

# 微波消解在环境样品分析中的应用

关晓彤, 于大伟, 李 良, 杨旭鹏

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:**微波消解是近年来兴起的一种样品分析手段, 具有快速、高效、试剂用量少、样品不易被沾污、节约能源等优点。对当前微波消解技术在环境样品分析领域的应用和研究现状进行了综述, 介绍了微波消解技术的基本原理、特点和设备, 尤其对它在环境样品分析中的应用作了较为详细的介绍, 并对该技术的应用前景进行了展望。

**关键词:**微波消解; 环境样品; 分析; 应用

**中图分类号:** P575.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1003-6474(2008)01-0055-05

## 0 引言

微波消解技术是近年来发展起来的一种样品处理方法。1975年 Abu-Samra 等人发表了利用微波炉分解试样的论文。1983年, Mattes 提出密闭微波消解体系, 随着分析工作对样品消解要求的不断提高, 越来越多的分析工作者都开始重视微波消解的作用。1985年美国 CEM 公司推出微波试样分解设备, 把微波技术与聚四氟乙烯压力罐消化法结合起来。此后, 微波溶样设备的研制和实际应用都有很大发展。1986年 Burguera 等首次将微波在线消解与流动注射联用, 开创了连续流动微波消解样品这一领域。1991年 Feinbery 将有关微波溶样方法的文献整理成数据库形式, 收录文献近 780 条。迄今有关微波溶样的文献累计已超过 1 000 篇。

近年来, 随着环境保护工作的深入和加强, 环境监测涉及的领域不断扩大, 样品种类和数量逐年增加, 而分析测试仪器也在向自动化程度高、测试速度快、测试精度和灵敏度高的方向发展。微波消解由于消解速度快、节约能源和减少环境污染等优点, 已逐渐引起人们的注意。微波消解法正逐渐取代常规溶样法。微波消解技术已广泛用于各种样品的分解预处理, 包括石油化工产品、地质材料、生物材料和环境材料、冶金、煤炭、医药、食品等领域的样品处理过程中。采用微波消解处理样品, 不仅可以提高分析测试速度, 同时可以使多次测定所得结果具有很好的重复性。尤其是对于含有易挥发元素(如 As、

Sb、Bi、Hg、Se 等)的样品, 经微波消解后, 进行测定, 可获得很好的精密度与准确度。

## 1 微波消解的原理

微波是波长在  $1\text{mm} \sim 1 \times 10^3\text{mm}$  之间的电磁波, 具有较强的穿透能力。传统的加热技术是“由表及里”的“外加热”, 而微波加热是“里、外同时加热”。微波辅助酸消解就是利用酸与样品混合液中的极性分子在微波产生的交变磁场作用下, 以每秒 24.5 亿次的速度作极性变向运动从而产生键的振动、撕裂和离子之间的相互摩擦碰撞迅速生成大量热能, 同时促使酸与试样之间更好地接触和反应; 另一个重要因素是与被加热试样相接触的介电液体(水和酸)可以产生比试样表面高几个数量级的热能, 从而导致很强的热对流, 这一作用将搅动并清除试样颗粒表面溶解的不活泼的表面层, 使得试样与酸的接触界面不断地快速更新, 从而加速了样品的溶解。

## 2 微波消解的特点

由于微波消解在分析测试中作为热源分解试样, 可以得到目前常规的加热消解法所得不到的效

收稿日期: 2007-06-07; 编辑: 蒋艳

作者简介: 关晓彤(1977—), 女, 吉林通化人, 讲师, 硕士, 主要从事微波化学和污水处理方面的研究。

果,同时微波消解试样可与密闭增压溶样结合起来,这样就使得微波消解具有以下一些独特的优点。①传统加热都需要相当长的预热时间才能达到加热必须的温度,微波加热在微波管启动(10s~15s)便可奏效,大大缩短溶样时间,提高分析速度。②微波穿透深度强,加热均匀,可溶解一些难溶的试样。例如:用目前最有效的高压消解法分解锆英石,在200℃也需要加热2d,而用微波加热在2h之内即可完全分解。③密闭罐消解所用试样量少,空白值低且避免了元素的挥发和样品的玷污,提高了分析的准确性。④消解过程中不会对仪器造成损害。⑤使用微波密闭消解可使能耗降低,易于实现自动化,同时减少常规消解酸雾对环境的污染。

