

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.01.004

火焰和石墨炉原子吸收分光光度法检测镉的精度分析

魏本杰¹, 曾晓希¹, 蒋辉云², 朱生翠¹, 汤建新¹

(1. 湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用省重点实验室, 湖南 株洲 412007;
2. 株洲市环境监测中心站, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解法, 彻底破坏土壤矿物晶格, 使样品中的待测元素镉全部进入试液, 然后通过样品检测试验、加标回收试验、质控试验, 分析火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法检测土壤中重金属镉的精确度。研究表明: 前者检测样品结果相对标准偏差(RSD)在3%以内, 回收率在89%~95%之间, 土壤标样GSS-5的室内相对标准偏差为4.8%, 相对误差在±5%以内; 后者样品检测结果的相对标准偏差较高, 在5%~10%之间, 回收率在80%~90%之间, 土壤标样GSS-5的室内相对标准偏差为8.5%, 相对误差为-6.21%。由分析结果可知, 火焰原子吸收法较石墨炉原子吸收法能更精确和稳定地检测土壤中重金属镉, 但是检出限较高。

关键词: 土壤; 重金属镉; 石墨炉原子吸收分光光度法; 火焰原子吸收分光光度法

中图分类号: X502

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)01-0016-04

Analysis on the Accuracy of Cadmium Determination by FAAS and GFAAS

Wei Benjie¹, Zeng Xiaoxi¹, Jiang Huiyun², Zhu Shengcui¹, Tang Jianxin¹

(1. Provincial Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Zhuzhou Environment Monitoring Station, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to make all the measured cadmium of soil sample into test solution, a method by adding hydrochloric acid, nitric acid, hydrogen fluoride and perchloric acid is used to completely digest soil mineral lattice. And the accuracy of determining the heavy metal cadmium in soils by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) are analyzed through the experiments of sample detection, recovery of standard addition and quality control. The results show that: the former's relative standard deviation(RSD) is within 3%, the rate of recovery is between 89%~95%, the indoor relative standard deviation of soil sample GSS-5 is 4.8% whose relative error is within ±5%. The latter's RSD is relatively higher which is between 5%~10%, the rate of recovery is between 80%~90%; the indoor standard deviation of soil sample GSS-5 reaches to 8.5% whose relative error is -6.21%. Compared with GFAAS, FAAS is more precise and stable, but its detection limit is higher.

Keywords: soil; heavy metal Cd; GFAAS; FAAS

收稿日期: 2012-10-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31100082), 株洲市科技专项基金资助重大项目(11ZZKJ-03), 湖南工业大学自然科学基金资助项目(2011HZX02), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目(CX1205), 湖南省科技厅科技计划基金资助项目(2012SK4028)

作者简介: 魏本杰(1987-), 男, 山东莒南人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为环境微生物,

E-mail: weibenjiejie2006@126.com

通信作者: 汤建新(1965-), 男, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米材料与生物传感器研究,

E-mail: jxtang0733@163.com

0 引言

在土壤重金属背景值中,镉含量较其他重金属含量偏低,土壤中总镉的检测可以采用火焰原子吸收分光光度法(flame atomic absorption, FAAS)和石墨炉原子吸收分光光度法(graphite furnace atomic absorption, GFAAS)^[1],火焰法对土壤总镉的检测范围为0.025 mg/kg以上,石墨炉法的检测范围是0.005 mg/kg以上^[2]。然而,与火焰原子吸收法相比,石墨炉原子化器中的自由原子浓度高,停留时间长,同时基体成分浓度也高,所以石墨炉原子吸收法的基体干扰和背景吸收较火焰法严重得多,结果表现为检测结果稳定性较差^[3-4]。本文采用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法,塞曼效应背景校正技术扣除背景值,检测2种土壤中镉含量。利用样品检测试验、加标回收试验、标准土壤质控试验,分析比较2种方法检测土壤重金属镉的精确度和检出限^[5],为土壤重金属镉的常规检测提供参考和建议。

1 试验部分

1.1 试验试剂与仪器

1) 试剂 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯;硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯;硝酸溶液:1+5,用上述优级纯硝酸配制;氢氟酸(HF): $\rho=1.49$ g/mL;高氯酸(HClO₄): $\rho=1.68$ g/mL,优级纯;磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄,优级纯)水溶液,其质量分数为5%;0.1 g/L镉标准储备液,优级纯;标准土壤:ESS-3, GSS-5;超纯水。

2) 仪器 日立Z-2000系列原子吸收分光光度计,日本日立公司生产;微波消解仪,德国Berghof公司生产;自动控温电热板,北京水表厂生产;Milli-Q超纯水处理系统,美国Millipore公司生产;电子分析天平,瑞士Mettler-Toledo公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 试液的制备和测定

