

# 天然降水和径流水中四种微量元素的测定

毕桂英

中国科学院  
(水利部)水土保持研究所·陕西杨陵·712100)

**摘要** 水样中微量元素的测定是研究元素迁移的一项基础工作。通常用火焰原子吸收法测定水样中微量元素,当样品中元素含量较低时需用甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取后测定。该文对这一方法进行了改进,采用浓缩水样以提高待测元素的含量,并加入氯化钙作为释放剂来消除硅的干扰。测定结果表明:改进方法操作简单,回收率和精度均令人满意。

**关键词:** 原子吸收 微量元素 测定

## Measurement of Four Trace Elements in Natural Rainfall and Runoff

*Bi Guiying*

*(Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi Province, 712100, PRC)*

**Abstract** The measurement of trace elements in water samples is a fundamental laboratory work for element transport in both soil and runoff. It is usually done by using a flame atomic absorption spectrophotometer. However, an extraction procedure by adding methyl butyl ketone (MIBK, for short) is necessary when the element concentration in the samples is very low. An improvement on the method is made by using concentrated water sample in order to increase the concentration of trace elements in the samples. The interfering problem of silicon on the concentration is solved by adding calcium chloride. The results show that the improved method is simple, and both the recovery rate of the samples and the accuracy of the method are satisfactory.

**Keywords** atomic absorption; trace elements; measurement

在土壤侵蚀的研究工作中,经常需要测定天然降水和径流水中的养分含量,作为研究养分流失、元素迁移的基础资料。天然降水中微量元素含量低,浓度为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级。径流水中微量元素与土壤有密切关系,基体成份复杂,分析时有干扰,给测定带来一些困难。原子吸收分光光度法(简称AAS)测定金属元素含量是一种快速、高灵敏和高准确度的方法。美国EPA(环境保护委员会)规定水中元素项目的测定,浓度较高时,采用火焰原子吸收法,水中元素浓度低时则用石墨炉技术定量<sup>[1,2]</sup>。该文采用AAS法将水样浓缩后,加入 $\text{CaCl}_2$ 作为释放剂测定天然降水

和径流水中的 Cu, Zn, Mn, Fe 4 种元素。这 4 种元素是农作物必需的微量元素。该文为研究微量肥料随天然降水和土壤侵蚀过程的迁移提供了一种有效的测定方法。

## 1 方法的基本原理

在通常的情况下,原子处于基态。当特征辐射通过原子蒸气时,基态原子就从入射辐射中吸收能量由基态跃迁到激发态,通常是第一激发态,发生共振吸收,产生原子吸收光谱。原子能级的能量是量子化的,原子吸收光谱的波长  $\lambda$  由产生该原子吸收谱线的能级之间的能量差  $\Delta E$  决定,

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

式中:  $h$ ——普朗克常数;  $\lambda$ ——波长;  $c$ ——光速。

原子吸收的程度(吸光度  $A$ )取决于吸收光程内基态原子的浓度  $N_0$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kN_0L \quad (2)$$

式中:  $I_0$ ——入射辐射的强度;  $I$ ——透射辐射的强度;  $L$ ——光程长度;

$k$ ——与原子吸收光谱的波长  $\lambda$  和原子的特性有关的常数

在火焰和石墨炉原子化温度条件下,处于激发态的原子数  $N_i$  与基态原子的浓度  $N_0$  相比,可以忽略不计,实际上可将基态原子的浓度  $N_0$  看作等于总原子数  $N$ 。在确定的条件下,蒸气相中的总原子数  $N$  与试样中被测元素的含量  $C$  成正比,

$$N = UC \quad (3)$$

式中:  $U$ ——与实验条件和被测元素化合物性质有关的系数。将 (3) 式代入 (2) 式,得到

$$A = KCL \quad (4)$$

式中:  $K = kU$  (4) 式是原子吸收分光光度定量分析的基本关系式。只要通过测定标准系列溶液的吸光度,绘制工作曲线,根据同时测得的样品溶液的吸光度,在标准曲线上即可查得样品溶液的浓度。