### 3 微波消解设备

微波消解设备由微波炉和消解罐组成。实验室专用微波炉具有防腐蚀的排放装置和具有耐各种酸腐蚀的涂料以保护炉腔。它有压力或温度控制系统,能实时监控消解操作中的压力或温度。其磁控管工作时间为1s,使微波场强均匀,以保证消解条件的重复稳定。消解罐的材料要用低耗散微波的材料制成,即这种材料不吸收微波能却能允许微波通过,它必须具有化学性能稳定和热稳定性,聚四氟乙烯、PFA(全氟烷氧基乙烯)都是制作消解罐的理想材料。目前常用的微波消解罐及操作性能见表1。

表1 常用的微波消解罐及操作性能

型号	生产厂家	罐的组成和操作性能
MDS-810	美国 CEM 公司	单层罐,耐温 180℃,耐压 0.84MPa,压力自动控制,采用功率—时间控制模式
MDS-2000	美国 CEM 公司	双层罐,耐温 250℃,耐压 1.38MPa,压力自动控制,功率、时间、压力、保压时间等可由微机直接控制
Q-WAVE-100	美国 Questron 公司	双层罐,耐温 250℃,耐压 1.38MPa,微机操作压力—时间和温度—时间模式,最多可放 12 个消解罐
PMD	奥地利 ParrGmbH 公司	双层罐,配有石英或氟塑料的容量杯,压力 0.85MPa,有光纤压力自动控制装置,有过压释放装置
60SC-1	上海新科微波技术应用研究所	双层罐,耐温 200℃,耐压 4MPa,光纤自动压力控制、有安全泄压孔口和防爆膜,采用功率—时间模式

## 4 微波消解在环境样品分析中的应用

微波消解涉及的环境样品包括土壤、大气颗粒物、废水、固体垃圾、废核料、煤、飞灰、水系沉积物、淤泥、污水悬浮物、油等。由于环境样品的多样性、基体的复杂性,针对被测组分和测试手段的不同,在确定微波消解方案中,往往要参考有关特定材料消解方法的背景信息资料及传统消解方法所采用的试剂。

### 4.1 土壤中样品分析

测定土壤样品的溶样方法大多采用国家标准分析方法,但该法耗时长,消耗试剂量大,溶样不完全。随着微波溶样技术的发展,在土壤溶解过程,得到广泛应用。曹心德等采用混合溶剂微波消解土壤样品,直接稀释后用 ICP-MS 测定其中的稀土元素,实验表明:所建立的方法简便、准确、快速。高歧等为

了加快土壤中硫含量的测定,利用微波加热—压力消解,一次可同时完成近 30 个样品的消解,与常规分析方法相比,分析速度大大提高。张继龙等对 3 个土壤样和 2 个放射性河床沉积物的国家标准物质进行了微波消解,结果表明,微波消解法与国家标准方法一样,均不能实现土壤的全部消解,但与国家标准方法相比较,微波消解速度快,所需试剂量少,且易于实现定量控制,轴回收率高,分析精度高。杨启霞等用微波消解土壤,然后电热板加热驱酸的方法对土壤样品进行前期处理,并与标准法相比较,克服了标准法中湿法溶样的缺点,该法溶样完全、简便快速、消耗试剂量少,具有较好的精密度和较高的回收率。

### 4.2 大气中样品分析

目前,关于微波消解测定大气中试样的报道还不是很多。史庭安等采用密闭微波消解大气颗粒物试样,用 ICP-MS 测定了其中的铍和铅,测定加标回

收率为96%~105%,表明在密闭条件下微波消解,铍和铅没有挥发损失。帅琴等研究了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定大气颗粒物中痕量稀土元素(REEs)的分析方法。在微波条件下,采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2(3+1)$ 混合介质能快速而有效地分解颗粒物样品。结果表明:颗粒物试样的粒径越小,样品分析越彻底,测得的稀土元素的含量越高。分析方法的检出限为 $0.7\text{pg}/\text{ML} \sim 2.8\text{pg}/\text{ML}$ ,用于大气颗粒物国际标样(SRM1648)中稀土元素分析,结果与推荐值有良好的一致性。

