

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

孙汉文, 温晓华, 梁淑轩

河北大学化学与环境科学学院, 河北省分析科学技术重点实验室, 河北 保定 071002

摘 要 建立了以悬浮体进样-基体改进效应石墨炉原子吸收法测定污灌区土壤中痕量铅和镉的新方法。以琼脂为悬浮剂、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作基体改进剂, 研究了土壤悬浮液的稳定性和基体改进效应及干扰效应。基于原子化峰值时间的对数值与原子化温度之间的线性关系测得 Cd 和 Pb 的表观活化能, 探讨了基体改进效应机理。应用标准曲线进行校准, Pb 和 Cd 的检出限分别为 $9.05 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1.76 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Pb 和 Cd 的回收率分别为 91% ~ 97% 和 93% ~ 109%, 相对标准偏差为 4.2% ~ 7.8%。以土壤标准品作参照, 测得值与标准值相符。

主题词 石墨炉原子吸收; 悬浮进样; 基体改进; 表观活化能; 土壤; 铅; 镉

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0950-05

引 言

自 1974 年 Brady 等^[1]首次应用直接悬浮体进样技术以来, 固体样品直接进样和悬浮体直接进样技术得到了迅速发展^[2]。悬浮体进样与传统的湿法和干法样品消解相比, 大大简化了操作步骤, 也避免了消解过程中带入的杂质污染物, 特别适合于痕量元素的分析。悬浮体进样已用于 ICP-原子发射光谱测定土壤中的锌、镉、铊和铅^[3]。悬浮体进样-石墨炉原子吸收在测定土壤和沉积物中痕量元素方面得到较为广泛的应用^[4-6]。Hinds 等人利用悬浮进样和 L'VOV 平台技术模拟了不同基质在测定土壤中铅时的影响, 通过对不同改进剂的比较, 指出以 Mg-Pd 混合物做改进剂效果甚好^[7, 8]。涂五二等人^[9]以草酸铵为稳定剂对悬浮液的稳定性进行了研究, 指出在碱性条件下土壤悬浮液比较稳定。悬浮体进样-石墨炉原子吸收光谱法已用于直接测定板栗中微量铅、煤中微量砷和土壤中的微量镓^[10, 11]。迄今尚未见有关悬浮体进样-基体改进效应的深入研究及以悬浮体进样-石墨炉原子吸收光谱法直接测定土壤中痕量铅和镉的报道。

本文目的在于筛选悬浮剂和基体改进剂, 探讨基体改进效应机理, 建立悬浮体进样-石墨炉原子吸收直接测定土壤中铅和镉的新方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

WFX-1F2B2 原子吸收分光光度计(北京瑞利公司), WF-4D 型石墨炉, WF-1D 温控石墨炉电源, 氘灯扣背景, Pb、Cd 空心阴极灯, 超声波清洗器(KQ3200B 型), 超纯水器(高纯水机-XGJ-30), 普通石墨管, 微量移液器, 手动进样。所用器皿在使用前均用 15% 的 HNO_3 浸泡过夜, 再用高纯水冲洗数次, 烘干后使用。

1.2 试剂

10% 磷酸二氢铵溶液: 准确称取 10.00 g 磷酸二氢铵(分析纯)溶于少量超纯水中, 溶解后定容到 100 mL, 待用。琼脂, 黄原胶、丙三醇、Triton X-100 试剂均为分析纯。超纯水: $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。铅、镉标准储备液购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。0.15% 琼脂溶液: 准确称取 1.5 g 琼脂, 用高纯水反复清洗数次, 放入 1000 mL 烧杯中, 加超纯水至刻度, 浸泡一段时间后, 加热至微沸, 保持微沸状态直到溶液澄清透明。停止加热, 稍冷, 加超纯水至刻度, 待用。

1.3 仪器工作条件

采用氘灯扣背景模式, 以峰高进行计量。内气 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 外气 $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 原子化阶段停气。两种元素的仪器条件见表 1。

Table 1 Working conditions for graphite furnace

元素	波长/nm	灯电流/mA	氘灯电流/mA	负高压/V	干燥		灰化		原子化	
					温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s
Pb	283.3	1.7	100	420	90	25	800	20	2 000	3
Cd	228.8	2.7	95	405	90	25	700	25	2 100	3

