

动态三磁场塞曼效应背景校正石墨炉原子吸收法测定土壤中镉

王书舟, 姚秀娟

摘要: [目的] 建立动态三磁场塞曼效应背景校正石墨炉原子吸收法测定土壤中镉含量的分析方法。[方法] 土壤样品经风干除杂, 研磨过筛, 微波消解后, 以磷酸氢二铵为基体改进剂, 优化塞曼分裂条件, 动态三磁场背景校正模式进行测定。[结果] 以 $2.0 \mu\text{g/L}$ 为浓度分界点, 仪器自动给出各个浓度在二磁场和三磁场模式下的光密度值, 其中 $0.0 \sim 2.0 \mu\text{g/L}$ 浓度范围采用二磁场背景校正模式, 标准曲线方程为 $\hat{y} = 3.98 \times 10^{-2}x + 5.05 \times 10^{-3}$, $r = 0.9968$, 特征浓度 $0.11 (\mu\text{g/L})/1\%$; 在 $2.0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 浓度范围采用三磁场背景校正模式, 标准曲线方程为 $\hat{y} = (-9.7 \times 10^{-5} + 1.42 \times 10^{-2}x)/(1 + 2.36 \times 10^{-2}x)$, $r = 0.9981$, 特征浓度 $0.31 (\mu\text{g/L})/1\%$, 回收率在 $90.0\% \sim 103.0\%$ 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 $3.2\% \sim 4.2\%$ 之间。[结论] 本方法操作简便, 准确度、精密度高, 扩展了镉测定的线性范围, 满足浓度不一的土壤中镉的测定, 适用于环境调查土壤中镉含量测定。

关键词: 动态三磁场; 塞曼背景校正; 石墨炉原子吸收法; 微波消解; 土壤; 镉

Determination of Cadmium in Soil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Dynamic Tri-magnetic Field Zeeman Effect Background Correction WANG Shu-zhou, YAO Xiu-juan (Physical and Chemical Laboratory, Anyang Center for Disease Control and Prevention, Anyang, Henan 455000, China). Address correspondence to WANG Shu-zhou, E-mail: wsz29@126.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method for determining cadmium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) with dynamic tri-magnetic field Zeeman effect background correction. [Methods] Air-dried, ground, and sieved soil samples were assisted with microwave digestion using diammonium hydrogen phosphate as matrix modifier. Under optimized conditions of Zeeman splitting, cadmium concentration was measured in dynamic tri-magnetic field background correction mode. [Results] Using $2.0 \mu\text{g/L}$ as cut-off point, GFAAS instrument displayed absorbance values at each concentration in bi-magnetic field and tri-magnetic field modes. When the concentrations ranged from $0.0 \mu\text{g/L}$ to $2.0 \mu\text{g/L}$, the bi-magnetic field background correction mode was used with the correlation equation of $\hat{y} = 3.98 \times 10^{-2}x + 5.05 \times 10^{-3}$, $r = 0.9968$, and the characteristic concentration was $0.11 (\mu\text{g/L})/1\%$. When the concentrations ranged from $2.0 \mu\text{g/L}$ to $50.0 \mu\text{g/L}$, the tri-magnetic field background correction mode was used with the correlation equation of $\hat{y} = (-9.7 \times 10^{-5} + 1.42 \times 10^{-2}x)/(1 + 2.36 \times 10^{-2}x)$, $r = 0.9981$, and the characteristic concentration was $0.31 (\mu\text{g/L})/1\%$. The recovery of standard addition was within $90.0\% \sim 103.0\%$, and the relative standard deviation (RSD) was within $3.2\% \sim 4.2\%$. [Conclusion] This simple, accurate, and precise method can effectively extend the linear range of cadmium concentration detected; therefore, it is suitable for the determination of cadmium in soil.

