

原子荧光光谱法测定成都市公共绿地土壤层中的镉

陈媛, 曾英*, 吴虹霖, 王琴儿

成都理工大学材料与化学化工学院, 四川成都 610059

摘要 采用 Tessier 连续提取法对成都市公共绿地土壤层 22 个土壤样品中的 Cd 赋存化学形态进行了提取分离, 并用原子荧光光谱法进行了测试。在仪器最佳工作条件下, 通过条件实验确定在 2% 的盐酸介质中, 在 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼氢化钾的还原作用下, $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 钴离子和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲联合作用可提高 Cd 挥发性化合物的发生效率。加入一定浓度的焦磷酸钠、硫酸钾和氯化钡能降低土壤中共存元素对测定 Cd 的影响。该方法线性范围 $0 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 $r = 0.9991$, 检出限 $0.016 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差 1.93%, 回收率为 97.80% ~ 100.2%。土壤样品中 Cd 的五种赋存形态平均百分含量大小分布为: 残留态(62.1%) > 离子交换态(11.7%) > 铁锰氧化物结合态(9.71%) > 碳酸盐结合态(4.17%) > 有机结合态(3.47%); 尽管残留态是 Cd 的主要赋存形态, 但土壤样品中 Cd 的离子交换态含量较高, 具有强的生物活性, 应引起重视; 成都市一环路、二环路和三环路绿化带土壤层存在不同程度的 Cd 污染, 污染程度大小为: 二环路 > 一环路 > 三环路。

关键词 原子荧光光谱法; 镉; 土壤; 赋存形态

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2979-05

引言

Cd 为土壤环境中的剧毒重金属元素, 土壤中的 Cd 可被植物吸收并通过食物链进入动物及人体内, 危害人类健康。长期摄入 Cd 将导致骨质疏松、脆化、腰痛、脊柱畸形^[1]。此外, Cd 还有致癌、致畸、致突变作用^[2]。本文拟对成都市公共绿地土壤层中 Cd 的含量和赋存形态开展调查, 据此了解成都市土壤层中 Cd 的污染状况, 以便于指导城市重金属污染防治方案的制定, 防治或减轻土壤所含 Cd 对环境和居民身体健康造成的危害。

Cd 的环境效应除与其总量有关外, 更受其赋存形态的影响。不同形态的 Cd 其生物有效性各不相同。本文采用 Tessier^[3] 连续提取法和原子荧光光谱法对成都市公共绿地 22 个土壤样品中各形态 Cd 进行了提取和测定, 探讨了土壤样品中 Cd 的生物有效性及其污染程度, 为成都市土壤重金属污染防治提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

仪器: AFS-2202 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司); HZS-H 恒温水浴振荡器(哈尔滨东联电子技术有限公司); 光电分析天平(北京科学仪器厂); KR 可调电热板(盐城市科学仪器厂); 80-2 电动离心机(上海悦丰仪器有限公司); PHS-3C 数字式酸度计(江苏电子分析仪器厂)。

试剂: Cd 标准使用液($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化镁溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、醋酸钠缓冲溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5)、盐酸羟胺溶液($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、稀硝酸($0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、双氧水(30%)、硫酸钴溶液(含 Co^{2+} $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)、硫脲溶液(5%)、焦磷酸钠($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸钾($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化钡($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、浓硝酸、浓盐酸、浓高氯酸。

1.2 原子荧光光度计的工作条件

对仪器工作条件进行了优化, 最佳工作条件为: 负高压 270 V, 原子化高度 7 mm, 灯电流 55 mA, 载气流量 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 屏蔽气流量 $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 测试液制备

收稿日期: 2007-10-26, 修订日期: 2008-01-28

基金项目: 四川省科技厅国际合作重点项目(05GG021-021-05HH0021)和中国地质调查局项目(200314200015)资助

作者简介: 陈媛, 女, 1981年生, 成都理工大学材料与化学化工学院硕士研究生 e-mail: chenyan2428@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zengy@cdu.edu.cn

总 Cd 测试液: 称取约 0.5000 g 土壤样品置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用 $\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{HClO}_4$ 混合酸体系进行消解, 消解液转入 50 mL 容量瓶定容摇匀, 吸取 5~25 mL 上述溶液至 50 mL 的容量瓶中分别加入 10 mL 硫脲 ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 1 mL 钴离子溶液 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 1 mL 焦磷酸钠 ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 2 mL 硫酸钾 ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 2 mL 氯化钡 ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 2 mL 盐酸溶液 (1:1), 定容待测。