1.4 实验方法

准确称取烘干至恒重的土壤样品 0.30 g(过 200 目筛)于 25 mL 比色管中,加入少量 0.15% 的琼脂溶液,摇晃,使样品润湿悬浮起,然后加入 2.5 mL 10% 的磷酸二氢铵溶液,再用该琼脂溶液定容,超声搅拌制备稳定的悬浮液。按选定的仪器条件进行测量,记录峰高吸光度,以标准曲线法校准样品中铅和镉的含量。

2 结果与讨论

2.1 悬浮液的稳定性

悬浮液的稳定性是影响分析结果精密度和准确度的一个重要因素。悬浮液的制备是悬浮液直接进样技术中的关键之一,它直接决定着样品的均匀性,稳定性和取样的代表性。琼脂^[12-13]、黄原胶^[14]、丙三醇^[15-17]、Triton X-100^[18]、乙醇^[19]等已作为悬浮剂用于悬浮体进样-原子吸收测定生物和环境样品中的微量元素。通过对这些悬浮剂进行比较,发现琼脂悬浮效果最好。而颗粒的沉降速度则与颗粒粒径的平方(R^2)成正比。降低颗粒粒径和提高悬浮剂的黏度,均会明显降低质点的沉降速度和增大悬浮液的稳定性。实验结果表明,应尽可能地降低样品的颗粒度。样品经研磨成细粉状后,烘干至恒重,过 300 目筛,悬浮液可呈现较好的稳定性。一般而言,悬浮介质的黏度越高,稳定时间越长。但是,黏度太高时,悬浮液不易流动,难于进样,且容易粘附在器壁上,影响测定精度。随着琼脂悬浮剂浓度的增大,悬浮液的稳定性也逐渐增加。但是,当悬浮剂浓度达到 0.2%,悬浮液黏度太大,难于进样,故选择 0.15% 的琼脂水溶液作为悬浮剂。在超声波的辅助作用下制备出均匀的悬浮液可稳定 24 h。表 2 列出悬浮液稳定性测试结果。

Table 2 Stability of suspended liquid

放置时间/h	0	1	2	5	8	24
吸光度						
Pb	0.055	0.056	0.055	0.054	0.057	0.056
Cd	0.133	0.134	0.133	0.135	0.132	0.133

2.2 基体改进效应与表观活化能

由于其粘度高于水的琼脂悬浮液,在干燥时易产生暴沸现象,致使测定灵敏度和精密度降低,甚至溅出石墨管外,导致样品的损失。因此,需要采用斜坡升温程序和较长时间的干燥过程以避免样品暴沸溅射。

石墨炉原子吸收法测定痕量元素,因土壤样品基体复杂,背景吸收干扰严重,尤其是样品未经消化而直接进样,其基体干扰更为严重。铅、镉是易挥发的元素,加入合适的基体改进剂,可克服或降低待测元素的挥发损失。本实验选

用 1% 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作基体改进剂,效果最佳。在不加改进剂的情况下,铅、镉在 350 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下就产生挥发损失。加改进剂后,不管是标准溶液,还是土壤样品, Cd, Pb 的允许

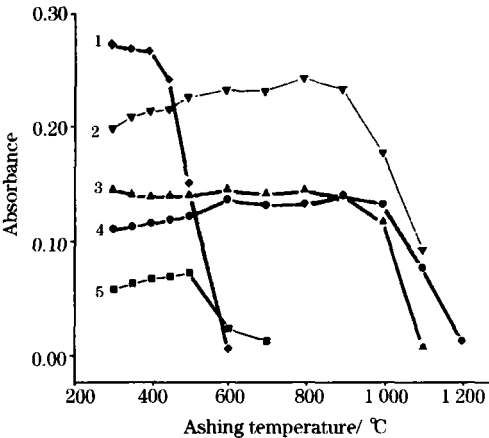


Fig 1 Ashing temperature curve for Cd

- 1: 0.15% 琼脂介质, 2 ng · mL⁻¹ Cd 标准溶液;
- 2: 0.15% 琼脂+ 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 介质, 2 ng · mL⁻¹ Cd 标准溶液;
- 3: 0.15% 琼脂+ 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 介质, 7.5 μg 土壤样品(含 0.029 ng Cd);
- 4: 0.15% 琼脂+ 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 介质, 7.5 μg 土壤样品(含 0.029 ng Cd), 酸解
- 5: 0.15% 琼脂介质, 7.5 μg 土壤样品(含 0.029 ng Cd)