Key Words: dynamic tri-magnetic field; Zeeman effect background correction; graphite furnace atomic absorption spectrometry; microwave digestion; soil; cadmium

镉是土壤中主要的重金属污染物之一, 它不仅会抑制植物的正常生长, 造成农作物产量、质量下降, 而且可残留于植物中通过食物链富集于人体^[1-3]。因此, 建立准确测定土壤中镉的检测方法, 对于环境治理和保护人群健康有重要意义。目前土壤中镉的测定

方法主要有萃取-火焰原子吸收光谱法^[4]、悬浮剂进样-石墨炉原子吸收光谱法^[5]及酸消解石墨炉原子吸收光谱法^[6]。萃取-火焰原子吸收光谱法对低浓度样品萃取富集后灵敏度并不理想; 悬浮剂进样方法受制于悬浮剂的稳定性, 故土壤中镉测定以酸消解石墨炉原子吸收光谱法(二磁场塞曼扣背景或氘灯扣背景)应用最为广泛, 但该方法标准曲线线性范围窄, 测定高含量样品易出现塞曼翻转, 样品需要稀释测定, 费时且易产生误差。而动态三磁场塞曼背景校正技术线

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.15671

[作者简介] 王书舟(1983—), 男, 学士, 主管技师; 研究方向: 卫生理化检验工作; E-mail: wsz29@126.com

[作者单位] 安阳市疾病预防控制中心理化检验科, 河南 安阳 455000

性范围比二磁场模式扩展一个数量级,且能避免测定高含量样品时出现的塞曼翻转现象^[7-8],应用此方法测定血铅、尿铅已有报道^[9-10]。本文系统优化最佳实验条件,建立了动态三磁场塞曼背景校正石墨炉原子吸收法测定土壤中镉的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ZEE nit700原子吸收光谱仪配MPE60自动进样器、平台石墨管、镉空心阴极灯(耶拿公司,德国);MARS微波消解仪(CEM公司,美国);VB24石墨赶酸仪(莱伯泰科,中国);万分之一电子天平(赛多利斯,德国);硝酸、盐酸、氢氟酸均为优级纯(中国医药集团上海化学试剂公司,中国);超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm);镉标准溶液(1000 μg/mL),土壤标准物质GBW(E)070008和GBW(E)070011(国家标准物质研究中心);磷酸二氢铵(10 g/L),磷酸氢二铵(10 g/L),硝酸镁(10 g/L)和硝酸钡(2 g/L)均为优级纯(天津科密欧化学试剂有限公司,中国),使用前配制至所需浓度。所用器皿均采用硝酸(体积比1:9)浸泡过夜,临用前洗净。

1.2 样品来源

土壤样品依据河南省疾病预防控制中心《河南省农村环境卫生检测项目工作方案》的要求,随机选取安阳市下属内黄县和安阳县作为监测点,每县随机选择20个行政村,每个村庄采集1份混合样本。

1.3 样品前处理

样品经风干后去除碎石、砂砾及植物残体,过10目尼龙筛,再用玛瑙研钵磨过后,过100目尼龙筛,准确称取0.3 g(精确到0.1 mg)左右样品,放于聚四氟乙烯消解罐中,同时做试剂空白。向各消解罐中加入2.0 mL盐酸,6.0 mL硝酸,2.0 mL氢氟酸^[11],盖好内盖,于MARS微波消解仪中按功率800 W,爬升时间5 min,温度在120℃、150℃和190℃,保留时间分别为3 min、5 min和30 min的程序消解样品。在消解仪内冷却至室温,打开罐盖,直接放置在赶酸仪上160℃赶酸,赶酸结束,冷却后用高纯水定容于25 mL比色管。混匀待测。

1.4 仪器工作条件

镉测定波长228.8 nm,灯电流3.0 mA;光谱通带0.8 nm,背景校正为塞曼动态三磁场;最大磁场0.80 T,中间磁场0.55 T,基体改进剂磷酸氢二铵4 μL,进样量

为20 μL,保护气为高纯氩气,石墨炉升温程序及通气控制见表1。

表1 测定土壤中镉的石墨炉升温程序

步骤	温度(℃)	升温(℃/s)	保持时间(s)	氩气
干燥	75	4	10	最大
干燥	90	4	15	最大
干燥	110	4	25	最大
灰化	700	250	25	最大
原子化	1500	1500	5	停止
除残	2300	500	6	最大

