

# 原子吸收法测定土壤重金属时样品前处理的影响

李彩霞

海南中特环境监测技术有限公司 海南 海口 571155

**【摘要】**：土壤重金属污染的精准监测是环境科学与分析化学领域的重要课题。火焰原子吸收分光光度法（FAAS）因其稳定性好、操作简便、运行成本较低，是测定土壤中铜、锌、镍、铬等含量较高重金属的常用手段。然而，分析结果的准确度与精密度高度依赖于将固体土壤样品转化为均匀、澄清待测液的前处理过程。本文以火焰原子吸收法为检测终端，系统探讨了不同样品前处理方法，特别是传统电热板消解法，对测定结果的影响。文章详细阐述了电热板消解的原理、操作流程、关键影响因素（如酸体系、温度与时间）及其存在的局限性（如耗时、易污染与挥发损失）。同时，本文亦对比了微波消解等现代技术的优势。通过综合比较，旨在为实验室依据自身条件与检测要求选择合适的前处理方案提供理论依据与实践指导，最终确保火焰原子吸收法测定土壤重金属数据的可靠性与有效性。

**【关键词】**：土壤重金属；火焰原子吸收分光光度法；样品前处理；电热板消解；微波消解

DOI:10.12417/2811-0528.26.06.065

土壤作为生态系统的重要组成部分，其重金属含量是评估环境质量与生态风险的核心指标。在众多分析技术中，火焰原子吸收分光光度法（FAAS）凭借其技术成熟、分析速度快、干扰相对较少及成本适中的特点，被广泛用于土壤中多种重金属元素（如 Cu、Zn、Ni、Cr、Mn 等）的常规检测。我国多项国家标准，如《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法》（HJ 491-2019）以 FAAS 作为核心检测方法。然而，FAAS 作为一种溶液进样的分析技术，要求待测元素必须以离子形态存在于均一、透明的酸性介质中。土壤样品成分复杂，重金属元素被包裹于硅酸盐矿物晶格、有机结合体或吸附于颗粒表面，直接测定几乎不可能。因此，样品前处理——即通过化学和物理手段彻底分解土壤基体、释放目标元素——成为整个分析流程的“瓶颈”，其效果直接决定了方法的检出限、准确度、精密度乃至可行性。不同的前处理方法在效率、安全性、适用性及对测定结果的影响上差异显著。其中，电热板消解作为一种经典且普及率高的方法，至今仍在许多实验室，尤其是基层监测单位广泛应用。深入剖析电热板消解结合 FAAS 测定土壤重金属的过程与影响，对于优化传统方法、理解误差来源、提升数据质量具有重要意义。

## 1 电热板消解法的原理、流程及其对 FAAS 测定的影响

（1）方法原理与操作流程：电热板消解属于开放式湿法消解，其原理是利用电热板提供的热能使加入的强酸（或混合酸）与土壤样品发生氧化、还原、络合等化学反应，从而破坏有机物、溶解矿物颗粒，使重金属元素转化为可溶性盐类进入溶液。标准操作流程通常包括：准确称取 0.2-0.5g（精确至 0.0001g）风干过筛的土壤样品于聚四氟乙烯（PTFE）坩埚或

烧杯中，用少量水润湿。随后，按照特定的顺序和比例加入混合酸。常见的酸体系包括：硝酸-氢氟酸-高氯酸（ $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ ）或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸（ $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ ）。其中，硝酸用于氧化有机物；氢氟酸是分解土壤硅酸盐骨架的关键，能有效释放被晶格束缚的金属元素；高氯酸则具有很强的氧化能力，能进一步破坏顽固有机物并使溶液清亮，但使用时需特别注意安全；盐酸有助于某些金属氧化物的溶解。加酸后，将坩埚置于已预热的电热板上，于一定温度（通常为 150-200℃）下加热回流消解。消解过程中需适时补加酸液，直至有机物完全分解、白烟冒尽、剩余物呈粘稠状或近干。冷却后，用稀硝酸溶解残渣，转移并定容，待测。