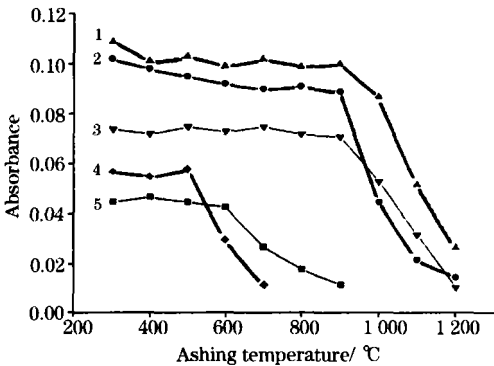


Fig 2 Ashing temperature curve for Pb

- 1: 0.15% 琼脂+ 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 介质, 7.5 μg 土壤样品(含 0.029 ng Pb);
- 2: 0.15% 琼脂+ 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 介质, 7.5 μg 土壤样品(含 0.029 ng Pb), 酸解;
- 3: 0.15% 琼脂+ 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 介质, 2 ng · mL⁻¹ Pb 标准溶液;
- 4: 0.15% 琼脂介质, 2 ng · mL⁻¹ Pb 标准溶液;
- 5: 0.15% 琼脂介质, 7.5 μg 土壤样品(含 0.029 ng Pb)

灰化温度均得到明显提高。若以 0.15% 琼脂溶液进样或以土壤琼脂悬浮液进样, 当基体改进剂存在时, Cd 和 Pb 的允许灰化温度均可提高到 900 °C, 且灵敏度得到明显提高, 如图 1 和图 2 所示。

通过测试原子化温度(T)与原子吸收峰值时间(t_p)的关系进而可求出其原子的表观活化能。经过实验考察, 石墨炉原子吸收信号与原子化时间的关系符合下列方程

$$A_{(t)} = K \cdot c \cdot e^{\frac{-2(\ln(\frac{1}{k}) - E_a/RT)^2}{\sigma^2}} \quad (1)$$

其中 K , c , k , E_a , R , T 和 σ 分别为吸收系数, 待测元素的浓度, 原子形成速率常数, 原子化生成活化能, 气体常数, 原子化温度和概率因子。

对(1)式微分得

$$\frac{dA_{(t)}}{dt} = \frac{4Kc \left[\ln \left(\frac{1}{k} \right) - E_a/RT \right]}{\sigma^2 t} \cdot e^{\frac{-2(\ln(\frac{1}{k}) - E_a/RT)^2}{\sigma^2}} \quad (2)$$

当分析区原子密度达到最大, 原子化峰值到达最大值

($A_{(t_p)}$), 即 $t = t_p$ 时, $\frac{dA_{(t)}}{dt} = 0$

则有

$$\ln \left(\frac{t_p}{k} \right) - E_a/RT = 0$$

即

$$\ln(t_p) = \ln(k) + E_a/RT \quad (3)$$

式中 E_a/R 为直线的斜率, $\ln(k)$ 为直线的截距。

实验证实原子化峰值时间 t_p 与原子化温度、气体流量有关, 而与元素浓度无关。实验测得在不同原子化温度下的峰值吸光度和原子化峰值时间 t_p 列于表 3 中。

Table 3 Peak absorbance and atomization peak time for Cd

温度/°C	1 600	1 700	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200
A_p	0.282	0.354	0.463	0.571	0.681	0.670	0.607
t_p	2.631	2.575	2.510	2.456	0.241	2.375	2.348

不同介质中 Cd 和 Pb 的原子化温度与原子吸收峰值时间之间呈线性关系, 如图 3 和图 4。

从图 3 和图 4 可以得出土壤样品中 Cd, Pb 在 0.15% 琼脂中的表观活化能分别是 9.15, 11.95 kJ·mol⁻¹; 土壤样品中 Cd, Pb 在 0.15% 琼脂溶液中加入 1% NH₄H₂PO₄ 中的表观活化能分别是 11.31, 13.78 kJ·mol⁻¹。土壤样品中 Cd, Pb 在水溶液中加入 1% NH₄H₂PO₄ 中的表观活化能分别为 16.68, 20.10 kJ·mol⁻¹。

