

平台蒸发石墨炉原子吸收法测定土壤中的镉^{*}

刘兆礼 沈壬水 乙榴玉

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

用平台蒸发石墨炉原子吸收法测定土壤中的镉,可使试样在平台上进行干燥、灰化、原子化等过程,克服了管内温度不均的缺点,而且具有萃取分离简便、分析速度快、灵敏度高和石墨管使用寿命长的优点。

土壤中的镉一般含量是0.03—0.3ppm,石灰岩发育的土壤比其他母岩发育的土壤镉含量要高,一般不超过1ppm^[1]。随着采矿、冶炼和其他化学工业的发展,镉对土壤环境的污染日趋严重。为了防止镉对土壤环境与人畜健康的危害,研究一种快速精确测定土壤中镉的分析方法是十分必要的。早期镉的测定大都采用双硫脲萃取比色,近来多采用火焰和石墨炉原子吸收光谱法^[2]。但由于灵敏度的限制和干扰元素的影响,有时必须采用有机溶剂萃

取,其手续较为复杂。我们试验了平台蒸发石墨炉原子吸收法,获得了满意的结果。现介绍如下。

表 1 仪器工作条件

Varian		AA-1475
光源		镉空心阴极灯电流4mA
分析线波长		288.8nm
光谱通带宽		0.5nm
背景扣除形式		氘灯校正装置
测定方式		峰面积
积分时间		3秒
保护气*		氩气

Varin		GTA-95
干 燥	温 度	110℃
	升温时间	20秒
	保持时间	10秒
灰 化	温 度	300℃
	升温时间	10秒
	保持时间	30秒
原 子 化	温 度	1400℃
	升温时间	0秒
	保持时间	3秒
消 除	温 度	2300℃
	升温时间	1秒
	保持时间	2秒

* 氩气流量3升/分钟,原子化阶段停气。

一、实验方法

(一)仪器 Varian AA—1475原子吸收分光光度计、Varian GTA—95石墨炉与自动进样器,全热解石墨管,全热解石墨平台。

(二)仪器工作条件见表1。

(三)试剂 镉(光谱纯)标准溶液1000ppm在1NHNO₃的介质中。HF, HNO₃以及共存元素的试剂均为优级纯,实验用的器皿在1:1HNO₃中浸泡后洗净使用,实验全过程用去离子水。

(四)土壤样品的消化 称取0.5000克土(过100目,经105℃烘4小时)放入聚四氟乙烯坩埚中,用少量水湿润样品,添加8毫升HF和10毫升HNO₃,在电热板上消煮(消煮液保持微小气泡向外逸出),待消化样近干时,沿坩埚壁加2毫升HNO₃,继续加热并蒸至糊状,取下坩埚稍冷,加1:1HNO₃2毫升,加热溶解残留物,最后将内容物移入25毫升容量瓶中,冷却后定容,摇匀,清液待测。

*本文得到邢光燕、陈怀满、孙汉中同志帮助,特此致谢。

采用自动进样法，体积为10微升，按表1的仪器工作条件测定。

二、结果与讨论

(一)样品基体和灰化温度对镉吸收值的影响 镉是易挥发的金属元素，选择适宜的灰化温度是极其重要的。由于土壤中含有多种无机元素^[3]，进入消化液的元素对镉的测定将产生基体干扰，为了试验样品基体对灰化温度的影响，选用了四组基体溶液，(a) 0.5NHNO₃ 介质中加入10ppbCd；(b)地球化学土壤系列标准样 GSS-4 经 HF-HNO₃ 消煮后的消煮液；(c)按土壤中主量元素的平均含量配制的模拟混合基体元素溶液并加入10ppbCd；(d)用(c)溶液经4-甲基-戊酮-2(MIBK)萃取后的萃取液。四组基体溶液在不同灰化温度时吸收峰面积的变化见图1。

图1中基体溶液(a)的最大吸收值是在280℃，基体溶液(b)和(c)最大吸收值是在300℃，基体溶液(d)的最大吸收值是在250℃，由此可见，基体溶液的性质对镉灰化温度的影响是不能忽视的，为此确定土壤样品经HF-HNO₃消煮后的消煮液，测镉时的灰化温度为300℃较为适宜。