1) 试液的制备

土壤样品采集后,在室内自然风干,去除杂草、石块等,用木锤将土壤研磨碎,过100目筛,称取0.3 g,给3种土壤编号为1,2,3,每种土壤做3份平行样,经消解定容至50 mL,消解液分别用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法检测镉含量。

2) 空白试验

用蒸馏水代替试样,采用与1)中相同的步骤和试剂,制备空白溶液,然后进行测定。在本试验中,每组制备2份空白溶液。

3) 标准曲线

用标准储备液分别配制质量浓度为0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 mg/L的火焰原子吸收标准液和质量浓度为0, 0.4, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 μ g/L的石墨炉原子吸收标准液。然后用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法分别由低浓度到高浓度测定标准使用液。

4) 分析结果的计算

土壤样品中镉的质量分数 w 按下式计算:

$$w=(w^* \times V)/[m(1-w(\text{H}_2\text{O}))],$$

式中: w^* 为试液的吸光度减去空白试验的吸光度,然后在校准曲线上查得镉的质量分数;

V 为试液定容的体积;

m 为称取试样的质量;

$w(\text{H}_2\text{O})$ 为试样中水分的质量分数。

1.2.2 加标回收试验

为了考察标准的可靠性,称取2号土壤3份,每份1 g,分别加入1 mg/L的镉标准液0.96, 1.44, 1.92 mL,并和待测试样一起消解、定容、检测。

1.2.3 质控试验

用标准土壤GSS-5作为质控标样进行火焰原子吸收、石墨炉原子吸收检测。标准土壤采用和试样相同的方法进行消解、检测,将标准土壤制备成全程序待测液,然后进行测定,每批次设置3个平行样。

1.2.4 检出限的检测

分别用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法对空白样品做20次检测。按下面的公式求得检出限

$$C_L=3D_s/K,$$

式中: D_s 为空白值的标准偏差;

K 为校准曲线的灵敏度。

2 结果讨论

2.1 样品测定

2.1.1 检测条件的选择

2种检测方法的检测条件设定见表1。

表1 测定条件

Table 1 Determination conditions

石墨炉原子吸收法		火焰原子吸收法	
参数	设置	参数	设置
测定波长/nm	228.8	测定波长/nm	228.5
通带宽度/nm	1.3	通带宽度/nm	1.3
灯电流/mA	6	灯电流/mA	9
干燥/($^{\circ}$ C/s)	80~140/30	PMT电压/V	523
灰化/($^{\circ}$ C/s)	350/20	燃烧器高度/mm	5
原子化/($^{\circ}$ C/s)	1 700/5	火焰类型	Air-C ₂ H ₂
Ar气流量/(L·min ⁻¹)	0.22	燃气流量/(L·min ⁻¹)	2
清除/($^{\circ}$ C/s)	2 200/4	延迟时间/s	5
进样量/ μ L	20	检测时间/s	5

2.1.2 校准曲线

按照测定方法，检测不同质量浓度标准使用液的吸光度，结果见表2。根据表2的结果绘制标准曲线，见图1和图2。

表2 标准液的检测结果

Table 2 The detection results of the standard solution

检测方法	质量浓度	吸光度
火焰原子吸收法	0.00	-0.000 6
	0.05	0.010 3
	0.10	0.020 1
	0.20	0.039 6
	0.50	0.092 5
	1.00	0.182 0
石墨炉原子吸收法	0.00	0.007 8
	0.40	0.032 7
	1.00	0.059 5
	2.00	0.099 4
	3.00	0.139 5
	4.00	0.180 6

注：火焰原子吸收法时标液质量浓度单位为 mg/L；石墨炉原子吸收法时标液质量浓度单位为 μg/L。

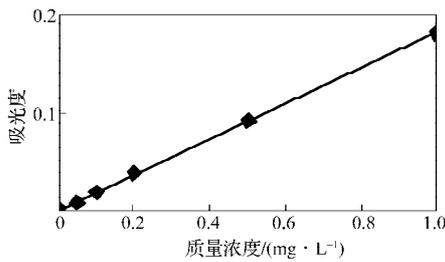


图1 火焰原子吸收校准曲线
Fig. 1 Calibration curve of FAAS

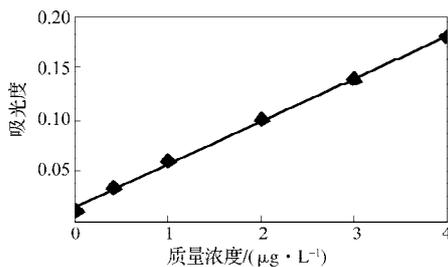


图2 石墨炉原子吸收校准曲线
Fig. 2 Calibration curve of GFAAS

图1中标准曲线拟合方程为 $y=0.176 2x + 0.002 6$ ，相关系数 $R^2=0.999 7$ ；图2中标准曲线拟合方程为 $y=0.042 2x-0.013 5$ ，相关系数 $R^2=0.997 3$ 。两图中标准曲线相关系数都较高，均符合朗伯-比尔定律，线性良好。图1火焰原子吸收校准曲线较图2的拟合度更高，这表明火焰原子吸收分光光度法检测镉的结果较石墨炉原子吸收法更精确。