1.5 镉标准曲线的绘制

使用MPE60自动进样器自动稀释镉标准系列。镉标准贮备溶液(1000 μg/mL)用体积分数1%的硝酸逐级稀释至2.0 μg/L和50.0 μg/L,作为母液备用,设定标准溶液浓度系列为0.0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg/L。其中0.0~2.0 μg/L标准系列用浓度为2.0 μg/L母液稀释,5.0~50.0 μg/L标准系列用浓度为50.0 μg/L的母液稀释,稀释液均为体积分数1%硝酸,按1.4条件测定各个标准系列浓度的二磁场和三磁场光密度值,手动选择2.0 μg/L浓度点作为分界点,0.0~2.0 μg/L标准系列使用二磁场模式光密度值拟合标准曲线,2.0~50.0 μg/L标准系列使用三磁场模式光密度值拟合标准曲线。

1.6 样品测定

将处理好的样品溶液,倒入样品杯中按测定标准曲线的操作条件进行样品测定。

1.7 结果计算

根据测定的光密度值,绘制标准曲线,由标准曲线方程得到镉的浓度值,计算公式为: $X = (C - C') \times V / (m \times 1000)$,式中, X :土壤中镉的含量,mg/kg; C :由标准曲线方程计算的样品中镉浓度,μg/L; C' :样品空白中镉浓度,μg/L; V :样品定容体积,mL; m :样品称样量,g。

2 结果

2.1 基体改进剂的选择

实验比较4种基体改进剂[磷酸二氢铵(10 g/L)^[5],磷酸氢二铵(10 g/L)^[6],硝酸镁(10 g/L)^[12]和硝酸钡(2 g/L)^[12]]以及不加基体改进剂时对镉(20.3 μg/L)测定的影响。表2表明,磷酸氢二铵作为基体改进剂,能明显降低背景吸收提高光密度值的测定。因此,本实验选择磷酸氢二铵作为基体改进剂。

表2 不同基体改进剂对光密度的影响($n=6$)

基体改进剂	二磁场	三磁场	背景吸收
不加基体改进剂	0.3307	0.2063	0.7056
10g/L 磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	0.3766	0.2208	0.3378
10g/L 磷酸氢二铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	0.3988	0.2314	0.3067
10g/L 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$]	0.3454	0.2134	0.4097
2g/L 硝酸钯 [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$]	0.3807	0.2204	0.3158

2.2 升温程序优化

2.2.1 灰化温度和原子化温度的选择 使用仪器自动温度优化软件,选择最佳灰化温度和原子化温度。第一步固定原子化阶段条件,设定灰化温度范围为300~900℃,间隔100℃,取待测土壤消化液进行优化测定,绘制灰化温度优化曲线,可知最佳灰化温度为600℃(见图1A);第二步,固定灰化温度600℃,设定原子化温度范围为1100~1800℃,间隔100℃,仪器自动绘制原子化温度优化曲线,可知最佳原子化温度为1500℃(见图1B)。