各形态 Cd 测试液: 采用 Tessier 连续提取法提取土壤样品中 Cd 的离子交换态、碳酸盐结合态、有机物结合态、铁锰氧化物结合态及残留态等五种形态。各提取液转入 50 mL 容量瓶, 分别加入 10 mL 硫脲溶液 ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 1 mL 钴离子溶液 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 2 mL 盐酸溶液 (1:1), 定容待测。由于残留态经消解后也存在大量干扰元素, 故其处理方法与总 Cd 测试液相同。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

负高压增大可增强荧光强度和仪器灵敏度, 但过高会增大噪音, 选择 270 V 为工作负高压; 灯电流增大亦可增强荧光强度, 但过高会缩短灯的寿命, 选择 55 mA 为工作灯电流; 增大载气流量可提高稳定性, 但过大又会降低灵敏度, 本文对比了载气流量为 $400 \sim 600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时荧光强度的大小, 结果表明载气流量为 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时荧光强度最大。

2.2 介质及其浓度的选择

适当的酸度能增强 Cd 荧光信号并消除一些金属离子干扰^[4]。分别以盐酸、硝酸和硫酸为介质, 变化体积分数测定荧光强度, 结果表明在相同体积分数下, 盐酸的荧光强度最大。以盐酸为介质, 变化酸体积分数测定其荧光强度, 结果表明在不同盐酸体积分数下 Cd 的荧光强度差别较大, 在 2% 盐酸介质中 Cd 的荧光强度信号值最高 (见图 1), 故选择 2% 的盐酸作为酸介质。

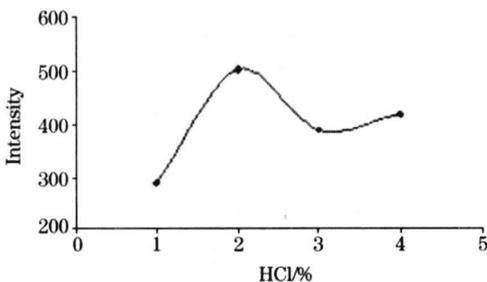


Fig 1 The influence of HCl volume on fluorescence intensity

2.3 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾作为还原剂, 其浓度高低会对氢化物的生成率产生重大影响, 从而影响测定结果。浓度过低还原能力弱, 氢化物生成效率低; 浓度过高又会降低灵敏度。本文测定了不同硼氢化钾浓度下的 Cd 荧光信号强度 (见图 2)。结果表明, Cd 的荧光强度随硼氢化钾浓度增大而增强, 但如果硼氢化钾浓度过高会生成大量氢气产生稀释作用, 降低灵敏度,

所以选择 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼氢化钾, 稳定在 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 的溶液中。

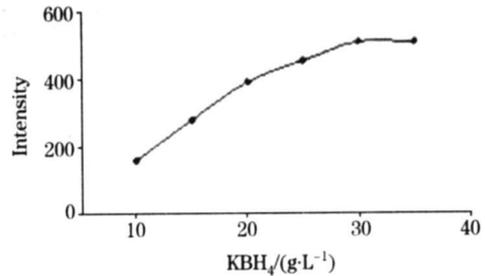


Fig 2 The fluorescence intensity vs different concentration of KBH_4

2.4 钴离子、硫脲浓度的选择

Guo 等^[5]曾对 Cd 的蒸气发生进行了详细的研究, 发现硫脲与钴离子联合作用可大大提高 Cd 挥发性化合物的发生效率。本文在 Cd 标液中加入不同浓度的钴离子和硫脲并测定 Cd 的荧光信号强度, 分别见图 3 和图 4。结果表明, 在加入 1 mL 钴离子溶液 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 10 mL 硫脲 ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下, Cd 的荧光强度最大。