#### 4.3 水中样品分析

用传统方法测定水中总磷,通常消解时间为30min,而用微波消解可以大大缩短消解时间。陈慧应用微波密封消解系统对水样中的总磷进行消解,探讨了消解功率、消解时间等不同实验条件对样品微波消解的影响,与传统的总磷测定的常规消解方法相比较,该方法具有简便、快速、准确、可靠等特点。林培喜等探讨了微波消解联合测定总磷、总氮的新方法,确定了碱性过硫酸钾的碱度、加入量和微波消解的最佳条件,与标准法相比,该方法具有快速、能耗小、操作方便等优点,测定精密度和准确度均令人满意。此外,很多研究者还用微波消解法快速测定水中总氮。陈伟珍等探讨水样中重金属元素的测定方法。利用硝酸-过氧化氢微波消解样品与ICP-AES法联用测定水样中的锌、铅、镉、砷、镍、铁、铬、铜等8种重金属元素的含量。结果表明:该方法测定各重金属的加标回收率在89.5%~110.4%之间,检出限在 $0.832\mu\text{g}/\text{L} \sim 2.42\mu\text{g}/\text{L}$ 之间,RSD<9%,该方法快速、稳定、试剂用量少、效果较好。

#### 4.4 环境水样化学需氧量(COD)的测定

化学需氧量(COD)是水质监测的主要指标之一,经典的重铬酸钾回流法消耗的样品和试剂较多,回流时间长,而高压蒸汽消化测定法、加压溶弹法等虽然比回流法缩短了消化时间,但仍然较长,一般需要30min~90min。另外,密闭消解法虽然缩短了消解时间,但仍存在着汞盐污染。微波炉是一种新的加热设备,微波消化比酸消化省时、速度快。Willson开辟了利用微波加热消解法取代常规回流法测定化学需氧量的新途径,测定结果和经典法基本一致。蒋欣等用微波密封消解法,通过测定标准物质化学需氧量的消解时间、催化剂用量等,确定出COD测

定的最佳实验条件。研究表明:所测COD值与标准法测定值基本吻合,方法的准确度较高,与标准法具有明显的可比性。王志强等针对国标重铬酸钾法测定高氯离子含盐废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 时的不足,采用密封消解法来测定高盐废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。试验结果表明:密封消解法优于重铬酸钾法,能够真实准确地反映废水的 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

近几年,微波消解法也逐渐应用于测定含油废水的化学需氧量。李德豪等利用数理统计方法对无催化-微波消解光度法测定炼油污水COD的可行性进行了分析。董庆霖等采用微波消化法测定了含油废水中的化学需氧量。实验结果表明:该法消化时间短,快速简便,测试精度高,测定值与标准回流法的测定结果一致,完全可以替代重铬酸钾回流法测定含油废水中的化学需氧量,适于批量分析。谢炜平采用微波消解法测定了石油化工废水的化学需氧量,与常用的重铬酸钾回流消解法相比,该法具有操作简单、快速省时,测定结果准确度高、所需试剂量少等特点,且对照的分析结果令人满意,可作为测定石油化工废水的化学需氧量的方法。

#### 4.5 沉积物样品的分析

沉积物与土壤样品相似但又有别于土壤样品。关于沉积物的微波消解技术的研究已有一些文献报道。文湘华等通过实验对比了多种试剂对沉积物标样微波消解效果,认为 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2(2+2+1)$ 最佳。俞裕斌等采用不同的微波消解程序和不同混合酸消解近海沉积物标准参考物(GBW07314),用ICP-MS测定16种金属元素(Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Ca和Mg)的含量。结果表明:由 $6\text{mlHNO}_3 - 2\text{mlHF}/2\text{mlH}_2\text{O}_2$ 组成的混合酸对沉积物具有很好的消解能力,微波加热20min能迅速有效消解沉积物;除Al外,GBW07314中各元素的测定值与推荐值相符。Mahan等分别采用 $\text{MgCl}_2$ 、醋酸缓冲溶液、盐酸羟胺、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl}/\text{HF}/\text{HClO}_4$ 五种不同溶剂,在微波炉中分步连续消解浸取沉积物样品,得到离子交换、碳酸盐、铁锰氧化物、有机物、沉淀物等五种不同形态金属含量、总消解时间40min,比传统法节约一天时间。

