

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅和镉

曹芳红¹, 陈晓霞¹, 丁锦春²

摘要: [目的] 建立微波消解-石墨炉原子吸收光谱测定土壤中铅和镉的分析方法。[方法] 土壤样品研磨过 100 目筛, 用硝酸-氢氟酸-过氧化氢混合消解液微波消解后, 石墨炉原子吸收光谱测定。[结果] 铅浓度为 5.0~40.0 $\mu\text{g/L}$ 、镉浓度为 0.20~2.00 $\mu\text{g/L}$ 时, 石墨炉原子吸收光谱测定土壤中铅和镉的方法线性良好, 相关系数均为 0.999 9。铅和镉的方法定量检出限分别为 5.0、0.040 mg/kg 。加标回收率为 90.0%~110.0%, 相对标准偏差为 4.1%~6.9%, 标样的测定结果在不确定度范围内。[结论] 该方法简便、快速, 基体干扰少, 结果准确, 适用于土壤中铅、镉含量的测定。

关键词: 微波消解; 石墨炉; 原子吸收光谱法; 土壤; 铅; 镉

Determination of Lead and Cadmium in Soil by Microwave Digestion-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry CAO Fang-hong¹, CHEN Xiao-xia¹, DING Jin-chun² (1. Deqing County Center for Disease Control and Prevention, Deqing, Zhejiang 313200, China; 2. Minhang District Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 201101, China). Address correspondence to DING Jin-chun, E-mail: mhdcwj@126.com · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method to measure lead and cadmium in soil by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry (FGAAS). [Methods] Soil samples were ground to pass 100-mesh sieve, digested using $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ under microwave treatment and determined by GFAAS. [Results] When the lead concentrations were in the range of 5.0-40.0 $\mu\text{g/L}$ and the cadmium concentrations were in the range of 0.20-2.00 $\mu\text{g/L}$, the linearity of this method was good, with a correlation coefficient of 0.999 9. The detection limits of lead and cadmium were 5.0 and 0.040 mg/kg respectively. The recovery rate was 90.0%-110.0%. The relative standard deviation was 4.1%-6.9%. The determination results of standard samples were within the uncertainty. [Conclusion] The method is characterized by simple, rapid, and little disturbance with high accuracy; therefore, it is suitable for regular measurement of lead and cadmium in soil.

Key Words: microwave digestion; graphite furnace; atomic absorption spectrometry; soil; lead; cadmium

土壤作为环境的组成部分, 对人体健康的影响已越来越被人们关注, 随着社会进步以及环保意识的提高, 对土壤的检测也日趋引起有关部门的重视。2011 年浙江省爱国卫生运动委员会开展农村环境卫生监测项目, 其中有土壤中铅、镉检测的项目, 为了做好这项工作, 本实验室在国家标准^[1-2]的基础上, 参考国外相关标准方法^[3-5], 对土壤中铅、镉检测方法加以改进研究, 通过减少取样量, 采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢微波消解法对土壤样品进行消解, 消解后用石墨炉原子吸收分光光度法测定铅、镉, 取得了满意结果。

1 材料与方法

1.1 材料

WFX-210 瑞利原子吸收分光光度计、WF-1E 光控石墨电源、WF-10A 自动进样器, 均为北京瑞利仪器有限公司生产; 铅、镉空心阴极灯(河北宁强光源公司); 热解涂层平台石墨

管(北京友谊丹诺科技有限公司); MK-Ⅲ型光纤压力自控微波溶样炉(上海新拓分析仪器科技有限公司); 尼龙筛, 孔径 2 mm、0.15 mm(100 目)(上海宝蓝实验仪器制造有限公司)。

1.2 试剂

标准溶液铅(p_{Pb})为 1.0 mg/mL [GSBG 62071-90(8201)], 标准溶液镉(Cd)为 1.0 mg/mL [GSBG 62040-90(4801)], 均为国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院(北京)生产。优级纯硝酸, 优级纯过氧化氢, 优级纯氢氟酸, 优级纯磷酸二氢铵溶液, 均为国药集团化学试剂有限公司(上海)生产。

1.3 分析步骤

1.3.1 实验器材的前处理 实验使用的各种器材均先用硝酸溶液(1+16)浸泡 24 h 后, 用去离子水冲洗, 晾干备用。

1.3.2 标准系列的配制 将铅标准液 1.0 mg/mL 用硝酸(2+98)稀释成储备液 $\rho_{(\text{Pb})}=20.0 \mu\text{g/mL}$, 再用等量的硝酸(2+98)和 80 g/L 磷酸二氢铵分步稀释成标准应用液 $\rho_{(\text{Pb})}=40.0 \mu\text{g/L}$, 分析时由仪器自动稀释成 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列。