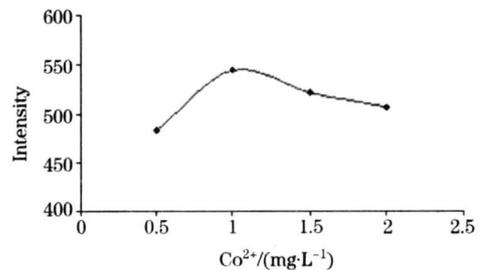


Fig. 3 The influence of Co^{2+} concentration to fluorescence intensity

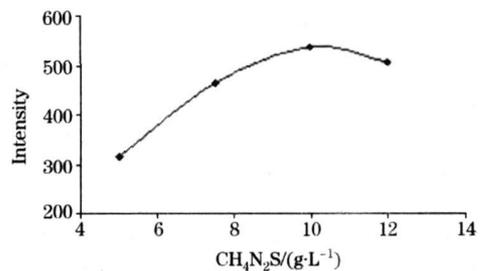


Fig. 4 The influence of $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ concentration on fluorescence intensity with 2% HCl+ $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$

2.5 干扰及消除

土壤样品经酸消解后, 基体较为复杂, 大量共存离子会干扰 Cd 的测定, 特别是其中的 Cu 和 Pb 等金属离子会抑制 Cd 氢化物的形成和释放, 且这两种金属离子在土壤中的含量较大, 对 Cd 的测定产生严重干扰。本文采用焦磷酸钠很好的消除了 Cu 的干扰; Pb 的干扰通过加入硫酸钾和氯化钡溶液共沉淀给予消除。

2.6 校正曲线、检出限及回收率

在本试验条件下,测定 Cd 标准系列溶液,线性范围 0~ $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 r 为 0.999 1, 对空白溶液进行 11 次测定,按检出限 = $3\sigma_0/S$ 计算,检出限为 $0.016 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 对 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 进行 13 次测定, RSD 为 1.93%。在 CL101 号两个平行样品中加入一定量的 Cd 标准溶液,在仪器最佳条件下测定并求出加标回收率,结果见表 1。

2.7 样品测定结果

表 2 列出了 22 份土壤样品的总 Cd 及离子交换态、碳酸

盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残留态等不同形态 Cd 的含量及土壤 pH 值。

Table 1 Recovery rate experiment

样品号	样品测定值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标测定值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 /%
CL101a	4.48	40.0	43.6	97.80
CL101b	4.53	40.0	44.6	100.2

Table 2 The content of cadmium and pH value of greenbelt soil in Chengdu city

样品号	离子交换态 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	碳酸盐结合态 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	铁锰氧化物结合态 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	有机结合态 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	残留态 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	总镉 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	pH 值
CL101(1)	0.062	0.000	0.034	0.000	0.34	0.45	7.51
CL102(2)	0.21	0.039	0.21	0.026	1.65	2.43	7.08
CL103(3)	0.10	0.012	0.055	0.011	0.45	0.65	7.19
CL104(4)	0.090	0.010	0.071	0.012	0.38	0.59	7.26
CL105(5)	0.072	0.000	0.036	0.014	0.43	0.57	7.29
CL106(6)	0.077	0.015	0.046	0.012	0.42	0.61	7.32
CL107(7)	0.075	0.014	0.072	0.022	0.40	0.63	7.12
CL108(8)	0.11	0.030	0.10	0.21	0.78	1.37	7.33
CL201(9)	0.17	0.057	0.17	0.055	1.35	2.00	7.71
CL202(10)	0.12	0.010	0.067	0.010	0.58	0.85	7.35
CL203(11)	0.14	0.041	0.071	0.037	0.66	1.03	7.30
CL204(12)	0.019	0.067	0.18	0.012	0.47	0.86	7.49
CL205(13)	0.098	0.041	0.070	0.017	0.58	0.87	7.65
CL208(14)	0.13	0.050	0.097	0.052	0.81	1.25	7.56
CL301(15)	0.76	0.41	0.70	0.12	2.66	5.20	7.22
CL302(16)	0.085	0.010	0.024	0.010	0.32	0.48	7.07
CL303(17)	0.057	0.027	0.060	0.028	0.17	0.36	7.23
CL304(18)	0.054	0.015	0.023	0.011	0.31	0.44	7.36
CL305(19)	0.058	0.030	0.042	0.079	0.35	0.60	7.52
CL306(20)	0.047	0.010	0.017	0.013	0.20	0.30	7.49
CL307(21)	0.059	0.030	0.036	0.010	0.33	0.49	7.35
CL308(22)	0.063	0.035	0.043	0.026	0.58	0.84	7.68