Cd, Pb 在未悬浮样品中的表观活化能大, 是因为基体改进剂 NH₄H₂PO₄ 与 Cd, Pb 形成了偏磷酸盐, 在原子化阶段需要更高的能量才能释放出自由原子所致。Cd, Pb 在悬浮样品中较未悬浮样品中的表观活化能小, 是由于在琼脂内部, Cd, Pb 与 NH₄H₂PO₄ 形成的偏磷酸盐比较松散, Cd, Pb 易被琼脂炭化后的碳所还原, 使得 Cd, Pb 的表观活化能降低。

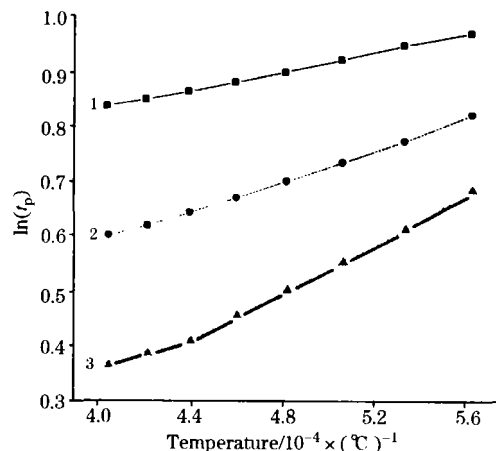


Fig 3 Curves of $\ln(t_p) - 1/T$ for Cd

1: 0.15% 琼脂溶液, 土壤样品;

2: 0.15% 琼脂 + 1% NH₄H₂PO₄, 土壤样品;

3: 1% NH₄H₂PO₄, 土壤样品

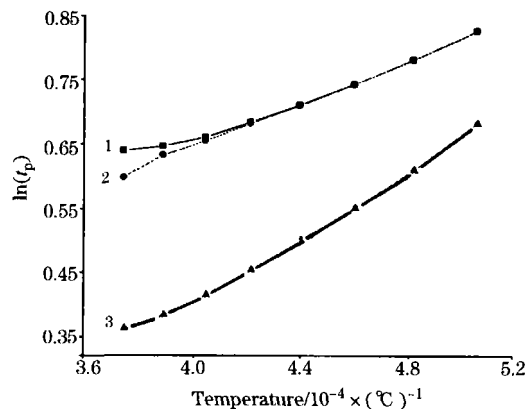


Fig 4 Curves of $\ln(t_p) - 1/T$ for Pb

1: 0.15% 琼脂溶液, 土壤样品;

2: 0.15% 琼脂 + 1% NH₄H₂PO₄, 土壤样品;

3: 1% NH₄H₂PO₄, 土壤样品

2.3 干扰实验

由于土壤样品中含有大量的 Si 元素, 常在溶液中加入 HF, 以消除硅对石墨管和测定的影响。本实验发现加入 HF 酸后, 对 Cd, Pb 的吸收值均无明显改善, 但背景值却有所增加, 且随着 HF 酸浓度的增大, 背景值也相应增强。因此, 不加 HF 酸, 以避免背景信号太大对测定造成不良影响。分别考察了常见离子对测定 1.0 μg·L⁻¹ 镉和 10 μg·L⁻¹ 铅标准溶液的干扰情况。在最佳测定条件下考察了土壤样品中的主要元素(Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn)的干扰情况。结果表明, 以下组分(均以 mg 计): Al, Mn(0.1); Mg, Ti, Si(0.5); Na, Fe, Ca(0.8); K(2); 不干扰 Cd, Pb 的测定。

2.4 土壤样品的测定

Cd 和 Pb 的浓度分别在 0~50 ng·mL⁻¹, 0~30 ng·mL⁻¹ 范围内, 其标准曲线具有良好的线性。标准溶液校准曲线的斜率和样品悬浮液标准加入校准曲线的斜率相符合, 因