将镉标准液 1.0 mg/mL 用硝酸(2+98)稀释成储备液 $\rho_{(\text{Cd})}=10.00 \mu\text{g/mL}$, 再用等量的硝酸(2+98)和 80 g/L 磷酸二氢铵分步稀释成标准应用液 $\rho_{(\text{Cd})}=2.00 \mu\text{g/L}$, 分析时由仪器自动稀释成 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00 $\mu\text{g/L}$ 标准系列。

1.3.3 样品制备 将采集的土壤样品(一般不少于 500 g)混匀

[作者简介] 曹芳红(1970—)女, 学士, 副主任技师; 研究方向: 环境中重金属石墨炉原子吸收光谱分析; E-mail: dqjk43@126.com

[通信作者] 丁锦春主任技师, E-mail: mhdcwj@126.com

[作者单位] 1. 德清县疾病预防控制中心, 浙江 德清 313200; 2. 上海市闵行区疾病预防控制中心, 上海 201101

后用四分法缩分取样约 100 g, 缩分后的土样经自然风干后, 除去土样中石子和动植物残体异物, 用木棒研压, 通过 2 mm 尼龙筛(除去 2 mm 以上的砂砾), 混匀, 用玛瑙研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过 100 目(孔径 0.15 mm)尼龙筛, 混匀后备用。

1.3.4 样品处理 准确称取 0.05~0.10 g(精确至 0.000 1 g)土壤样品于聚四氟乙烯内胆中, 加入 5 mL 硝酸, 于通风橱内的电热板上低温加热, 取下冷却后, 加入 1 mL 氢氟酸和 1 mL 过氧化氢, 放置过夜。然后按表 1 微波消解程序消解。消解液于 180℃ 电热板上赶酸至尽, 溶液转移至 10.0 mL 容量瓶中, 冷却后用硝酸(2+98)定容, 摇匀, 取上述消解液 1.0 mL, 加入 80 g/L 磷酸二氢铵溶液 1.0 mL, 测定镉; 取上述消解液 1.0 mL, 加入 80 g/L 磷酸二氢铵溶液 2.5 mL, 用硝酸(2+98)定容至 5.0 mL, 测定铅。

表 1 微波消解程序 Table 1 Microwave digestion programs				
档位(Location)	1	2	3	4
时间(Time, min)	2	2	3	3

1.3.5 空白实验 用水代替试样, 采用“1.3.4”相同的步骤和试剂, 制备全程序空白溶液, 每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

1.3.6 仪器操作条件 铅、镉测量读数以峰面积或峰高计, 温度控制采用光控方式, 氘灯扣背景, 进样量 20 μL, 检测铅时用磷酸二氢铵作基体改进剂, 石墨炉升温程序见表 2。

表 2 仪器测量条件 Table 2 Instrumental measurement condition					
元素 Element	铅 Lead			镉 Cadmium	
测量波长(nm) wavelength	283.3			228.8	
通带宽度(nm) Pass band width	0.4			0.4	
灯电流(mA) Lamp current	2.0			2.0	
干燥(℃ / s) Drying	85/10	110/20	140/20	100/20	120/10
升温速率(℃ / s) temperature raising	10			5	
灰化(℃ / s) Ashing	850/20			900/15	
原子化(℃ / s) Atomization	2 100/3			2 000/4	
清除(℃ / s) Clear away	2 300/2			2 200/2	
氩气流量(mL/min) Argon gas flow	600			600	
原子化阶段是否停气 Gas stop during atomization	是(Yes)			是(Yes)	

按表 2 中的条件由低浓度到高浓度依次测定标准溶液的光密度。用减去空白的光密度与相对应的元素含量(μg/L)分别绘制铅、镉的校准曲线。

在相同条件下同时测定空白样品和未知样品的光密度, 将未知样品的光密度减去空白样品的光密度后, 在上述相应的标准曲线上求得样品溶液中铅的浓度或镉的浓度。

1.3.7 计算公式 铅(镉), $\text{mg/kg} = \rho \times V_2 / m \times (V_1 / V) \times (1 - f) \times 1\,000$ 。其中, ρ : 试液的光密度减去空白试验的光密度, 然后在校准曲线上查得铅、镉的含量, μg/L; V : 消化液定容的体积, mL; V_1 : 消化液定容体积中取出的量, mL; V_2 : 消化液定容体积中取出的量经过再次定容的体积, mL; m : 称取试样的重量, g; f : 试样中水分含量, %。