2.7.1 公共绿地土壤层中 Cd 的赋存形态分布

图 5 为土壤样品中不同形态 Cd 占总 Cd 量的百分比图。由图 5 可以看出,成都市绿化带土壤层中各形态 Cd 的含量大小分布为:残留态 > 离子交换态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机结合态。

所测样品中残留态 Cd 含量为 $0.17 \sim 2.66 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均百分含量为 62.1%, 是土壤中 Cd 的主要存在形态,但残留态 Cd 与土壤结合牢固,生物有效性低,对环境威胁性小。

离子交换态可直接被植物吸收进入食物链,具有较高的生物有效性。样品中这部分 Cd 含量为 $0.019 \sim 0.76 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均百分含量为 11.7%, 占有比例较大,说明研究区土壤层中的 Cd 的生物活性不容忽视。

碳酸盐结合态在弱酸性条件下可使结合的 Cd 释放^[6], 其生物有效性会大幅提高,因此亦存在一定的危害。样品中这部分 Cd 含量为 $0 \sim 0.41 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均百分含量为 4.17%。

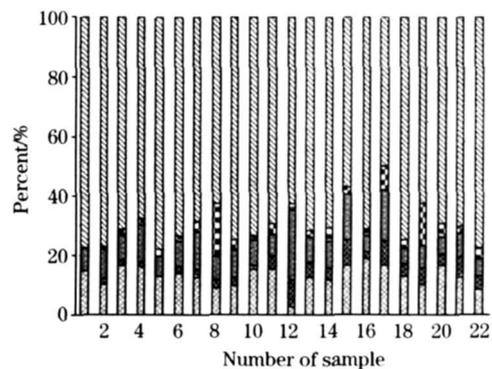


Fig 5 The percentage of different speciation cadmium in the total cadmium in soil samples

铁锰氧化物结合态 Cd、有机结合态 Cd 的迁移转化能力介于碳酸盐结合态 Cd 和残留态 Cd 之间,在适当外界条件下可转化为高生物有效性形态 Cd。样品中这两部分 Cd 含量分别为 $0.017 \sim 0.70$ 和 $0 \sim 0.21 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均百分含量分别

为 9.71% 和 3.47%。

所测土壤中, 离子交换态和碳酸盐结合态 Cd 在总 Cd 中的平均百分含量达 15.9%, 具有一定的生物活性, 应引起关注。

2.7.2 公共绿地土壤层中 Cd 的污染现状

表 2 实验数据表明, 成都市一环、二环和三环路绿化带

土壤层所取 22 份土壤样品中有 19 份样品总 Cd 含量高于国家土壤质量二级标准的 Cd 含量^[7], 说明这些土壤被 Cd 污染, 污染土壤样占测试土壤样的 86.4%。为评价土壤污染程度, 采用土壤单项污染指数^[8]对 22 份土壤样品中的 Cd 进行了评价, 评价结果见表 3。

Table 3 The evaluated results of monomial pollution exponent of cadmium in greenbelt soil of Chengdu city

一环路	CL101	CL102	CL103	CL104	CL105	CL106	CL107	CL108
Pi 值	0.753	8.10	2.18	1.97	1.90	2.04	2.09	4.57
污染程度	非	重	中	轻	轻	中	中	重
二环路	CL201	CL202	CL203	CL204	CL205	CL208		
Pi 值	3.33	2.82	3.43	2.85	1.46	2.08		
污染程度	重	中	重	中	轻	中		
三环路	CL301	CL302	CL303	CL304	CL305	CL306	CL307	CL308
Pi 值	17.3	1.60	1.19	1.47	0.993	0.990	1.65	1.39
污染程度	重	轻	轻	轻	非	非	轻	轻

成都市的一、二、三环路是整个城市的交通命脉。由于受交通管制, 重货车不准在一环路内通行, 所以一环路主要为小型车辆, 但车流量大; 二环路是城内城外连接的主要交通要道, 车流密集; 三环路是成都与周边卫星城市的连接纽带, 全程从 2003 年 1 月正式通车以来, 车流量日益增多。所以在 3 个环路绿化带土壤中, Cd 污染程度呈现出差异, 二环较重, 一环次之, 三环较轻。汽车尾气的排放是造成绿化带土壤层 Cd 污染的主要原因。