## 2 实验方法

### 2.1 仪器及工作条件

PE 公司 ZL-5100 原子吸收分光光度计。工作条件见表 1

表 1 仪器工作条件

元 素	Cu	Zn	Mn	Fe
波长 (nm)	324.8	213.9	279.5	248.3
狭缝宽度 (nm)	0.7	0.7	0.2	0.2
空气流量 (L/min)	10.0	10.0	10.0	10.0
乙炔流量 (L/min)	2.0	2.5	2.5	2.0
光源	空心阴极灯	空心阴极灯	空心阴极灯	空心阴极灯
灯电流 (mA)	15	20	10	20
积分时间 (S)	5	5	5	5

### 2.2 标准溶液及试剂

锌的标准溶液 (1mg/ml): 称取光谱纯金属锌 0.1000g, 加 6N 盐酸 20ml 加热溶解, 冷却

后,用 1N 盐酸稀至 100ml

铜的标准溶液 (1mg/ml): 称取光谱纯金属铜 0.100 0g,加硝酸 (1+1) 20ml,加热溶解,冷却后,用 1N 硝酸稀至 100ml

锰的标准溶液 (1mg/ml): 称取光谱纯金属锰 1.000 0g,加盐酸 (1+1) 30ml,加热溶解,冷却后用去离子水定容至 1 000ml

铁的标准溶液 (1mg/ml): 称取光谱纯金属铁 1.000 0g,加 6N 盐酸 20ml,加热溶解,冷却后用去离子水定容至 1 000ml

盐酸 硝酸 高氯酸均为优级纯 水为去离子水

5% 氯化钙溶液: 称取 5g 优级纯氯化钙,用去离子水溶解,并定容至 100ml

## 2.3 样品制备

取 250ml 水样于 300ml 烧杯中,加入优级纯硝酸 5ml,高氯酸 2ml 于电热板上加热浓缩,蒸至近干,用 1% 硝酸稍微加热溶解,加 5%  $\text{CaCl}_2$  1ml,用 1% 硝酸定容至 25ml,待测

# 3 结果与讨论

## 3.1 样品的保存与酸化

从水体中取出代表性的样品到实验室分析测试的时间间隔中,由于水样离开了水体母源,原来的各种平衡可能遭到破坏 贮存在样品容器中的水样在物理作用、化学作用和生物作用的影响下,待测成份可能会引起变化 建议最好用  $\text{HNO}_3$  酸化样品,并放置在高压低密度聚乙烯容器中,这样可以保存较长的时间

## 3.2 标准曲线及线性范围

在最佳的工作条件下,分别测量吸光值,结果见图 1 铜的工作曲线线性范围 0~ 5.0 $\mu\text{g/ml}$ ; 锌的工作曲线线性范围 0~ 3.0 $\mu\text{g/ml}$ ; 铁的工作曲线线性范围 0~ 7.0 $\mu\text{g/ml}$ ; 锰的工作曲线线性范围 0~ 4.0 $\mu\text{g/ml}$

## 3.3 共存元素的干扰及其消除

原子吸收光谱分析中的干扰主要有物理干扰、光谱干扰、电离干扰及化学干扰,由于被测样品的基体和待测成份的不同,干扰的类型也有所不同 试验结果表明: 在火焰法进行测定时, Si 对 Mn 和 Fe 的干扰比较严重 (见图 2), Fe, Mn 的吸光度随 Si 含量的增大缓慢下降。化学干扰是指试样溶液转化为自由基态原子的过程中,待测元素与其它组分之间的化学作用而引起的干扰效应 它主要影响待测元素化合物的熔融、蒸发和解离过程 化学干扰是火焰原子吸收分析中干扰的主要来源,其产生的原因是多方面的。为了消除共存元素的化学干扰,通常是用加入释放剂、保护剂、缓冲剂及助熔剂等方法,方法不同其克服干扰机理亦不相同,但其效果是一致的。通过不同的试验,选用  $\text{CaCl}_2$  作为释放剂,结果比较满意 (见图 3) 由于在试液中加入  $\text{CaCl}_2$ , Si 的存在基本上不影响 Fe 和 Mn 的测定 天然降水和径流水中 Si 的含量通常在 10~ 80mg/kg 之间,浓缩 10 倍后均在 100~ 800mg/kg,

