

自动消解-石墨炉原子吸收法测定土壤中铅含量

曹静, 汪浩, 袁金华

摘要:

[目的] 通过优化试验条件, 建立自动消解-石墨炉原子吸收法测定土壤中的铅含量。

[方法] 比较王水(盐酸:硝酸=3:1)、王水+氢氟酸、混酸(硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸)3种消解体系对土壤标准物质的消解效果, 考察不同石墨炉基体改进剂、灰化温度、积分规则对铅含量测定的影响, 从而选择最佳的试验条件。计算自动消解-石墨炉原子吸收法在优化条件下的检出限, 并通过测定4种土壤标准物质评估方法的适用性。

[结果] 王水+氢氟酸体系的消解效果最佳, 耗时短、结果稳定; 磷酸二氢铵(20 g/L)是有效的基体改进剂, 能降低基体干扰, 改善峰形; 灰化温度为800℃时, 背景干扰明显下降, 原子吸收增强; 峰高积分比峰面积积分所得的铅含量更接近标准值, 且数据更稳定。在优化的工作条件下, 该方法的检出限为0.080 mg/kg, 线性范围为5.0~50.0 μg/L。对4种土壤标准物质的测定结果全部在标准值范围内。

[结论] 自动消解-石墨炉原子吸收法采用王水+氢氟酸作为消解体系, 选择磷酸二氢铵作为基体改进剂, 灰化温度设定为800℃, 以峰高积分规则计算土壤铅含量, 在此优化条件下, 消化时间短、重现性好, 适合不同土壤样品铅含量的检测。

关键词: 自动消解; 王水-氢氟酸; 石墨炉原子吸收法; 土壤; 铅

引用: 曹静, 汪浩, 袁金华. 自动消解-石墨炉原子吸收法测定土壤中铅含量[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(8): 726-728, 733. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.17315

Determination of lead concentration in soil using automatic digestion and graphite furnace atomic absorption spectrometry CAO Jing, WANG Hao, YUAN Jin-hua (Nanjing Municipal Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210003, China). Address correspondence to YUAN Jin-hua, E-mail: njcdckitty@163.com · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract:

[Objective] To establish a method for determination of lead concentration in soil using automatic digestion by graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS) after optimizing experimental conditions.

[Methods] The digestion effects on soil standard substance were compared among three kinds of digestive systems including aqua regia (hydrochloric acid:nitric acid=3:1), aqua regia+hydrofluoric acid, and mixed acid (nitric acid+hydrochloric acid+hydrofluoric acid+perchloric acid). The influences of different graphite furnace matrix modifiers, ashing temperature, and integral rules on the determination of lead were investigated, and the optimal test conditions were selected. The limit of detection of automatic digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry was measured, and the applicability of the method was evaluated through determining four kinds of soil standard substances.

[Results] The assay proved to be time-saving and stable using aqua regia+hydrofluoric acid as digestive system. Ammonium dihydrogen phosphate (20 g/L) was an effective matrix modifier to reduce matrix interference and improve peak shape. The background interference was decreased and atomic absorption was enhanced obviously when ashing temperature was 800℃. The lead content obtained by peak height integral was more stable and accurate than that by peak area integral. Under the optimized conditions, the linear range was 5.0-50.0 μg/L, and the limit of detection was 0.080 mg/kg. By applying the method, the determination results of four different soil standard materials were all within standard uncertainty range.

[Conclusion] Automatic digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry is developed for the determination of lead in soil, in which aqua regia+hydrofluoric acid is used as digestive system, ammonium dihydrogen phosphate is chosen as matrix

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[作者简介] 曹静(1987—), 女, 硕士, 主管技师; 研究方向: 卫生理化检测; E-mail: 609133301@qq.com

[通信作者] 袁金华, E-mail: njcdckitty@163.com

[作者单位] 南京市疾病预防控制中心, 江苏 南京 210003

modifier, ashing temperature is set at 800℃, and peak height integral is selected as calculation rule. The method is proved to be time saving, reproducible, and suitable for lead detection in massive soil samples.