（2）对 FAAS 测定结果的积极影响与局限性：电热板消解法之所以长期被沿用，源于其对 FAAS 测定的一些适配性优势：设备普及，成本低廉：电热板价格远低于微波消解仪，几乎每个化学实验室都可配备，这使得该方法易于推广和开展。操作直观，灵活性高：实验人员可以直观观察消解过程（如颜色变化、冒烟情况），便于根据经验灵活调整加酸量和加热时间。处理量大：可同时放置多个样品进行消解，适合批量样品的处理。

然而，该方法固有的缺陷对 FAAS 测定结果的准确性、效率和安全性构成了显著挑战：消解时间长，效率低下：一个完整的消解过程通常需要数小时甚至过夜，严重制约了分析通量。试剂消耗大，空白值高：敞开放式操作导致酸试剂大量挥发，不仅消耗大，而且实验环境中的污染物易落入坩埚，导致方法空白值升高，从而劣化 FAAS 的检出限。挥发性元素易损失：长时间的开盖加热可能导致汞（Hg）、砷（As）、硒（Se）

等易挥发元素的部分损失,不适用于这些元素的准确定量。精密度与重现性相对较差:消解效果高度依赖于操作人员的经验,加热均匀性也难以保证,导致不同批次甚至同批次样品间的消解效率存在差异,影响FAAS测定结果的精密度。

## 2 微波消解及其他前处理技术与FAAS的联用

(1) 微波消解技术原理与流程:微波消解是利用微波电磁场对极性分子(如水、酸)的偶极旋转和离子传导作用,使消解罐内的样品和酸混合物快速、均匀地产生热量。在密闭高压条件下,酸的沸点升高,反应活性增强,从而在短时间内(通常20-40分钟)高效地分解样品。其标准流程包括:称样于特制消解罐,加入混合酸(常用硝酸-氢氟酸,或硝酸-氢氟酸-双氧水体系),密封后放入微波消解仪,运行预设的温度/压力控制程序。消解完成后,需将消解罐转移至电热板或专用赶酸器上进行开盖赶酸,以除去多余的酸(尤其是HF),最后定容。

(2) 微波消解-FAAS联用的优势:与电热板消解相比,微波消解与FAAS联用展现出显著优势:速度与效率:消解时间从数小时缩短至数十分钟,极大提升了分析通量。试剂用量少,空白值低:密闭体系将酸用量减少至毫升级别(通常5-10mL),且避免了环境交叉污染,从而获得更低、更稳定的方法空白,有效改善了FAAS的检出限。元素回收率高,重现性好:高压高温条件能更彻底地分解难溶物质(如某些refractory minerals)。密闭环境完全避免了挥发性元素的损失。程序化自动控制确保了所有样品经历完全一致的消解条件,因此方法的准确度(加标回收率)和精密度(相对标准偏差RSD)通常更优。有研究对比显示,微波消解FAAS法测定土壤中铜、锌等元素的回收率可达90%-108%,RSD小于5%。安全性与环境友好性:酸雾和有毒气体被密封在罐内,实验室环境得到改善;自动化操作降低了对人员的暴露风险和人为误差。

(3) 其他前处理技术简述:高压密闭罐消解:将样品和酸置于特制的不锈钢外套和PTFE内罐中,置于烘箱内加热。它兼具了密闭(减少挥发损失和污染)和成本相对较低的特点,但消解周期仍较长(数小时),且开罐时有一定压力释放风险。石墨电热消解仪:采用石墨块加热,控温精确、均匀,加热面积大,可同时处理较多样品,是对传统电热板的一种升级,但仍属于敞开或半敞开式消解。全自动消解工作站:集自动加酸、加热、摇匀、赶酸、定容于一体,代表了前处理自动化的高端方向,能极大提高重现性并解放人力,但设备投资高昂。