2 结果

2.1 方法的线性和检出限

标准曲线用连续 3 次测定的均值计算, 线性良好。铅浓度在 5.0~40.0 μg/L, 回归方程为 $A = 9.40 \times 10^{-3} \rho - 8.16 \times 10^{-3}$, 相关系数 $r = 0.9999$; 镉浓度在 0.20~2.00 μg/L, 回归方程为 $A = 1.49 \times 10^{-1} \rho - 0.009$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。

用标准曲线中非零的最低标准浓度来计算方法的定量检出浓度, 铅为 5.0 μg/L, 镉为 0.20 μg/L, 以取样量为 0.050 0 g 计算, 铅的定量检出限为 5.0 mg/kg, 镉的定量检出限为 0.040 mg/kg。

2.2 方法的准确度和精密度

用本方法微波消解和仪器检测条件, 对土壤样品进行铅和镉高、中、低 3 个浓度的加标检测, 平行 6 次测定, 铅加标回收率在 90.0%~104.0% 之间, 相对标准偏差为 5.5%~6.9%, 镉加标回收率在 92.5%~110.0% 之间, 相对标准偏差为 4.1%~5.8%, 见表 3。同时用本方法对土壤标准物质 GBW 07423(GSS-9) 和 GBW 07429(GSS-15) 进行检测, 测定值均在标样的不确定度范围内, 见表 4。

表 3 回收率和精密度测定结果(n=6) Table 3 Results of recovery rate and accuracy					
元素 Element	本底 (mg / kg) Background	加标量 (mg / kg) Adding standard	加标样品测定结果 (mg / kg) Measurement result of standard addition sample	回收率 (%) Recovery	相对标准偏差 (%) Relative standard deviation
铅 Lead	25.7	5.0	30.2	90.0	5.5
		10.0	34.9	92.0	6.2
		20.0	46.6	104.0	6.9
镉 Cadmium	0.11	0.040	0.147	92.5	4.3
		0.20	0.330	110.0	4.1

表 4 土壤国家标准物质的测定结果 Table 4 Results of soil certificate reference materials				
元素 Element	GSS-9 (mg / kg)	本法测定值 (mg / kg) Method detection concentration	GSS-15 (mg / kg)	本法测定值 (mg / kg) Method detection concentration
铅(Lead)	25 ± 3	22.6	38 ± 2	36.2
镉(Cadmium)	0.10 ± 0.02	0.089	0.21 ± 0.02	0.193

2.3 样品检测结果

采集 5 个乡镇的土壤样品 20 份, 每 4 个样品做一个平行样, 检测结果铅在 21.8~41.2 mg/kg, 中位值为 29.5 和 30.1 mg/kg, 镉在 0.022~0.270 mg/kg, 中位值均为 0.110 mg/kg。

3 讨论

土壤环境质量标准^[6]中一级标准值要求铅 ≤ 35 mg/kg, 镉 ≤ 0.20 mg/kg, 本方法铅的线性范围为 5.0~40.0 μg/L, 镉的线

性范围为 0.20~2.00 $\mu\text{g/L}$, 按本方法检测, 经计算测定铅、镉的最小取样量为 0.018 g 和 0.025 g, 为了能检测到 1/2 的限量, 取样量大于 0.05 g 完全满足标准的要求, 故本方法选择取样量为 0.05~0.10 g。减少取样量有利于样品消解, 但也可能存在减少取样量而使样品的代表性难以保证的风险。由于前期样品经过研磨、过筛等处理, 样品的均匀性较好, 随机取 6 个样品平行测定 6 次, 相对标准偏差均小于 7%。认为按每批样品取 10%~20% 做平行测定^[7], 对处于临界状态的结果, 进行再次测量, 相对标准偏差小于 7%, 与文献^[8]报道的批间相对标准偏差均小于 8% 基本吻合, 认为能够保证检测质量, 保证取样的代表性。