Keywords: automatic digestion; aqua regia-hydrofluoric acid; graphite furnace atomic absorption spectrometry; soil; lead

Citation: CAO Jing, WANG Hao, YUAN Jin-hua. Determination of lead concentration in soil using automatic digestion and graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(8): 726-728, 733. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.17315

近年来,土壤污染越来越严重,其中重金属污染问题最严重。土壤被重金属污染后,重金属元素将通过食物链富集到人体,对人体健康造成危害。铅是我国《重金属污染综合防治“十二五”规划》中重点防治的重金属污染物,也是农产品卫生标准中最重要的限制元素之一,快速准确地检测土壤中重金属特别是铅的含量至关重要。目前检测土壤中铅含量的国家标准方法是石墨炉原子吸收分光光度法^[1]和原子荧光法^[2]。上述方法操作繁琐,试剂用量大,消解周期长,测定结果重现性差,无法满足当前检测质量控制的要求。国内有较多研究对土壤样品的前处理采用微波消解方法^[3-10],消解速度快,用酸量少,但是反应条件为高温高压,在操作上有一定的危险性,且单次处理样品数量相对较少,不适于进行批量土壤样品的监测。本研究采用全自动消解仪对土壤样品进行前处理,利用石墨炉原子吸收法测定消解液中的铅,优化消解体系以及石墨炉的基体改进剂、灰化温度和积分规则等条件,通过测定4种土壤标准物质以评估该优化方法的适用性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AA280Z原子吸收分光光度计(Varian,美国);铅空心阴极灯(Agilent,美国);ML-203电子天平(Mettler Toledo,瑞士);Milli-Q纯水器(Millipore,法国);ST 60全自动消解仪(北京普立泰科仪器有限公司,中国)。

土壤标准物质(GBW 07405、GBW 07406、GBW 07407、GBW 07408;地球物理地球化学勘查研究所,中国),1 000 mg/L铅标准溶液(CSB 04-1742—2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心,中国);优级纯硝酸(Sigma-Aldrich,美国);优级纯氢氟酸(南京化学试剂有限公司,中国);色谱纯磷酸氢二铵(CNW,德国);色谱纯磷酸二氢铵(CNW,德国);10 g/L硝酸钡(Merck,德国);98%硫酸钡(Sigma-Aldrich,美国);分析纯抗坏血酸(国药集团化学试剂有限公

司,中国);分析过程中用水均为去离子超纯水,电导率为18.2 MΩ·cm以上。

1.2 样品处理

准确称取经风干、研磨并过100目筛的土壤样品0.200 g,置于聚四氟乙烯消解管,将消解管置入全自动消解仪中。消解程序设置为:加浓盐酸6.0 mL→加浓硝酸2.0 mL→振荡3 min→加热至130℃→加热130℃,60 min→加氢氟酸4.0 mL→振荡3 min→加热130℃,100 min→加热至160℃→加热160℃,赶酸至剩余体积约1.0 mL→冷却→去离子水定容至50.0 mL,待测。试剂空白与样品用同样方法消解。

1.3 方法优化

采用王水(盐酸和硝酸体积比为3:1)、王水+氢氟酸、混酸(硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸)等三种消解体系对土壤标准物质(GBW 07405)进行消解,比较消解结果。分别采用磷酸二氢铵(20 g/L)、磷酸氢二铵(20 g/L)、硫酸钡(500 mg/L)+抗坏血酸(1 000 mg/L)、硝酸钡(500 mg/L)+抗坏血酸(1 000 mg/L)等不同基体改进剂对4份土壤标准物质中铅含量进行测定,比较测定结果,确定最佳的基体改进剂。并比较不同灰化温度、积分规则下铅含量的测定结果。

1.4 仪器工作条件

仪器测定参数:波长为283.3 nm;狭缝为0.5 nm;灯电流为5 mA;测量模式为峰高积分;采用塞曼(Zeeman)扣背景技术;样品体积为10 μL;基体改进剂体积为3 μL。石墨炉升温程序见表1。

表1 石墨炉升温程序

步骤	温度(℃)	升温时间(s)	保持时间(s)	载气流量(L/min)
干燥	85	5	—	0.3
	95	30	—	0.3
	120	5	—	0.3
	120	—	10	0.3
灰化	800	5	—	0.3
	800	—	6	0.3
	800	—	2	0.0
原子化	2 100	0.8	—	0.0
	2 100	—	2	0.0
净化	2 300	2	—	0.3

1.5 标准曲线的绘制

将铅标准储备液用体积分数为1%硝酸溶液逐级稀释到50.0 μg/L,以1%硝酸溶液作为稀释剂和空白,加入基体改进剂磷酸二氢铵(20 g/L),利用仪器的自动配制功能,配成质量浓度(以下简称浓度)为5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 μg/L的标准系列。在设定的仪器工作条件下,样品体积10.0 μL,基体改进剂3.0 μL,注入石墨管中,用峰高法测定各标准溶液的吸光度值,采用线性最小二乘法拟合,仪器分析软件以浓度对吸光度自动绘制标准曲线。