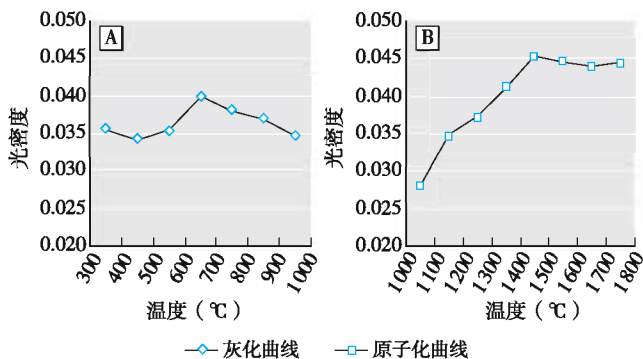


图1 土壤样品灰化及原子化温度优化曲线

2.2.2 灰化时间的选择 本法在2.2.1优化后的灰化和原子化温度条件下观察15、20、25、30s的灰化时间对光密度值的影响,试验确定最佳灰化时间为25s。

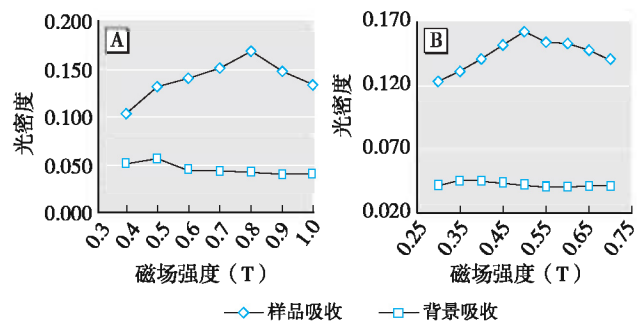
2.3 塞曼背景磁场强度优化

在二磁场模式下,通过磁场自动优化程序,设置最大磁场强度范围为0.4~1.0T,间隔0.1T,绘制优化曲线(见图2A),可知最佳最大磁场强度为0.80T。在三磁场模式下,固定最大磁场为0.8T,中间磁场优化范围设置为0.30~0.70T,间隔为0.05T,仪器自动绘制优化曲线(见图2B),实验确定最佳中间磁场强度为0.55T。

2.4 方法评价

2.4.1 方法的线性范围和检出限 图3可知,二磁场模式下0.0~2.0μg/L曲线线性良好,2.0μg/L以上宜选用三磁场模式,所以动态三磁场模式,选2.0μg/L为二

磁场和三磁场的浓度分界点,其中0.0~2.0μg/L浓度范围采用二磁场背景校正模式,标准曲线方程为 $\hat{y}=3.98 \times 10^{-2}x+5.05 \times 10^{-3}$, $r=0.9968$,特征浓度0.11(μg/L)/1%y;在2.0~50.0μg/L浓度范围采用三磁场背景校正模式,标准曲线方程为 $\hat{y}=(-9.7 \times 10^{-5}+1.42 \times 10^{-2}x)/(1+2.36 \times 10^{-2}x)$, $r=0.9981$,特征浓度0.31(μg/L)/1%y。



[注]A: 最大磁场优化曲线; B: 中间磁场优化曲线。

图2 磁场优化曲线

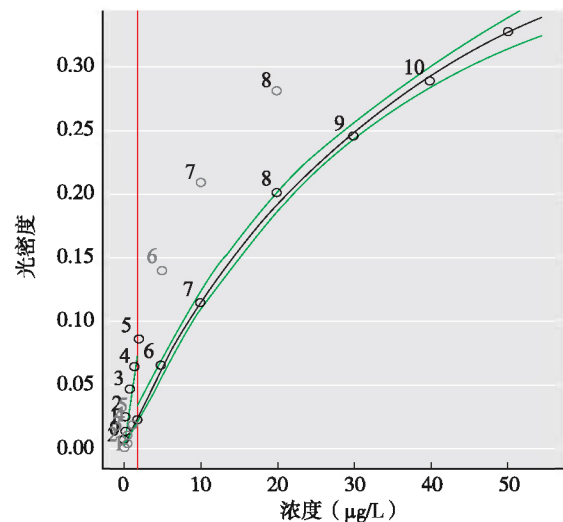


图3 动态三磁场模式下镉标准工作曲线

取样品空白溶液,进行检出限测定,对空白样品连续测定20次,计算空白值的标准偏差(s)= 2.65×10^{-5} ,检出限按公式 $L=Ks/b$ ($K=3$)计算,式中: L 为检出限,μg/L; K 是根据一定置信度确定的系数,一般取3~5; s 为 n 次空白值的标准偏差; b 为标准曲线回归方程中的斜率,响应值/μg。土壤镉的最低检出浓度为0.020μg/L,以0.3g取样量,定容到25mL计算,检出限为0.0017mg/kg。

2.4.2 方法的精密度和准确度 取含量为1.02mg/kg土壤样品,加入低、中、高三个浓度的镉标准溶液(平行测定6份),按样品处理和测定方法进行测定,分别计算相对标准偏差(RSD)和回收率。 $RSD=s/\bar{x}$,式

中, $\bar{x}$ 为测定结果的平均值。表3可见, RSD 为3.2%~4.2%, 回收率在90.0%~103.0%, 符合分析要求。表4可见, 同时按样品处理和测定方法对土壤标准物质GBW(E)070008和GBW(E)070011进行土壤镉含量测定, 测定值均符合要求。