#### 4.6 其他环境样品的分析

微波消解在环境样品形态分析中也有应用,这种研究对环境化学、生态学和人体健康极其重要。Beary使用连续流动微波消解和ICP-MS测定环境

样品中的铅,系统使用简单且空白值小,可直接导入未处理的样品,得到很好的分析精度,可靠性强。陈雨艳等采用微波消解—FAAS法测定污泥样品中的镉。研究了微波消解试样的最佳条件,与常压消解方法进行了对比实验,结果吻合。试验结果表明,该方法具有准确、快速、污染少的特点。代春吉等总结了常用的各种生物样品处理方法,并重点对微波消解生物样品时样品的取样量、样品预处理的方法、所用溶剂的种类和数量以及加热时间和压力的选择作了阐述,从而为微波消解生物样品提供了操作依据。

## 5 结 语

微波消解作为一种新的环境样品分析方法,日益受到人们的重视,已显示其明显的优越性和强大的生命力,它是很有前途的新技术。微波消解在环境样品分析领域中的应用具有快速高效、简化操作程序、环境资源回收利用率高、省时节能、成本低等特点。微波消解在环境样品分析中的应用和研究时间还不长,随着研究的深入和专用消解装置的研制,再加上我们对微波泄露的防护措施的改进和趋利避害,相信微波消解在环境样品分析方面一定会有更广阔的应用前景,同时将创造极大的工业效益和社会效益。

### 参考文献:

- [1] ABU-SARMA A, MORRIS J S, KOIRTYOHANN S R. Wet ashing of some biological sample in a microwave oven [J]. *Anal chem*, 1975, 47(8): 1 475 - 1 477.
- [2] 王鹏. 环境微波化学技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] 朱玉霞, 何京, 陆婉珍. 微波密闭消解—等离子体原子发射光谱测定石油化工催化剂中负载元素含量[J]. *岩矿测试*, 1998, 17(2): 61 - 65.
- [4] 马英军, 刘丛强, 漆亮, 等. 微波密闭消解—等离子体法测定岩石样品中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 1999, 18(3): 31 - 34.
- [5] 曹槐, 尹建国. 微波消化在磷矿石样品制备中的应用[J]. *岩矿测试*, 1996, 15(1): 58 - 60, 64.
- [6] 金钦汉, 张寒琦, 王大宇, 等. 微波技术在分析样品预处理中的应用[J]. *岩矿测试*, 1992, (Z1): 99 - 106.
- [7] 曹心德, 王晓蓉, 尹明, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定土壤中微量稀土元素[J]. *分析化学*, 1999, 27(6): 64 - 68.
- [8] 高歧, 张海燕. 微波加热—密闭消解快速光度法测定土壤中的硫含量[J]. *化学通报*, 1997, (11): 43 - 45.
- [9] 张继龙, 王林博, 张小枝, 等. 土壤样品的微波消解及痕量铀的分析[J]. *核化学与放射化学*, 2003, 25(4): 223 - 227.
- [10] 杨启霞, 孙海燕, 秦绍艳, 等. 微波消解—原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(5): 47 - 49.
- [11] 史庭安, 陈蓉玉, 吴锦霞, 等. 微波密闭消解感耦等离子体光谱法测定大气颗粒物中铍和铅[J]. *化学世界*, 1996, (2): 95 - 97.
- [12] 帅琴, 杨薇, 胡圣虹, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱测定大气颗粒物中痕量稀土元素[J]. *分析科学学报*, 2005, 21(4): 375 - 377.
- [13] 陈慧. 应用微波消解快速测定水中总磷[J]. *甘肃环境研究与监测*, 2001, 14(1): 21 - 22.
- [14] 林培喜, 安晓春. 微波消解联合测定水中总磷总氮[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(3): 95 - 97.
- [15] 陈伟珍, 杨桂珍, 杨建男, 等. 微波消解与 ICP - AES 联用测定水中的重金属[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, (1): 40 - 41.
- [16] WILLSON F J, JARBAS J R R. Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion[J]. *Water Res*, 1989, 23(8): 1 069 - 1 071.
- [17] 蒋欣, 葛碧洲, 陈剑宁. 微波密封消解快速测定化学需氧量[J]. *西安建筑科技大学学报*, 2004, 36(3): 306 - 309.
- [18] 王志强, 闫毓霞, 桑玉全, 等. 密封消解法测定高氯离子含盐废水 COD<sub>Cr</sub> 的探讨[J]. *环境工程*, 2002, 20(5): 55 - 57.
- [19] 李德豪, 林培喜, 周锡堂. 无催化微波消解测定炼油污水 COD 可行性分析[J]. *茂名学院学报*, 2004, 14(1): 14 - 17.
- [20] 董庆霖, 邢向英. 微波消化法测定含油废水的化学需氧量[J]. *工业水处理*, 1996, 16(6): 32 - 33.
- [21] 谢炜平. 微波消解法快速测定石油化工废水 COD<sub>Cr</sub> [J]. *河南化工*, 1998, (3): 27 - 28.
- [22] 文湘华, 吴玲钰. 微波消解技术在沉积物样品元素分析中的应用[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(2): 61 - 65.
- [23] 俞裕斌, 郑晓玲, 何鹰, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱测定沉积物中的金属元素[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(2): 244 - 249.
- [24] MAHAN K I, FODRARO T A, GARAZ T L, et al. Microwave digestion techniques in sequential extraction of Calcium, Iron, Chromium, Manganese, Lead, Zinc in sediments