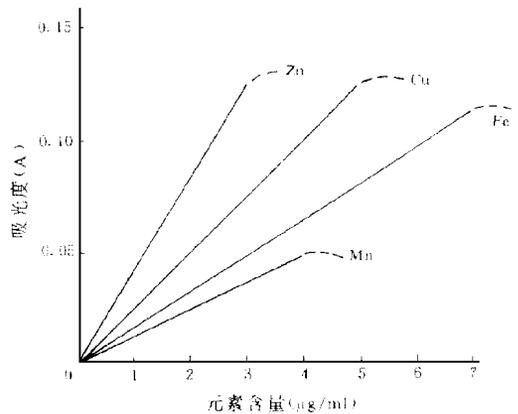


图 1 各元素的工作曲线

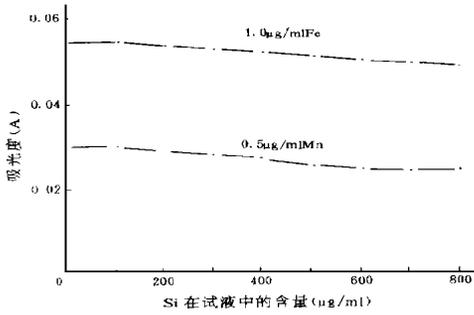


图 2 不同含量的 Si 对 Mn 和 Fe 吸光度的影响  
当加入 5% CaCl<sub>2</sub> 后, Si 的影响可忽略不计。

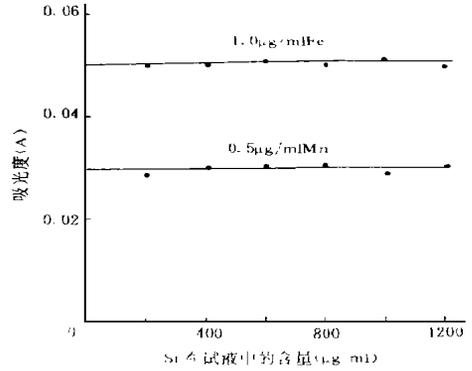


图 3 加入 CaCl<sub>2</sub> 后不同含量的 Si 对 Fe 和 Mn 的影响

### 3.4 测定实例

通过对天然降水和径流水的测定,作者所测的 4 种元素含量都很低(表 2 所列数据为实测 17 个水样平均值),从表 2 可看出, Cu, Mn, Fe 的含量是径流水高于天然降水,但 Cu 的差别不大,而 Fe 则比较明显,这说明土壤中的可溶性 Cu, Mn, Fe 随径流水而流失,从而引起土壤肥力的下降,因为可溶态的元素是能被作物直接吸收利用的有效成份,因而它的损失也就是造成土壤肥力下降的原因之一。但 Zn 的表现则与其它 3 种元素有所不同,在径流水中反而低于天然降水,这可能是由于土壤对 Zn 的吸附所致。对于这一结论,其机理还有待于进一步的研究。一般情况下,雨强与降雨和流失的养分量成正比,雨强和降雨量大,流失的养分越多。影响径流水中微量元素含量的因素很多,除上述外,还有坡度、坡长、土壤的性质、元素的性质和形态以及植被条件等因素。以往人们多注重对 N, P, K 等大量元素的研究,对微量元素的研究较少,本实验方法的建立,对定量分析水体中微量元素,研究监测土壤侵蚀中土壤肥力的动态变化是一种快捷有效的方法。