表3 精密度和回收率实验($n=6$)

本底值(mg/kg)	加入值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	平均回收率(%)	RSD (%)
1.02	0.1	1.11	90.0	3.2
	1.0	2.05	103.0	3.8
	3.0	4.04	100.7	4.2

表4 土壤标准物质测定结果

编号	测定值(mg/kg)	标准值(mg/kg)
GBW(E)070008	0.45	0.49 ± 0.06
GBW(E)070011	2.46	2.35 ± 0.42

2.5 方法应用

对安阳市内黄县和安阳县两地农村土壤进行镉含量测定, 按GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[13]进行了两县土壤镉含量分级比较, $\chi^2=7.173$, $P<0.05$, 差异有统计学意义。表5。

表5 两县土壤镉含量分级情况比较(%, n)

县区	样本量	一级 (≤ 0.2 mg/kg)	二级 ($0.2 \sim 1.0$ mg/kg)	三级 (>1.0 mg/kg)
内黄县	20	25(5)	60(12)	15(3)
安阳县	20	15(3)	40(8)	45(9)
χ^2			7.173	
P			<0.05	

3 讨论

本实验前处理参考文献方法^[8, 14-15], 根据本地土壤特点, 使用了HCl+HNO₃+HF体系微波消解, 消解过程不使用高氯酸, 避免了使用高氯酸的危险性, 有利于维护实验室环境, 消解完成后样品澄清, 没有明显沉淀, 对本方法进行精密度和准确度测试, 结果满意, 可以认为使用HCl+HNO₃+HF体系微波消解进行前处理对测定土壤镉含量是安全可靠的。

合适的基体改进剂能够提高灰化温度, 消除或减少样品复杂的背景干扰, 提高测定的稳定性和灵敏度, 是改善测定分析方法的有效手段之一, 本方法通过参考文献优选了4种基体改进剂并进行了样品测试对比^[5-6, 12], 发现10 g/L磷酸氢二铵较其他基体改进剂背景吸收降低显著, 测定灵敏度更高。

土壤样品中共存组分会对测定结果带来干扰, 合

适的灰化温度可以有效去除共存基体, 提高测定灵敏度和准确度, 合适的原子化温度, 有利于保证原子化阶段效率, 延长石墨管寿命^[11]。本法采用仪器升温程序软件, 可以更精确方便选择到最佳灰化温度和原子化温度。灰化时间也是灰化阶段重要参数, 较短的灰化时间不利于基体去除, 较长灰化时间有可能对待测物带来损失^[11], 实验观察了不同灰化时间对光密度值的影响, 发现25 s的灰化时间可最大限度去除干扰不引起待测物损失。

传统的塞曼效应背景校正技术采用二磁场模式(最大磁场和零磁场), 磁场强度固定不变, 其动态范围较窄, 不易直接测定高浓度范围的样品, 动态三磁场背景校正技术, 是在零磁场和最大磁场之间找到合适的某一中间磁场, 三种情况下对吸收信号进行采集计算, 使线性范围得以扩展, 比传统的塞曼和氘灯校正技术拓宽10倍^[7]。

但不同元素最大磁场及中间磁场并不同, 过高的最大磁场, 有可能造成谱线的进一步分裂, 引起灵敏度下降^[8], 如分析铜时, 推荐磁感应强度为1 T; 而分析银时, 推荐磁感应强度为0.8 T; 对于中间磁场, 可通过调节合适的中间磁场强度(介于0.0和1.0 T之间), 优化塞曼分裂条件, 进一步消除固定磁场强度下, 存在的一些无法扣除的光谱干扰, 从而得到最佳灵敏度^[10], 所以不同的元素应通过试验对磁场强度进行优化, 选择得最佳灵敏度。

从两县土壤中镉含量分级情况来看, 内黄县适合农业种植的一级和二级土壤占比为85%, 高于安阳县(55%), 差异有统计学意义。这可能与两县农业和工业发展侧重点不同有关系。样品结果也表明, 不同区域土壤样品中镉的含量差异很大, 而常规方法无法同时测定浓度差异大的样品。