- [J]. Anal Chem, 1987, 59: 938 - 945.
- [25] ELLYN S, BEARY, PAUL J. PAULSEN, et al. Determination of environment lead using continuous-flow microwave digestion isotope dilution inductively coupled mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1997, 69: 758 - 766.
- [26] 陈雨艳, 张金生, 郑永建. 微波消解—FAAS 测定污泥样品中的镉[J]. 辽宁化工, 2004, 33(9): 554 - 555.
- [27] 代春吉, 董文宾. 微波消解在处理生物样品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(3): 95 - 97.

## Application of microwave digestion in environmental samples analysis

GUAN Xiao-tong, YU Da-wei, LI Liang, YANG Xu-peng

(College of Petroleum & Chemical Technology, Shenyang University of Technology; Liaoyang 111003, Shenyang)

**Abstract:** Microwave digestion is one of the sample analysis methods arisen during the recent years. It has many advantages, such as, rapid speed, high efficiency, few dosages of reagents, no pollution to the samples, saving energy resources, and so on. The microwave digestion technology is applied to analyze the environmental samples and its present investigation conditions are summarized in this paper. The basic principles, characteristics and equipment are introduced, especially its analyses in environmental samples, including its application in soil, atmosphere, water, COD, sediment, etc. The applicable prospect of microwave digestion technology is predicted at the same time.

**Keywords:** Microwave digestion; Environmental samples; Analysis; Application

## 江苏启动第二轮矿产资源总体规划

江苏省第二轮省级矿产资源总体规划编制工作已全面启动,标志着江苏矿产资源开发利用更加趋于理性和科学性。

环保优先是江苏率先科学和谐发展的紧迫任务和必然选择,这也是由江苏省情、社会发展、全面小康目标、民心民意所共同决定的。在这种形势和要求下编制新一轮矿产资源规划,必须确立和坚持以科学发展观为统领、发展矿业循环经济、建设生态矿业新一轮规划的编制思路。

本次规划要求以提高矿产资源对经济社会发展能力为根本目标,以保护和合理利用矿产资源为主线,切实增强规划在宏观调控和监督管理方面的重要作用。强调在矿产资源勘查、资源总量调控、开发利用布局、矿山环境保护与恢复治理等基础数据方面要与全国矿产资源总体规划对接。与第一轮规划相比,更能体现规划的刚性作用,更具可操作性。

据了解,全省第二轮矿产资源总体规划由江苏省地质调查研究院、中国矿业大学、南京大学和江苏省地质资料馆等单位共同参与实施的。江苏省地调院承担着本轮省级矿产资源总体规划的重头戏,具体负责《第一轮江苏省矿产资源总体规划实施评价》、《江苏省矿产资源潜力及找矿方向研究》、《江苏省矿产资源规划分区及规划指标体系研究》以及《江苏省矿产资源规划实施保障机制与措施研究》等专题的研究任务,这些专题将对江苏省第一轮规划实施效果、规划目标完成程度、矿产资源潜力及找矿方向进行研究,提出规划空间功能分区和指标体系,为政府行政管理部门制定法规性政策措施、经济机制措施、管理技术措施、资金保障措施等提供科学技术依据。

另悉,在省级规划编制的同时,地市级矿产资源规划也陆续启动,淮安市国土资源局已率先与江苏省地质调查研究院签订合作协议,成为江苏省第一个开展第二轮矿产资源总体规划的地级市。

(高德云)