

## 程序控温消解-原子吸收光谱法分析土壤中的铅、镉、镍和铬

孔光辉\* 李勇 刘亚丽

( 云南省烟草农业科学研究院, 玉溪 653100 )

### 1 引言

近年来由于工业的快速发展和环保意识的缺失, 占全国农田总数 1/6 的耕地受到不同程度的重金属污染。因此, 准确测定土壤中的重金属, 对指导土壤的重金属修复将起到积极作用。土壤中重金属的仪器分析方法主要包括 X 射线荧光光谱法<sup>[1]</sup>、原子发射光谱法<sup>[2]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[3]</sup>以及电感耦合等离子体质谱法<sup>[4]</sup>。目前, 适合于原子吸收光谱法的土壤重金属消解方法主要依据农业标准 NY/T 1613-2008<sup>[5]</sup>。但该标准步骤较繁杂, 消解过程容易爆沸, 导致样品损失。本方法的操作过程简便可控, 对土壤重金属的测定简单易行, 准确度高, 精密度高, 能够满足大批量土壤样品重金属的测定要求。

### 2 实验部分

2.1 仪器和试剂 GGX-900 火焰原子吸收光谱仪( 北京海光仪器有限公司 )、Analyst 800 石墨炉原子吸收光谱仪( 美国 Perkin Elmer 公司 )、微控数显电热板( 莱伯泰科有限公司 )。

HCl, HNO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 均为优级纯; Pb, Cd, Cr, Ni 的基准试剂由国家钢铁材料测试中心提供( 1000 mg/L ); 所有用水均为去离子水。

2.2 样品前处理方法 (1) 程序控温消解法 准确称取 1.00 g 土壤样品至 150 mL 石英三角瓶中, 加入王水 40 mL, 加上弯径小漏斗, 控温电热板 80 °C 加热约 1 h, 至瓶内无泡沫, 然后升温至 120 °C 加热 2 h, 继续升温至 300 °C, 赶酸至湿盐状态, 以水定容至 50 mL, 过滤后进行原子吸收光谱分析。(2) 完全消解法 精确称取 1.00 g 土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中, 用水把样品润湿, 加入 15 mL HNO<sub>3</sub>、2 mL HClO<sub>4</sub> 和 10 mL HF, 加盖, 在电热板上消解至土壤溶解, 继续加热赶走 HClO<sub>4</sub>, 用少量水冲洗坩埚壁, 再加 0.5 mL HCl, 微热, 消解液定容, 待测。

2.3 标准曲线 Pb 和 Ni 可以配制为混合标准溶液, Cd 和 Cr 配制为单标标准溶液。Pb, Cd, Ni, Cr 的标准曲线分别为  $y=0.032x+0.001$ 、 $y=0.0472x$ 、 $y=0.149x+0.005$  和  $y=0.026x+0.001$ 。相关系数(  $R^2$  ) 均达到 0.999。

### 3 结果与分析

3.1 定容前后过滤的对比 按照 2.2 节的程序控温消解法处理样品, 处理好的样品分别在定容前后过滤, 两种过滤程序的实验结果见图 1。从图 1 可见, 定容前过滤得到的测量值明显低于定容后得到的测定值, 因此本实验采用定容后过滤的方法。

3.2 程序控温消解的方法与完全消解的方法对比 分别采用程序控温消解法和完全消解法进行消解。对两种消解方法得到的结果进行比较, 从表 1 可见, 两种方法数值基本吻合, 程序控温消解的稳定性较好, 适用较大数量土壤样品的前处理。

表 1 程序控温消解方法与完全消解方法对比结果  
Table 1 Results of the program controlled digestion and the completely digestion

元素 Elements	程序升温消解 Temperature programed digestion		完全消解 Complete digestion	
	测量值 Found ( mg/kg )	RSD ( % )	测量值 Found ( mg/kg )	RSD ( % )
Pb	45.1	3.9	46.9	12.4
Cd	0.27	2.7	0.31	3.2
Ni	46.9	8.1	45.5	9.5
Cr	100.5	7.4	109.1	11.1

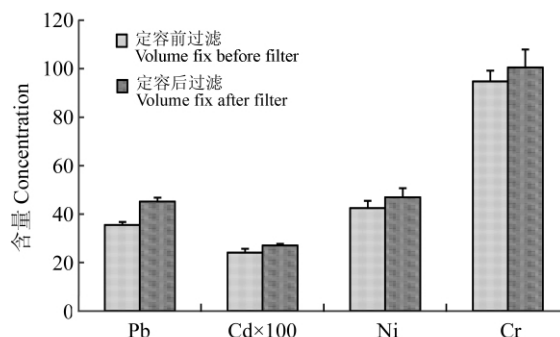


图 1 不同过滤程序对测定值的影响

Fig. 1 Influence of filter program on detection results

3.3 方法回收率 根据土壤中各重金属元素的实际含量, 分别选定高、低两个浓度梯度标准样品加入到实际样品中, 按照 2.2 节方法对样品进行处理和测定, 并计算回收率。结果表明, 铅的回收率在 91.2% ~ 109.8% 之间, 平均回收率