表 2 降水与径流水中各元素含量

μg/ml

水 样	Cu	Zn	Mn	Fe
天然降水	0.038	0.202	0.036	0.043
径流水	0.042	0.057	0.078	0.149

### 3.5 回收率及精度试验

取一已知元素含量的水样,分作 5 份,各取 250ml 并加入各元素同样量的标准,按上述样品制备方法处理样品,测定后结果见表 3

## 4 小 结

通常用火焰原子吸收法测定水样中 Cu, Zn, Mn, Fe 时,在待测元素含量较低时,需用甲基异丁基甲酮萃取后测定。

表 3 回收率及精密度试验

元素	体系中各元素 含量 ( $\mu\text{g}/25\text{ml}$ )	加入标准量 ( $\mu\text{g}$ )	回 收 量					平均回收率 (%)	精 度
			( $\mu\text{g}$ )						
Cu	0.34	0.2	0.208	0.197	0.197	0.195	0.194	99	标准偏差 0.0056 变异系数 2.8%
Zn	0.37	0.2	0.211	0.210	0.191	0.193	0.206	101	标准偏差 0.0095 变异系数 4.7%
Mn	0.49	0.4	0.398	0.396	0.413	0.413	0.410	102	标准偏差 0.0083 变异系数 2.1%
Fe	5.7	5.0	4.84;	4.81;	4.83;	4.84;	4.80	96	标准偏差 0.0182 变异系数 3.7%

(1) 该法采用浓缩水样来提高单位体积中的待测元素的含量,并加入二氯化钙作为释放剂来消除硅的干扰。

(2) 试验结果表明:回收率和精密度都比较满意。

(3) 该方法适用于大批量样品的快速分析测定。

## 参 考 文 献

- 1 美国公共卫生协会等编著,宋仁元等译.水和废水标准检验法第 15 版.北京:中国建筑工业出版社,1985.
- 2 U. S. EPA. Methods for chemical analysis of water and wastes, EPA- 00014- 79- 20. SEARCH, 1979.

(上接第 8 页)

## 参 考 文 献

- 1 黄秉维.三峡淹没区农业人口安置问题的几点意见.地理研究,1993,12(1)
- 2 黄秉维.再论华南坡地利用与改良.地理研究,1989,8(4)
- 3 中国科学院成都分院土壤研究室.中国紫色土(上篇).PURPLE SOIL IN CHINA(1),北京:科学出版社,1991
- 4 湖北省秭归县地方志编撰委员会编.秭归县志.北京:中国大百科全书出版社,1991
- 5 蔡强国,陆兆熊,曾伯庆等.径流和侵蚀产沙过程试验小区观测与模拟试验.见:土壤侵蚀管理与地理信息系统应用研究.北京:科学出版社,1992.233~ 241
- 6 万少文.南雄县紫色砂页岩水土流失区综合治理效益分析.水土保持通报,1991,11(6): 24~ 29
- 7 蔡强国,陆兆熊.坡耕地表土结皮对降雨径流和侵蚀产沙过程的影响.见:中国-加拿大.晋西黄土高原土壤侵蚀规律实验研究文集.北京:水力电力出版社,1990,4~ 57
- 8 Moly M. Erosion and environment Environmental Sciences and Applications volume 9. Oxford Perfaman Press, 1981.
- 9 蔡强国,马绍嘉,吴淑安等.黄土坡耕地上坡长对径流侵蚀产沙过程的影响.永定河上游张家口市土壤侵蚀与坡地改良利用.北京:环境科学出版社,1995.
- 10 Cai Qianguo, Shiu-hung Luk. Soil loss influenced by slope length in the hilly loess region, China. International Journal of Sediment Research, 1995, 10(4)
- 11 Lal R(ed.). Soil erosion research methods. The Soil Erosion and Water Conservation Society. 1988.
- 12 陈永宗,景可,蔡强国.黄土高原现代侵蚀与治理.北京:科学出版社,1988.
- 13 Lal R. Erodibility and erosivity. In R. Lal(ed). Soil Erosion Research Methods., 1988. 141~ 162
- 14 Hudson N W. Soil conservation, London. Batsford 1981.