特别说明的是, 三环路中 301 的污染程度十分严重, 其各个形态的含量均大大超出其他样品的值, 此采样点位于机场高速公路旁, 除车流量巨大外, 飞机起飞和降落所排放的尾气也可能是造成土壤 Cd 污染严重的重要原因。

3 结 论

(1) 原子荧光光度法测定 Cd 的最佳条件: 负高压 270

V, 原子化高度 7 mm, 灯电流 55 mA, 载气流量 400 mL·min⁻¹, 屏蔽气流量 1 000 mL·min⁻¹。确定 2% 的盐酸为介质, 还原剂硼氢化钾浓度为 30 g·L⁻¹, 10 g·L⁻¹ 硫脲与 1 mg·L⁻¹ 钴离子联合作用可提高 Cd 挥发性化合物的发生效率。

(2) 土壤样品中 Cd 的五种赋存形态分布状况为: 残留态 > 离子交换态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机结合态。离子交换态的平均含量占总 Cd 的 11.69%, 由于其生物有效性高, 毒性较大, 应引起重视。

(3) 对照国家土壤环境标准, 采集的成都市一环路、二环路和三环路的 22 个绿化带土壤样品中有 19 个土壤样品含 Cd 总量高于国家质量二级标准的 Cd 含量, 占土壤样总数的 86.4%。总体看来, 一环路、二环路和三环路存在不同程度的 Cd 污染, 二环较重, 一环次之, 三环较轻。汽车尾气排放可能是造成隔污染的主要原因。

参 考 文 献

- [1] HUANG Ji hou(黄吉厚). Chinese J. World J. Med. Today. (世界今日医学杂志), 2002, 3(9): 854.
- [2] PEI Xiurong, XU Zhaofa(裴秀从, 徐兆发). Chinese J. Environ. Occup. Med. (环境与职业医学), 2003, 20(1): 58.
- [3] Tessier A, et al. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844.
- [4] WU Cheng(吴成). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 990.
- [5] Guo Xiaowei, Guo Xuming. Anal. Chim. Acta, 1955, 310: 337.
- [6] ZHOU Guohua, HUANG Huaizeng, HE Hongliao(周国华, 黄怀曾, 何红蓼). Journal of Agr & Environment Science(农业环境科学学报), 2003, 22(1): 25.
- [7] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(国家环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局编). Environmental Quality Standard for Soils(土壤环境质量标准). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1996.
- [8] ZHANG Cong(张从). Tutorial of Environment Estimate(环境评价教程). Beijing: Chinese Environment Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2002.

Determination of Cadmium by HG-AFS in Soil of Virescent Zone in Chengdu City

CHEN Yuan, ZENG Ying* , WU Hong-ji, WANG Qir-er

College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract The different speciations of cadmium in soil samples from Chengdu greenbelt were extracted by Tessier sequential extraction method. The contents of total cadmium and different speciation cadmium were determined using HG-AFS. Under optimization condition of HG-AFS and using 2% HCl as medium, and $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH_4 as reductive reagent, $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Co^{2+} acting together with $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ can advance the generating efficiency of cadmium compound. The effects of the coexisting elements in soil on the determination of cadmium can be reduced if certain amount of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2SO_4 and BaCl_2 are added. The linear range is $0-10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with $r=0.9991$ and the detection limit is $0.016 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The recovery is 97.80%-100.2% with RSD of 1.93%. The analytical method is very sensitive and accurate. The distribution of average percentage of five speciations of cadmium in experimental soil samples is: residual fraction (62.1%) > exchangeable fraction (11.7%) > Fe-Mn oxide bound (9.71%) > carbonate bound (4.17%) > organic bound (3.47%). Although residual fraction is the main speciation of cadmium in soil, the content of exchangeable fraction is relatively high. Thus the bioactivity of cadmium in the research area should be recognized. The concentration of cadmium exceeds the country standard in 19 soil sample, accounting for 86.4% of all soil samples. The soil from Chengdu greenbelt located in 1st ring road, 2nd ring road and 3rd ring road was polluted to different degree. The relative pollution magnitude of them is: 2nd ring road > 1st ring road > 3rd ring road.

Keywords HG-AFS; Cadmium; Soil; Speciation

(Received Oct. 26, 2007; accepted Jan. 28, 2008)

* Corresponding author