(二)样品基体和原子化温度对镉吸收值的影响 用全热解石墨平台—石墨管测定镉，有人建议原子化温度用800℃^[4]，由于样品基体性质的差异，原子化斜坡升温的时间和温度，直接影响镉的吸收值，使用前节四组基体溶液以及选择的灰化温度(300℃)，测定四组基体溶液在不同温度条件下镉原子化时的吸收值，结果见图2。

从图2可见，基体溶液(a)Cd的最大吸收值出现在1200℃，基体溶液(b)和(c)Cd的最大吸收值出现在1400℃，基体溶液(d)在1000℃时就出现最大吸收值，基体溶液(a)和(d)虽然都没有其他干扰元素，但溶液的基质不同，溶液(b)和(c)中基体元素基本一致，因此镉出现最大吸收值时原子化温度是相同的，由此可见样品基体溶液的性质也影响镉原子化时的吸收值。

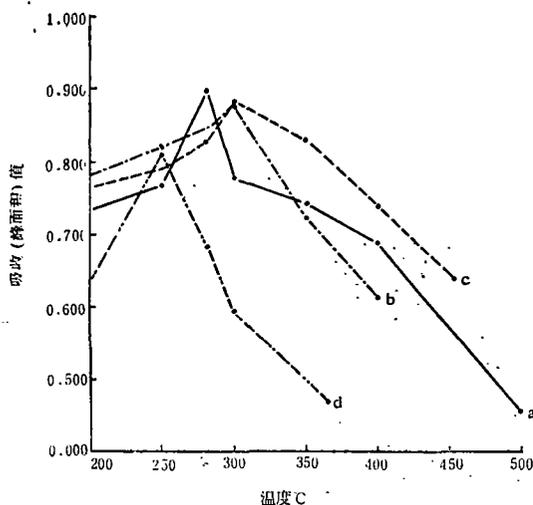


图1 样品基体和灰化温度对镉吸收值的影响

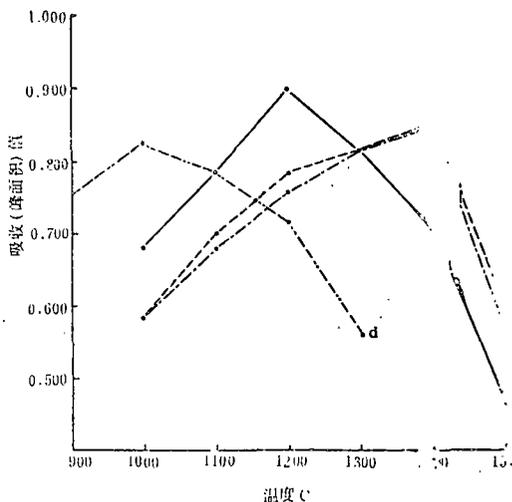


图2 样品基体和原子化温度对镉吸收值的影响

(三)共存元素的背景及其干扰 土壤消煮液中有多种元素，为了考察这些元素在镉吸收线时的背景，实验根据土壤消煮液中某元素的一般含量，往0.5NHNO₃介质中加入该元素并

表 2 共存元素在镉吸收线时的背景值

共存元素 mg/ml	背景吸收(峰面积)值	
	不加背景	氙灯扣背景
Al 2.00	0.274	0.001
Ca 1.00	0.090	0.000
Fe 1.00	0.021	0.000
K 1.00	0.389	0.000
Mg 0.60	0.052	0.000
Mn 0.10	0.006	0.000
Na 0.50	0.012	0.000
Si 1.00	0.102	0.000
Ti 1.00	0.342	0.001
P 0.03	0.014	-0.001
B 0.10	0.030	0.000
Cr 0.30	0.041	0.000
Cu 0.20	0.036	0.000
Mo 0.10	0.032	-0.001
Ni 0.10	0.108	0.001
Pb 0.02	0.035	0.000
Se 0.02	0.007	0.000
V 0.10	0.041	0.000
Zn 0.10	0.018	0.000
0.5N HNO ₃	0.000	0.000
混合基体元素	0.905	0.002