2 结果

2.1 方法优化结果

2.1.1 消解体系 实验表明,王水体系消解不完全,有明显残渣沉淀,回收率低;混酸体系需要重复消解过程,操作繁琐,重现性较差;王水+氢氟酸体系消解效果最佳,消解液基本澄清,无需重复消解,样品消解耗时短,测定结果稳定,回收率好。因此,本试验选择王水+氢氟酸体系对土壤样品进行消解。见表2。

表2 不同消解体系对土壤标准物质 GBW 07405 的消解结果 (n=6)

消解体系	铅测得值(μg/g)	回收率(%)	精密度(%)
王水	432	78.3	2.31
王水+氢氟酸	562	101.8	1.44
混酸	521	94.4	9.56

2.1.2 基体改进剂 与其他3种基体改进剂相比,磷酸二氢铵(20 g/L)的峰形良好,测定值与标准值基本一致,可作为最佳基体改进剂。

2.1.3 灰化温度 灰化温度在700~900℃时,吸光值差别不大;低于700℃时,背景吸收峰较强,干扰严重;800℃时,背景干扰明显下降,吸收增强;高于900℃时,背景吸收峰减小,吸收也相应降低。因此,本试验将灰化温度设定为800℃。

2.1.4 积分规则 在其他条件相同的情况下,峰高积分所得的铅含量比峰面积积分要高,更接近标准值,且峰高积分的数据更稳定,重现性更好。因此,本试验以峰高积分计算土壤中的铅含量为最佳积分规则。

2.2 标准曲线与检出限

在优化的仪器工作条件下,按试验方法分别测定铅的标准溶液系列。结果表明,铅浓度在5.0~50.0 μg/L范围内,该方法线性关系良好,相关系数 $r=0.9994$,回归方程为 $A=0.00326 \times C+0.00357$;同时,测定试样

空白11次,按3倍标准偏差计算,得铅的最低检出量为0.32 μg/L,按取样量0.2 g,消解定容至50.0 mL计,得方法检出限为0.080 mg/kg。

2.3 精密度与准确度

在选定条件下,对同一份土壤样品进行高、中、低3个浓度的加标回收实验,每个浓度水平各进行6次重复测定,计算其相对标准偏差和回收率,结果见表3。结果表明:该方法的回收率为92.4%~106.2%,精密度为2.46%~4.66%,精密度与准确度均较为理想。

表3 优化方法的铅加标回收率和精密度试验结果(n=6)

本底值(μg/g)	加标值(μg/g)	平均测定值(μg/g)	回收率(%)	精密度(%)
16.1	5	20.8	92.4~106.2	4.66
16.1	10	25.9	95.4~102.3	2.90
16.1	20	36.9	98.3~105.5	2.46

2.4 方法的应用

在选定条件下,对4份土壤标准物质进行测定,各样品平行测定6次,计算均值和相对标准偏差。由表4可知,测定结果的准确度高,标准偏差小(精密度为1.41%~3.68%),平均测定值全部在标准值范围内。4份土壤标准物质分别为湖南黄土壤、广东黄色红壤、广东砖红壤和山西黄土壤,说明此方法适用于测定不同类型的土壤,具有较好的普适性。

表4 优化方法测定不同土壤标准物质的铅含量(n=6)

土壤标准物质	标准值范围(μg/g)	测定值(μg/g)	精密度(%)
GBW 07405	523~581	552~574	1.44
GBW 07406	301~327	309~315	1.41
GBW 07407	11~17	12~13	3.68
GBW 07408	19~23	21~23	3.16

3 讨论

本研究建立了自动消解+石墨炉原子吸收法测定土壤中铅的方法,考察分析了不同消解体系的消解效果,最终选择王水+氢氟酸体系对土壤样品进行消解。土壤中含大量矿物质,成分比较复杂,基体干扰严重,加入有效的基体改进剂可提高灰化温度,降低背景吸收,改善峰形,降低基体干扰。灰化是为了减少或消除原子化时基体组分对被测元素可能带来的干扰。选择合适的灰化温度,关系到测定结果的准确性。因此,本研究对石墨炉的基体改进剂、灰化温度和积分规则等条件进行了优化,确定了最佳的分析条件。优化后的自动消解-石墨炉原子吸收法操作简便安全,试剂消耗少,消解时间短,重现性好,适合大批量不同类型