## 3 不同前处理方法性能比较及其对FAAS结果的影响

多项研究和标准编制工作都对不同消解方法进行了系统

的比较。这些比较通常围绕以下几个关键性能指标展开,这些指标直接关系到FAAS最终数据的质量:消解彻底性(回收率):这是衡量前处理方法是否成功的核心。使用有证标准物质(CRM)进行验证是最可靠的手段。研究表明,对于土壤标准物质,微波消解和高压罐消解通常能获得更接近标准值的回收率(如85%-105%),而电热板消解由于可能存在的消解不完全或挥发损失,回收率可能偏低或波动范围更大。例如,有文献对比了电热板与微波消解对土壤中总铬的测定,微波消解的回收率(90%-100%)略优于电热板全消解(88%-94%)。精密度(重现性):以多次平行测定的相对标准偏差(RSD)表征。微波消解由于过程受控,其RSD通常能稳定地控制在5%以内,甚至更低。而电热板消解的RSD可能因操作差异而更大,尤其在多批次分析中。方法检出限(MDL):主要受试剂空白和背景噪声影响。微波消解因用酸量少且污染风险低,通常能获得更低的方法检出限,这对于FAAS测定土壤中浓度接近背景值的元素尤为重要。适用元素范围:电热板消解不适用于易挥发元素。而密闭的微波消解或高压罐消解可以有效地测定砷、汞、硒等元素(需配合其他检测技术如AFS或CV-AAS),拓宽了FAAS(主要测铜锌镍铬等)之外的元素检测能力。工作效率与成本:电热板消解虽然设备成本低,但人力成本和时间成本高,试剂消耗大。

国内标准制修订的趋势也反映了这一比较结果。例如,《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2019)在修订过程中,延续了原标准(HJ 491-2009)的电热板消解方法,同时新增了微波消解技术作为可选方案,体现了对现代高效、准确前处理技术的认可与接纳。

## 4 前处理过程中的关键质量控制要点

为确保无论采用哪种前处理方法,都能为FAAS测定提供合格的试液,必须严格控制以下环节:

酸体系与试剂纯度:必须根据目标元素和土壤类型(如有机质含量、硅铝含量)科学选择酸体系。氢氟酸(HF)对于含硅土壤的全量消解是必需的,否则结果会严重偏低。所有酸试剂应使用优级纯(GR)或更高纯度,并定期检查空白。高氯酸的使用必须严格遵守安全规程,确保样品先经硝酸充分预氧化。消解容器与实验环境:使用高纯PTFE或PFA材质的消解罐/坩埚。所有器皿必须经过严格的酸浸泡(如1+1硝酸浸泡24小时以上)和超纯水冲洗流程。实验室环境应保持清洁,消解区域最好与其他操作区隔离。称样代表性与均匀性:土壤样品必须充分风干、研磨、过筛并混匀,确保称取的少量样品能代表整体。

(1) 过程控制。电热板消解:控制升温速度,防止暴沸飞溅;掌握赶酸终点,既要赶尽高氯酸和氢氟酸,又要避免蒸

干导致难溶盐类形成或待测元素吸附在容器壁上;使用表面皿减少污染和挥发。全程空白与平行样:每批次样品必须携带至少两个全程空白(从称样开始,经历全部前处理步骤),以监控整个过程的污染水平。同时应插入一定比例的平行双样,以监控前处理及测定过程的精密度。标准物质验证:每批次或定期使用与待测样品基体相似的有证标准物质(CRM)进行消解和测定,以验证方法的准确度(回收率)。这是评价前处理过程是否有效的最直接证据。定容与保存:转移定容需定量、完全。制备好的试液若不能及时上机,应置于4℃冰箱避光保存,并尽快分析,防止吸附或污染。样品量:称取0.5g左右(精确至0.0001g),过多会增加消解难度(易出现石灰渣),过少则无法满足检测灵敏度要求。加水量:样品称取后,用少量纯水(刚好湿润样品)润湿,再加入盐酸。过多水会稀释酸液,降低消解效率;过少则样品分散不均,加热时易爆沸。

(2) 加酸过程控制:顺序、用量与时间。加酸是消解的核心环节,需严格遵循“先盐酸→后硝酸→再氢氟酸→最后高氯酸”的顺序,且各酸的加入时间需错开,避免降低消解效率或引发安全风险。加酸顺序:先加盐酸(辅助初步消解,湿润样品并破坏部分矿物结构),蒸发至约3mL时,再加入硝酸(主要消解酸,溶解金属氧化物并稳定待测元素);硝酸加入后10-20分钟(待硝酸烟雾挥发殆尽),依次加入氢氟酸(破除土壤硅酸盐晶格,释放嵌藏的重金属)和高氯酸(消解有机物及难溶杂质,同时挥发剩余酸)。若同时加入硝酸与高氯酸,会引发NO<sub>2</sub>↑(棕黄色烟雾),降低两者的消解作用。加酸量控制:初始加酸量需匹配土壤样品量(如0.5g土壤通常加10mL盐酸、5mL硝酸、5mL氢氟酸、3mL高氯酸),避免过量(引入试剂误差)或不足(消解不完全);消解过程中需观察残渣状态:若坩埚内有黑色物质(有机物残留),补加高氯酸;若出现石灰渣状物(含盐量高),补加盐酸+硝酸;若土壤本色沉淀物多(除硅效果差),补加氢氟酸。