根据国家检测标准, 消解液采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 系列, 此方法操作方便, 设备简单, 价格便宜, 但缺点是消解时间冗长, 酸用量大, 酸中杂质易引起污染, 由于是敞开式消解, 也易造成交叉污染, 空白值高, 酸气对检测人员和环境也有很大的危害。微波消解技术是样品在密闭容器中通过微波加热使样品在较高压力、较高温度、强酸和氧化剂作用下高效快速消解, 它溶样时间短, 试剂用量少, 空白值低, 可基本避免样品污染和元素损失, 保证测定结果的准确可靠, 是目前最理想并且是成熟的样品消解方法^[9]。为了避免使用 HClO_4 的危险性, 本方法采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 系列, 消解程序见表 1, 消解完全的土壤样品应呈无色或淡黄色(含铁较高的土壤), 没有明显沉淀物存在。本研究实验了标准方法^[2]和本方法, 按标准方法消解一个样品至少需时 2 h, 同时消解过程使用高氯酸, 赶酸过程很危险, 容易引起爆炸, 而采用本法消解只需 10 min, 且赶酸方便。

使用平台石墨管, 提高升温速率对消除基体干扰有好处, 同时可以提高检测的精度, 因此本研究选择热解涂层平台石墨管。测定时, 和标准方法^[2]一样加入磷酸二氢铵作为基体改进剂, 同时采用氘灯扣背景, 取得了较好的检测效果。铅的吸收峰形好、对称, 采用峰高或峰面积计算, 标准曲线的 r 值都很好, 但采用峰高计算, 灵敏度更高; 镉的吸收峰形稍有拖尾, 采用峰面积计算比峰高计算标准曲线的 r 值更好, 因此铅采用峰高计算, 镉采用峰面积计算。

干燥温度太高, 易造成样品暴沸而使样品损失, 温度过低则使样品干燥不完全。本研究分别实验了铅、镉干燥条件, 经实验, 分步斜坡升温, 效果较好。

灰化的原则是尽可能除去各种干扰, 又不损失待测元素。使用基体改进剂, 可以提高灰化温度, 从而降低原子化时的背景。检测铅时, 使用 80 g/L 磷酸二氢铵溶液作为基体改进剂, 同时采用平台石墨管, 使灰化温度提高到 850 $^{\circ}\text{C}$, 通过实验原子化温度在 2 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 铅灵敏度较高、峰形好, 因此选择 2 100 $^{\circ}\text{C}$ 。检测镉时, 同样也使用 80 g/L 磷酸二氢铵溶液作为基体改进剂, 采用平台石墨管, 使灰化温度提高到 900 $^{\circ}\text{C}$, 通过实验原子化温度在 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 镉灵敏度较高、峰形较好, 因此选择 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 。

由于样品前处理时需要使用氢化氟, 而氢化氟具有很强的

腐蚀性, 实验操作时应戴防护眼镜、防护口罩和一次性手套。取样时聚四氟乙烯罐必须是干燥的, 样品尽量放在罐子底部, 充分湿润, 否则消解时易损坏罐子, 严重时引起爆炸。应测定土壤的水分含量, 测定结果需扣除样品中的水分含量, 土壤水分含量测定方法为称取通过 100 目筛的风干土样 5~10 g(准确至 0.01 g), 置于称量瓶中, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 4~6 h, 烘至恒重, 用百分数表示风干土样水分含量, 详见标准^[1-2]。

石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅、镉, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 系列微波消解的前处理方法, 可极大缩短样品消解时间, 降低实验成本和劳动强度, 提高分析测试速度。由于试剂用量少又处于密闭系统, 空白值大大降低, 样品损失和样品污染基本消除。微波的穿透力强, 加热均匀, 使样品分解完全, 测铅采用磷酸二氢铵做为基体改进剂, 测镉不加基体改进剂, 使用平台石墨管, 采用氘灯扣背景, 通过选择最佳测定条件, 可提高方法的灵敏度、精密度和准确性。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家环境保护局. GB/T 17140—1997 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [2] 中华人民共和国国家环境保护局. GB/T 17141—1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [3] VÄISÄNEN A, SUONTAMO R, SILVONEN J, et al. Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 373(1/2): 93-97.
- [4] US EPA. Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils[EB/OL]. (2007-03-05) [2012-02-17]. <http://www.xenco.com/content/pdf/tech/SW846/SW846-3000series/SW846-3051a.pdf>.
- [5] ASTM.C1387-2008 Standard Guide for the Determination of Technetium-99 in Soil[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2008.
- [6] 中华人民共和国国家环境保护局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [8] 张泓, 吕维君, 茅建人, 等. 微波消解——原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法测定土壤中的铜、锌、铅、镉、铬、汞、砷、钒[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(7): 830-831.
- [9] 高芹, 邵劲松, 余云飞. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中铅、镉、铬、铜[J]. 农业环境与发展, 2006, 23(3): 99-101.

(收稿日期: 2012-02-17)

(英文编审: 薛寿征; 编辑: 张晶; 校对: 葛宏妍)