(下转第733页)

- of normal development? [J]. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*, 2013, 304(2): L83-L85.
- [18] Raman M, Chen W, Cobb MH. Differential regulation and properties of MAPKs [J]. *Oncogene*, 2007, 26(22): 3100-3112.
- [19] 唐姣. MAPK 信号通路与肺纤维化研究进展[J]. *现代医药卫生*, 2016, 32(12): 1841-1844.
- [20] 刘振宁, 刘伟, 郭峰, 等. MAPK 通路蛋白在百草枯中毒致急性肺损伤大鼠肺组织中的表达及意义[J]. *广东医学*, 2015, 36(12): 1834-1837.
- [21] Huang M, Wang YP, Zhu LQ, et al. MAPK pathway mediates epithelial-mesenchymal transition induced by paraquat in alveolar epithelial cells [J]. *Environ Toxicol*, 2016, 31(11): 1407-1414.
- [22] Pei YH, Cai XM, Chen J, et al. The role of p38 MAPK in acute paraquat-induced lung injury in rats [J]. *Inhal Toxicol*, 2014, 26(14): 880-884.
- [23] Morales MG, Vazquez Y, Acuña MJ, et al. Angiotensin II-induced pro-fibrotic effects require p38MAPK activity and transforming growth factor beta 1 expression in skeletal muscle cells [J]. *Int J Biochem Cell Biol*, 2012, 44(11): 1993-2002.
- [24] 肖颖, 杨涛涛, 周卫民, 等. TGF- β /Smad 与 Wnt/ β -catenin 在博来霉素致大鼠肺纤维化中的表达及相互作用[J]. *中国比较医学杂志*, 2014, 24(2): 63-69.
- [25] Lam AP, Flozak AS, Russell S, et al. Nuclear β -catenin is increased in systemic sclerosis pulmonary fibrosis and promotes lung fibroblast migration and proliferation [J]. *Am J Respir Cell Mol Biol*, 2011, 45(5): 915-922.
- [26] Zhu Y, Tan J, Xie H, et al. HIF-1 α regulates EMT via the Snail and β -catenin pathways in paraquat poisoning-induced early pulmonary fibrosis [J]. *J Cell Mol Med*, 2016, 20(4): 688-697.
- [27] Xie H, Tan JT, Wang RL, et al. Expression and significance of HIF-1 α in pulmonary fibrosis induced by paraquat [J]. *Exp Biol Med (Maywood)*, 2013, 238(9): 1062-1068.
- [28] Wang X, Dai W, Wang Y, et al. Blocking the Wnt/ β -catenin pathway by lentivirus-mediated short hairpin RNA targeting β -catenin gene suppresses silica-induced lung fibrosis in mice [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2015, 12(9): 10739-10754.
- (收稿日期: 2017-01-10; 录用日期: 2017-06-10)
(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪, 丁瑾瑜; 校对: 陶黎纳)

(上接第 728 页)

土壤样品的处理, 对监测土壤铅污染有重要的意义。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 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.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法第 3 部分: 土壤中总铅的测定: GB/T 22105.3—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 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.
- [4] 王长芹, 张凯, 邓艺, 等. 微波消解—原子吸收光谱法测定土壤中的铅和镉[J]. *济宁医学院学报*, 2015, 38(2): 124-125, 128.
- [5] 陈金花. 石墨炉原子吸收中胶体钡基改剂消除土壤样品复杂基质干扰的研究[J]. *福建分析测试*, 2016, 25(4): 59-62.
- [6] 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.
- [7] 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砷汞[J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, 15(7): 830-831.
- [8] 白艳丽, 王利佳, 刘秀芝. 微波消解——原子吸收分光光度法测定土壤中的铜锌镍铬锰铅镉[J]. *黑龙江环境通报*, 2008, 32(4): 58-60.
- [9] 郭守华. 微波消解原子吸收法测定土壤中铅镉和铬的方法探讨[J]. *微量元素与健康研究*, 2014, 31(5): 64-65.
- [10] 万连印. 微波消解—石墨炉原子吸收法测定土壤中的铅和镉[J]. *黄金*, 2009, 30(4): 51-53.
- (收稿日期: 2017-04-26; 录用日期: 2017-06-06)
(英文编辑: 汪源; 编辑: 陶黎纳; 校对: 陈姣)