表 3 共存元素对镉吸收值的影响

共存元素 mg/ml	加入8ppbCd	回收率%
	测得Cdppb	
Al 1.00	8.10	101.3
Ca 0.60	8.02	100.3
Fe 0.80	7.97	99.6
K 0.60	8.04	100.5
Mg 0.50	7.88	98.5
Mn 0.30	7.94	99.3
Na 0.20	8.02	100.3
Si 0.80	8.12	101.5
Ti 0.10	8.17	102.1
P 0.02	8.00	100.0
B 0.10	8.00	100.0
Cr 0.30	8.01	100.1
Cu 0.20	8.00	100.0
Mo 0.10	7.97	99.6
Ni 0.04	8.02	100.3
Pb 0.02	8.00	100.0
Se 0.01	8.01	100.1
V 0.02	8.02	100.3
Zn 0.02	7.95	99.4
0.5 N HNO ₃	8.00	100.0
混合元素	8.24	103.0

测定背景值, 结果列于表 2。

由表 2 可见, 许多元素在热解平台—石墨管内仍存在背景吸收, 特别是 Al、K、Si、Ti 和 Ni 的背景较大, 利用斜坡升温, 能减少背景的干扰, 放上氙灯校正装置后, 能成功地扣除样品中的背景。

为了进一步验证共存元素对镉吸收值的影响, 向共存元素溶液中添加 8 ppb Cd, 氙灯扣背景, 测定镉的回收率。实验结果见表 3, 其镉的回收率在 98.5—103% 之间。

(四) 峰面积吸收度信号形态的观测 原子化阶段采用最大加热速率(2000℃/秒), 零秒升温, 观测了原子化时峰面积吸收度信号形态。实验仍用 0.5N HNO₃ 作空白液, 混合基体元素溶液, 以及混合基体元素溶液中加 8 ppb Cd, 进样 10 微升, 实验结果见图 3。

图 3 中的图形是荧光屏显示出重叠的分析信号, 由打印机记录显示的, (A) 是混合基体元素溶液含 8 ppb Cd 原子化时的信号形态(峰面积吸收值为 1.792, 下同); (B) 是混合基体元素溶液含 8 ppb Cd 扣背景时镉原子化信号形态(0.882); (C) 是混合元素的背景信号形态(0.905); (D) 是 0.5N HNO₃ 溶液的信号形态(0.000); (E) 是程序升温线, 由于石墨平台—石墨管是靠石墨管辐射加热平台表面上的试样, 试样在等温条件下原子化, 因而能获得稳定的高吸收度的信号形态。

(五) 分析结果 采用地质矿产部土壤系列标准样和我所自备的参考样, 两次称样消化, 8 次测定, 分析结果见表 4。

表 4 中 GSS-2—GSS-8 的分析结果, 相对标准偏差在 1.8—4.8; 标准偏差在 0.002—

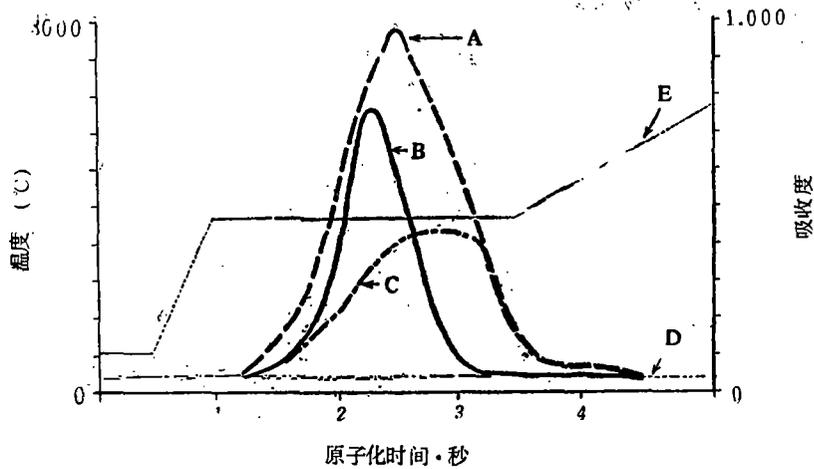


图3 峰面积吸收度信号形态

表 4 样品分析结果 (ppm)