综上, 本法优化了灰化和原子化温度, 以及塞曼背景校正的最高磁场和中间磁场的强度, 精准得出最佳测定条件, 操作方便, 所建立的动态三磁场塞曼背景校正测定土壤中镉的方法, 较常规方法的线性范围扩展一个数量级, 低浓度样品采用二磁场模式灵敏度高, 高浓度样品采用三磁场曲线, 可不必稀释直接测定, 避免了稀释过程基体改变带来的误差, 同时也避免了高浓度样品在二磁场模式下出现的塞曼反转, 准确度和精密度较高, 较好地解决了大批量测定土壤镉含量的问题。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1] 曾咏梅, 毛昆明, 李永梅. 土壤中镉污染的危害及其防治对策[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(3): 360-365.
- [2] 崔岩山, 陈晓晨. 土壤中镉的生物可给性及其对人体的健康风险评估[J]. 环境科学, 2010, 31(2): 403-408.
- [3] 刘仙娜, 冷家峰, 邓保军. 石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中的镉[J]. 化学分析计量, 2002, 11(5): 26-27.
- [4] 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17140—1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [5] 孙汉文, 温晓华, 梁淑轩. 悬浮体进样-基体改进效应石墨炉原子吸收光谱法直接测定土壤中的铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 950-954.
- [6] 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [7] 赵泰, 何细华. 原子吸收光谱中的三磁场塞曼背景校正技术[J]. 理化检验—化学分册, 2002, 38(8): 433-434.
- [8] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 306-322.
- [9] 林木宁, 李碧静, 许小玲. 动态三磁场塞曼背景校正石墨炉原子吸收法测定血中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(7): 1709-1711.
- [10] 陈进国, 曾垂焕, 柯宗枝, 等. 动态三磁场塞曼背景校正石墨炉原子吸收光谱法测定尿中铅的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(7): 1677-1679.
- [11] 官航, 杨杰, 周非, 等. 石墨炉测定土壤中镉的升温程序优化研究[J]. 油气田环境保护, 2014, 24(6): 44-46.
- [12] 王畅, 游进. 以硝酸钼为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定水和空气中痕量镉[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(3): 355-356.
- [13] 土壤环境质量标准: GB 15618—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [14] 刘彦杰, 郭永明. 探讨四酸微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中镉的方法[J]. 临床医药文献杂志, 2015, 2(14): 2725, 2728.
- [15] 曹芳红, 陈晓霞, 丁锦春. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅和镉[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(8): 498-500.
- (收稿日期: 2015-11-26)
- (英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 葛宏妍)
- (上接第 894 页)
- 理工作探讨[J]. 中国安全生产科学技术, 2008, 4(2): 156-158.
- [3] 庄惠民, 单皓林, 吴琼, 等. 上海市杨浦区工业企业职业病危害项目申报资料分析[J]. 中国职业医学, 2005, 32(5): 50-52.
- [4] 边寰锋, 廖春华, 余新天, 等. 深圳市 625 家企业职业危害申报情况分析[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2014, 32(6): 431-432.
- [5] 曹峰, 马金辉, 刘晓, 等. 2012—2013 年湘潭市职业病危害项目申报情况分析[J]. 实用预防医学, 2015, 22(8): 987-989.
- [6] 黄海英, 黄文光, 林树定. 2011—2012 年深圳市坪山新区职业病危害项目申报情况[J]. 职业与健康, 2014, 30(2): 175-177.
- [7] 刘新霞, 黄国贤, 刘移民, 等. 1392 家职业危害企业行业分布及职业卫生管理现状调查[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2014, 32(2): 126-127.
- [8] 陈刚. 我国部分地区职业卫生现状调研分析[J]. 中国安全生产科学技术, 2014, 10(3): 150-154.
- [9] 张敏, 李涛, 周安寿, 等. 我国职业病防治工作进展与控制对策[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2008, 26(8): 509-513.
- [10] 金蕾, 王龙义, 王川健. 2006—2013 年海南省职业病发病情况分析[J]. 中国职业医学, 2015, 42(1): 113-114, 117.
- (收稿日期: 2016-02-04)
- (英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 汪源)