此测定土壤样品中的 Cd, Pb, 可以采用标准溶液校准曲线直接定量分析。悬浮液直接进样法与湿法消化法测定结果也无显著性差异。经对 GBW 07411 标准土壤样品测定, 验证了本方法的准确性。Pb 的检出限为 $9.05 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回收率为 91% ~ 97%。Cd 的检出限为 $1.76 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回收率为 93% ~ 109%。样品测定结果列于表 4。

Table 4 Determination of Pb and Cd in soil sample

样品	Pb 标准值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pb 测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	Cd 标准值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cd 测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %
标准土壤样品(GBW07411)	0.27±0.01	0.275	7.3	28.2±1.3	28.5	4.2
土样 1		11.22	5.3		0.026	6.7
土样 2		7.81	5.9		0.014	7.2
土样 3		6.23	6.2		0.007	7.8
土样 4		10.73	5.5		1.178	5.2
土样 5		11.62	5.2		0.36	7.2

参 考 文 献

- [1] Brady D V, Montalvo J G, Jung J et al. Atomic Absorption Newsletter, 1974, 13: 118.
- [2] Stephens S C, Otaway J M, Littlejohn D. Fresenius' J. Anal. Chem., 1987, 328: 346.
- [3] Lu H H, Jiang S J. Anal. Chim. Acta, 2001, 429(2): 247.
- [4] Carlos B, de Loos-Vollebregt, Margaretha T C. J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6(5): 353.
- [5] Miller-Ihli N J. J. Anal. At. Spectrom., 1994, 9(10): 1129.
- [6] DAI Xi-li (戴秀丽). Environmental Monitoring Manage and Technology(环境监测管理与技术), 2002, 14(1): 30.
- [7] Hinds M W, Jackson K W. J. Anal. At. Spectrom., 1987, 2(5): 441.
- [8] Hinds M W, Jackson K W. J. Anal. At. Spectrom., 1988, 3(7): 997.
- [9] GAN Wu-er, SU I Meng, HE You-zhao (淦五二, 隋 梦, 何友昭). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 861.
- [10] SONG Guang-sen(宋光森). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 570.
- [11] CHEN Shi-zhong(陈世忠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1267.
- [12] DAI Xi-li, WANG Qin, LI Shao-nan(戴秀丽, 王 沁, 李绍南). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2002, 18(1): 24.
- [13] DENG Shi-lin, LI Xi-feng, ZHOU Ping(邓世林, 李新风, 周 平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(3): 106.
- [14] FU Xue-qi, YANG Shu(傅学起, 杨 树). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(5): 98.
- [15] SU Yao-dong, LIU Hong, WANG Wei-feng, et al(苏耀东, 刘 宏, 王伟峰, 等). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2000, 36(11): 506.
- [16] CHEN Heng-chu, LIU Han-dong, TANG Zhi-yong, et al(陈恒初, 刘汉东, 汤志勇, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 1998, 15(1): 44.
- [17] Bermejo-Barrera P, Moreda-Pinero A, Romero-Barbeito T, et al. Talanta, 1996, 43: 1099.
- [18] Parsons P J, Slavin W. Spectrochim. Acta, Part B, 1993, 48(67): 925.
- [19] LI Lin-de(李林德). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2000, 20(2): 58.

Direct Determination of Lead and Cadmium in Soil by Slurry-Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Matrix Modification Technique

SUN Han-wen, WEN Xiao-hua, LIANG Shi-xuan

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Baoding 071002, China

Abstract A method for the direct determination of lead and cadmium in soil by slurry-sampling graphite furnace-atomic absorption spectrometry using $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as matrix modifier was developed. The effects of slurry stability, particle size of sample, matrix modifiers, ashing temperature, atomization temperature and common coexistent components on the signal intensities of lead and cadmium were investigated. The apparent activation energies of lead and cadmium were measured based on the linear relationship between the logarithm value of atomization peak time and atomization temperature. The mechanism of matrix modification was discussed. Under optimized conditions, the detection limit was $9.05 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ for Pb and $1.76 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ for Cd. The recoveries were in the range of 91%–97% for Pb and 93%–109% for Cd. The relative standard deviations were in the range of 4.2%–7.8%.

Keywords GFAAS; Slurry-sampling; Matrix modification; Apparent activation energy; Soil; Lead; Cadmium

(Received May 10, 2005; accepted Aug. 28, 2005)