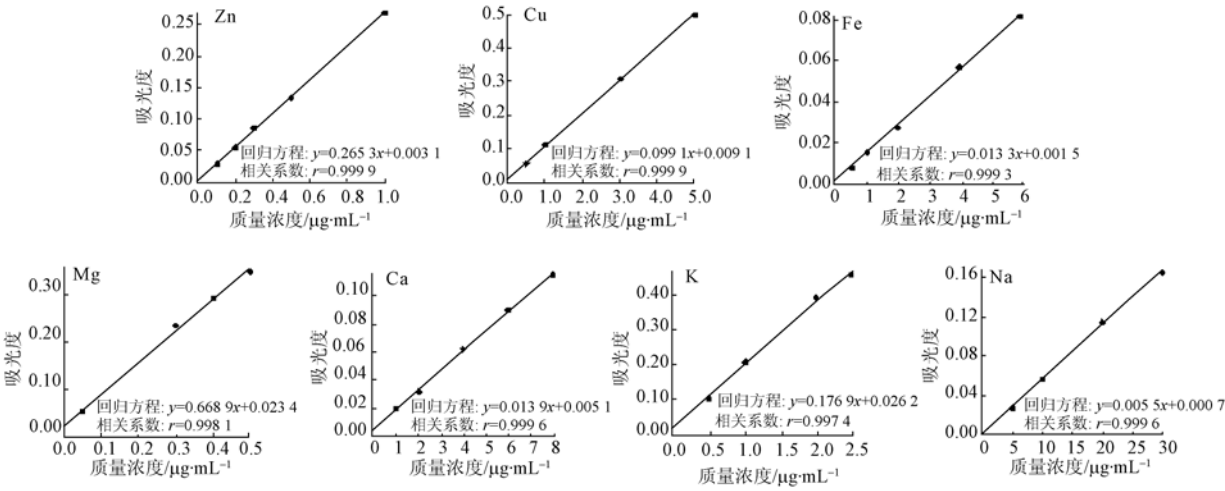


图 2 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K、Na 的标准曲线图
Fig. 2 The standard curve of Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K、Na

表 3 加标回收结果

Table 3 Results of additional standard tests

元素	样品含量 / μg	加标后测定值 / μg	加标量 / μg	回收率 /%
Zn	4.4	5.1	0.5	104.5
Cu	18.6	21.7	3.0	100.5
Fe	221.2	222.6	4.0	98.8
Mg	15.0	15.0, 15.1	0.3, 0.5	98.0, 97.3
Ca	382.0	382.5, 395.4	4.0, 8.0	99.1, 101.4
K	37.2	39.4, 40.1	1.5, 2.5	101.9, 101.1
Na	88.5	114.6	15	112.5

由表 3 可看出, 本文实验的加标回收率在 97.3%~112.5%, 基本处于国家标准规定的 90%~110% 范围之内。李新凤等^[10]在空气-乙炔原子吸收光谱法直接测定土壤中 Al 时的加标回收率也是在 94%~103%。由此可见, 该方法准确度较高。

2.3 方法精密度

对同一土壤样品, 重复测定 5 次, 结果显示, 7 种元素的相对标准偏差都在 2.9% 以下。其中 Zn 为

2.34%, Cu 为 2.87%, Fe 为 0.38%, Mg 为 0.66%, Ca 为 1.39%, K 为 2.53%, Na 为 0.98%。王路等^[11]用原子吸收光谱法测定土壤中有效态 Zn 时的相对标准偏差在 1.01%~2.45%。由此可见, 本方法的精密度较高。

2.4 新庄孜煤矿区土壤样品中元素含量的测定结果

依据上述建立的火焰原子吸收法, 分别测定了淮南新庄孜煤矿区所采土壤样品中 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K 和 Na 元素含量, 分析结果见表 4。实测过程中, 每个样品测每种元素时都是做 3 个平行样, 取其平均值。新庄孜煤矿区土壤样品中含 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K 和 Na 元素分别为 85.2~110.2 $\mu\text{g/g}$ 、22.5~37.3 $\mu\text{g/g}$ 、22 122.8~30 354.4 $\mu\text{g/g}$ 、1 229.2~528.1 $\mu\text{g/g}$ 、3 829.5~38 199.4 $\mu\text{g/g}$ 、3 557.5~4 387.5 $\mu\text{g/g}$ 和 159.1~304.6 $\mu\text{g/g}$ 。

为了验证本方法, 笔者选择新庄孜煤矿区上述 4 个土壤样品(样品名为 xzzk2、xzzk4、xzzk6、xzzk7)

表 4 新庄孜煤矿区土壤样品中元素含量的火焰原子吸收法测定结果 μg/g
 Tabel 4 The FAAS results of element contents of soil samples in Xinzhuangzi coal mining area