测定次数	样 品 号								
	GSS-2 (0.072)	GSS-3 (0.057)	GSS-4 (0.350)	GSS-5 (0.450)	GSS-6 (0.130)	GSS-7 (0.078)	GSS-8 (0.130)	S83-1 (0.034)*	S83-2 (0.100)*
1	0.071	0.051	0.354	0.437	0.138	0.072	0.131	0.040	0.101
2	0.069	0.055	0.353	0.450	0.140	0.075	0.135	0.038	0.095
3	0.072	0.057	0.353	0.439	0.140	0.076	0.130	0.034	0.100
4	0.069	0.054	0.342	0.459	0.124	0.080	0.131	0.034	0.104
5	0.074	0.058	0.354	0.452	0.131	0.084	0.133	0.033	0.103
6	0.074	0.055	0.353	0.434	0.135	0.076	0.131	0.031	0.101
7	0.074	0.057	0.343	0.445	0.132	0.075	0.126	0.033	0.100
8	0.071	0.058	0.361	0.432	0.138	0.079	0.133	0.038	0.103
平均值	0.072	0.056	0.352	0.444	0.135	0.077	2.132	0.035	0.101
相对标准偏差	2.9	4.2	1.8	2.2	4.0	4.8	2.2	8.9	2.8
准确度	100.0	98.3	100.6	98.7	103.8	98.7	101.5	102.9	101.0
标准偏差	0.002	0.002	0.006	0.009	0.006	0.004	0.003	0.003	0.003

括弧中数字为原结果可用值。*为自备参考样，MIBK萃取后测定结果。

0.009；准确度在 98.3—103.8% 之间，以上数据都没有超出 GSS 系列所规定的误差范围。S83-1 和 S83-2 系我所自备参考样，本方法测定的结果与 MIBK 萃取后测定结果是一致的。

三、结 语

应用平台蒸发石墨炉原子吸收分析方法，使试样在平台上干燥、灰化、原子化，克服了石墨管内温度的不均匀性，并能获得稳定的吸收值，使用氘灯校正装置能将 ≤ 1.00 的背景吸收值扣除。本法无需萃取分离等繁琐操作，分析速度快，灵敏度为 $0.04 \text{ ng/ml} \cdot 1\%$ ，同时石墨管的使用寿命能延长到 300 次。

(下转第 51 页)

表 2

BaCl₂缓冲液法测定三种土壤阳离子交换量的变异系数

土壤及试样编号	阳离子交换量(毫克当量/100克土)		标准差	变异系数 (%)
	测定值	平均值		
黑钙土(11)	36.8, 36.8, 33.4, 35.1, 36.4, 36.8, 35.1, 34.2, 35.9, 35.9, 35.9, 35.9, 36.8	35.8	±1.25	3.49
辽宁千山棕壤 (1)	12.7, 13.5, 13.5, 13.5, 14.3, 11.9, 14.3, 14.3, 13.5	13.5	±0.78	5.77
长沙红壤(7)	9.0, 9.0, 8.6, 8.6, 8.6, 8.6, 8.2, 9.4, 8.6, 9.9, 10.0	8.9	±0.48	5.40

程中矿物的溶解作用而造成误差。

3. 用pH8.1BaCl₂缓冲液作为石灰性土壤的交换剂时,其最大的优点在于Ba²⁺可在石灰表面形成BaCO₃沉淀包裹着石灰矿粒,避免后者进一步溶解,从而有利于降低溶液中Ca²⁺浓度,使交换作用更加完全^[4]。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所:土壤理化分析。第174页。上海科学出版社,1978。
- [2] B. W. Avery and C. L. Bascomb, Soil survey laboratory methods, pp. 24-25, Adlard & Son Ltd Bartholmew Press, Harpenden, England. 1974.
- [3] C. A. Black, et al., Methods of soil analysis. Part 2, pp. 891-901. American Society of Agronomy, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, U. S. A., 1965.
- [4] 南京农学院:土壤农化分析。第110页,农业出版社,1980。

(上接第47页)

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著,土壤和植物中微量元素分析方法。200页,科学出版社,1979。
- [2] 环境污染分析方法编辑组编,环境污染分析方法,47页,科学出版社,1980。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所主编,中国土壤。第三篇,科学出版社,1980。
- [4] J. J. Mcaughey, N. J. Smlth, Anal. Chim. Acta, 156,129-137,1984。