2012-09-03 收稿; 2012-10-15 接受

本文系云南省烟草专卖局基金( No. 2011YN03 ) 资助

\* E-mail: 13908776036@163.com

为 100.4%; 镉的回收率在 96.7% ~ 102.0% 之间, 平均回收率为 99.4%, 镍的回收率在 92.0% ~ 98.0% 之间, 平均回收率为 95.0%, 铬的回收率在 93.0% ~ 95.0% 之间, 平均回收率为 94.0%。

3.4 与标准物比对 采用 2 个国家土壤标准物质进行验证, 结果见表 2。从表 2 可知, 本方法的测量值与标准值吻合。与完全消解方法相比, 本方法测定的平均值与标准值更为接近, 说明本方法具有较好的准确性。

表 2 国标样品验证实验结果

Table 2 Detection results of national standard samples

	Pb ( mg/kg $n=5$ )		Cd ( mg/kg $n=5$ )		Ni ( mg/kg $n=5$ )		Cr ( mg/kg $n=5$ )	
	GBW07406	GBW07407	GBW07406	GBW07407	GBW07406	GBW07407	GBW07406	GBW07407
标准值 Standard value	314±20	14±4	0.13±0.04	0.08±0.033	53±5	276±23	75±8	410±35
程序控温消解 TPD method	319.6±5.1	17.1±0.3	0.1±0.002	0.1±0.003	51.9±0.6	264.1±10	82.6±2.7	395.8±17.8
完全消解 CD method	322±0.6	18.9±1.1	0.2±0.013	0.1±0.004	46.2±0.2	249.8±8.5	85.8±3.2	387.6±12

Note: TPD, temperature programed digestion; CD, complete digestion from method NY/T 1613-2008.

## Reference

- HAN Ping, WANG Ji-Hua, LU An-Xiang, MA Zhi-Hong, PAN Li-Gang. *Spectroscopy Spectral Analysis*, **2012**, 13(3): 826-829  
韩平, 王纪华, 陆安祥, 马智宏, 潘立刚. *光谱学与光谱分析*, **2012**, 13(3): 826-829
- CHEN Chun, LIU Dan, LU Xin-Yan, LI Jin-Feng, WANG Qi, SHEN Jin-Chao. *Envir. Monit. Forew.*, **2011**, 3(2): 16-20  
陈纯, 刘丹, 路新燕, 李金峰, 王琪, 申进朝. *环境监控与预警*, 2011, 3(2): 16-20
- WANG Lin-Ping, ZHANG Jun, SUN Hai-Xu, MA Jing-Jing, TU Bu-Xin, GUO Wei, YUAN Zhuo-Bin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(5): A027  
王林平, 张君, 孙海旭, 马静静, 图布新, 郭伟, 袁倬斌. *分析化学*, **2009**, 37(5): A027
- FAN Qin-Qin, YANG Xu-Ri, WANG Ya-Ping, ZHOU Yong, ZHOU Ying. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(5): A059  
范琴琴, 杨旭日, 王萍亚, 周勇, 周瑛. *分析化学*, **2009**, 37(5): A059
- LIU Feng-Zhi, CAI Ming, LIU Yan. NY/T1613-2008. Beijing: Standards Press of China, **2008**  
刘凤枝, 蔡明, 刘岩. NY/T1613-2008. 北京: 中国标准出版社, **2008**

## Determination of Lead, Cadmium, Nickel, and Chromium in Soil by Temperature Programed Digestion-Atomic Absorption Spectrometry

KONG Guang-Hui\*, LI Yong, LIU Ya-Li

(Analysis & Test center, Yunnan Academy of Tobacco Agricultural Sciences, Yuxi 653100, China)

**Abstract** A temperature programed digestion-atomic absorption spectrometry method was established for the determination of lead, cadmium, nickel, and chromium in soil. The temperature program for digestion was set as 80 °C for 1 h, 120 °C for 2 h, and 300 °C for the remove of acid solution. The result shows that the average recoveries for lead, cadmium, nickel, and chromium were 100.4%, 99.4%, 95.0%, and 94.0%, respectively. Verified by the standard samples GBW07406 and GBW07407, the established method was found to have a good accuracy. In comparison with the traditional digestion method, the established method in this study was proved to have better accuracy and precision. This method was also proved to have good operability and it's easy to spread.

**Keywords** Temperature programed digestion; Atomic absorption spectrometry; Soil; Heavy metal

( Received 3 September 2012; accepted 15 October 2012)