样品名	Zn	Cu	Fe	Mg	Ca	K	Na
xzzk1	85.2	22.5	27 540.5	1 229.2	3 829.5	3 696.4	292.9
xzzk2	88.8	28.0	24 223.0	1 320.4	9 228.3	3 557.5	193.3
xzzk3	88.2	29.1	25 174.5	1 320.6	6 967.2	4 022.8	167.8
xzzk4	88.4	37.3	22 122.8	1 497.2	38 199.4	3 718.2	295.2
xzzk5	110.2	35.2	30 353.9	1 493.1	23 705.6	4 242.6	251.3
xzzk6	107.2	35.9	30 354.4	1 528.1	29 790.6	4 387.5	304.6
xzzk7	84.4	29.8	25 962.0	1 270.3	3 881.0	4 288.7	159.1

外送,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析其样品中 Zn 和 Cu 的含量,测定结果如表 5 所示。对比表 4 和表 5,可以看出两种方法测得的 Zn 和 Cu 的含量在同一数量级,并且差别在允许范围内,所以本文所建立的火焰原子吸收新方法运用于煤矿区土壤中元素含量测定是有效的。

表 5 Zn 和 Cu 的 ICP-MS 测定结果 μg/g
 Table 5 The contents of Zn and Cu determined by ICP-MS

样品名	Zn	Cu
xzzk2	73.4	27.7
xzzk4	84.1	33.6
xzzk6	108.0	33.3
xzzk7	71.9	26.8

2.5 实验干扰

a. 本方法测定元素 K、Na 时消解两批样品分开测定,消除了两者之间的干扰问题^[12]。

b. 本实验所有玻璃器皿都用稀硝酸浸泡 24 h 以上,消除了一定的干扰。

c. 测定元素 Ca 加入一定量的氯化锶,大大降低了试验中的干扰,使得 Ca 的标准曲线符合标准,加标回收率也在规定范围。

d. 实验所得各元素标准曲线的相关系数在 0.998 以上,且曲线最低点离原点的距离不超过 1 cm,说明实验干扰较小。

3 结 论

经过反复摸索,初步建立了用火焰原子吸收分光光度计测定煤矿区土壤样品中 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K 和 Na 元素含量的新方法。采用 $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$ 来消解土壤样品,能够获得较高的精密度和准确度,相对标准偏差为 0.38%~2.87%,回收率为 97.3%~112.5%。该方法应用于淮南新庄孜煤矿区土壤样品中 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K 和 Na 元素含量的分析,

取得了令人满意的实验结果。并且, $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$ 消解方法不同于现有的各种方式,称样量低,加酸量少,消解速度快,实验周期短。因此,该方法具有很大的优势,值得推广。

致谢 北京大学医学部田瑞泉高工给予了具体指导,中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院孙莹莹和张丽丽给予了帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献

- [1] 王海宁,蒋良富. 煤矸石堆周围土壤中重金属含量污染分析[J]. 广州化工, 2005, 33(2): 42-43.
- [2] 王心义,杨建,郭慧霞. 矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 808-812.
- [3] 杜忠,陶玲,王朝旭. 演马矿矸石山周围土壤中重金属污染评价[J]. 兰州交通大学学报(自然科学版), 2007, 26(1): 106-107.
- [4] 邱成书,刘贵阳,张举成,等. 火焰原子吸收分光光度法检测矿区环境的常见重金属[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(1): 147-149.
- [5] 李俊花. 土壤中微量金属元素的原子吸收光谱法测定[J]. 计量与测试技术, 2004(10): 43-45.
- [6] 潘海燕,陆梅. 原子吸收法测定土壤中铜和锌的不同消解方法比较[J]. 贵州环保科技, 2004(4): 45-46.
- [7] 肖乐勤,陈翥运. 原子吸收光谱法测定土壤中的微量金属元素[J]. 应用化工, 2007, 36(5): 505-506.
- [8] 金茜,钟永科,程学勤. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中有态 Cu、Zn、Fe 和 Mn[J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 626-628.
- [9] 林玉斌,李建义,彭晓瑛,等. 超声波提取—火焰原子吸收法测定被污染土壤中的铜、锌、铬[J]. 山东环境, 1999(3): 14.
- [10] 李新风,邓世林. 用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法直接测定土壤中的铝[J]. 分析测试学报, 1999, 18(2): 56-57.
- [11] 王路,潘绍英,刘胜利. 土壤有效态锌的原子吸收光谱法测定[J]. 北方环境, 1998(3): 44-45.
- [12] 吴诗怡. 火焰原子吸收法测定土壤中的矿物元素[J]. 中国沙漠, 1992, 12(4): 64-66.