(3) 温度与时间控制:分阶段调整,避免干烧。消解温度需根据阶段动态调整,确保酸的反应活性与样品消解效率平衡:初始阶段:加盐酸后,温度控制在120℃左右(低温避免爆沸),待盐酸蒸发至3mL时,再升温。中间阶段:加入氢

氟酸后,温度升至220-250℃(氢氟酸的沸点为19.5℃,高温可促进SiF<sub>4</sub>挥发,实现“飞硅”),此阶段需持续加热至溶液透明。赶酸阶段:最后驱赶高氯酸时,需保持220-250℃,直至白色烟雾减少(高氯酸即将挥发的标志),此时溶液应呈透明可流动的膏状物(避免干烧,否则会导致待测元素吸附在坩埚壁,结果偏低)。

(4) 飞硅与安全操作:防止损失与腐蚀。飞硅处理:加入氢氟酸后,待液面下降至可摇动时,每30分钟摇动一次(促进SiF<sub>4</sub>挥发),提高除硅效果;摇动前,需将坩埚盖上的凝结酸液流入坩埚内(避免试样损失,同时防止酸液滴落在电热板上腐蚀设备)。安全防护:全程在通风橱内操作(避免吸入HCl、HF等有害气体);操作时佩戴棉质手套+橡胶手套(隔热防烫伤)、防毒口罩(防酸雾)、护目镜(防酸溅入眼睛);氢氟酸需用聚四氟乙烯容器(玻璃/石英会被HF腐蚀),且避免与其他酸混合存放。

(5) 消解终点判断:确保完全消解。消解完成的标志是:溶液呈透明或淡黄色(无黑色有机物残留);无土壤本色沉淀物(除硅完全);赶酸后溶液为可流动的膏状物(无干烧痕迹)。

## 5 结论与展望

样品前处理是火焰原子吸收分光光度法准确测定土壤重金属不可或缺且影响深远的关键环节。电热板消解法作为一项传统技术,因其设备简单、成本低,在特定场景下仍有其应用价值,但其在效率、准确性、安全性和重现性方面的局限性也日益凸显。相比之下,微波消解技术代表了更现代、更高效、更可靠的前处理方向,能更好地释放FAAS的分析潜能。未来,土壤重金属分析的前处理技术将继续朝着自动化(如全自动消解工作站)、绿色化(减少试剂用量、发展替代性环保试剂)和智能化(实时监测消解状态)方向发展。对于基层实验室,在继续使用电热板消解时,应通过严格的操作规程、细致的质控措施(如使用标准物质监控回收率)来最大程度降低其固有缺陷的影响。而对于新建或升级的实验室,优先考虑配备微波消解系统,将是提升土壤重金属FAAS检测能力与数据质量的明智之举。总之,深刻理解并优化前处理过程,是实现土壤重金属准确监测、服务环境管理决策的根本保障。

## 参考文献:

- [1] 李毅.微波消解和电热板消解下石墨炉原子吸收法测定土壤中钒[J].中国资源综合利用,2025,43(01):13-15.
- [2] 王魁,李丹凤.原子吸收分光光度法测定土壤重金属中前处理方法的优化[J].世界有色金属,2024,(24):175-177.
- [3] 何惠娟.土壤重金属污染原子吸收光谱法测定及治理研究[J].资源节约与环保,2020,(06):54.
- [4] 胡宁.原子吸收光谱法在土壤环境监测中的应用[J].山西化工,2023,43(09):135-136+149.
- [5] 许晓霞.原子吸收光谱法在土壤环境监测中的运用研究[J].皮革制作与环保科技,2022,3(12):70-72.
- [6] 张青华,王景香,王艳霞,等.不同消解方法检测土壤重金属含量研究[J].河南科技,2022,41(10):111-114.