2.1.3 样品测定结果

分别采用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法

检测土壤样品镉的质量分数，结果见表3。

表3 土壤样品检测及分析结果

Table 3 The testing and analysis results of soil sample

检测方法	土壤样品	土壤平行样品中镉的质量分数 / (mg · kg ⁻¹)			RSD/%
火焰原子吸收法	1	0.315 0	0.331 0	0.333 0	3.023 2
	2	0.489 0	0.489 0	0.467 0	2.637 0
	3	4.530 0	4.530 0	4.540 0	0.067 4
石墨炉原子吸收法	1	0.339 3	0.316 5	0.306 9	5.186 1
	2	0.476 1	0.458 8	0.421 0	6.234 6
	3	3.930 0	4.138 0	4.736 0	9.801 4

由表可知，火焰原子吸收法检测结果的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 均低于石墨炉原子吸收法，前者检测方法的稳定性明显高于后者。石墨炉原子吸收法检测3号土壤镉含量的结果稳定性较差，RSD较高。因3号土壤镉含量较高，增大了实验的误差，在用石墨炉原子吸收法检测前需对待测液进行稀释。

2.2 加标回收试验结果

为了验证样品测定结果的可靠性，对土壤样品中镉含量的检测进行加标回收试验，结果见表4。

表4 加标回收试验检测结果

Table 4 The experiment results of recovery of standard addition

检测方法	样品镉的质量分数 / (μg · g ⁻¹)	镉的加入量 / μg	加标后样品中镉的质量分数 / (μg · g ⁻¹)	回收率 / %
火焰原子吸收法	0.480	0.96	1.34	89.6
		1.44	1.81	92.1
		1.92	2.29	94.3
石墨炉原子吸收法	0.480	0.96	1.32	87.2
		1.44	1.70	84.7
		1.92	2.20	89.5

注：试验中加入的是镉标准液，表中已换算成镉的加入量。

由表可知，在土壤样品中加入镉标准溶液后，最终质量分数均在加入前2~5倍之间，且总质量分数均未超过校准曲线的90%，符合加标回收试验的最佳标准。同时，用火焰原子吸收法做加标回收试验的回收率在89.6%~94.3%之间，满足火焰原子吸收法检测土壤重金属加标回收率在85%~115%之间的要求；用石墨炉原子吸收法做加标回收试验的回收率在84.7%~89.5%之间，满足石墨炉原子吸收法检测土壤重金属加标回收率在80%~120%之间的要求。

2.3 质控试验结果

检测过程中，3个平行样品的检测结果相对标准偏差不超过10%，以确保检测的精确度。土壤标样GSS-5的重金属含量检测结果以及对检测方法的精

精度和准确度分析见表 5。火焰原子吸收法检测土壤样品 GSS-5 的室内相对标准偏差和相对误差的绝对值均小于石墨炉原子吸收法的检测分析结果, 这表明火焰原子吸收法较石墨炉原子吸收法的精准度高。

表 5 2 种方法的精密度和准确度
Table 5 The precision and accuracy of the two methods

检测方法	土壤标样	质量分数保证值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	总均值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	室内相对标准偏差 / %	相对误差 / %
火焰原子吸收法	GSS-5	0.450 ± 0.060	0.430	4.8	-4.40
石墨炉原子吸收法			0.422	8.5	-6.21

2.4 检出限试验结果

用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法对空白试样分别进行 20 次试验, 试验结果及分析见表 6。由表可知, 前者检出限 C_L 为 0.002 0 mg/L, 后者 C_L 为 0.030 9 $\mu\text{g/L}$, 石墨炉原子吸收法可以检测出的镉最低质量浓度显著低于火焰原子吸收法的检出限。

表 6 检出限试验结果及分析

Table 6 The testing and analysis results of detection limit

检测方法	吸光度	结果分析
火焰原子吸收法	-0.000 2, -0.000 3, -0.000 2, -0.000 6,	$D_s=0.000 16,$ $K=0.176 2,$ $C_L=0.002 0 \text{ mg/L}$
	-0.000 3, -0.000 2, -0.000 2, -0.000 1,	
	-0.000 2, -0.000 3, -0.000 4, -0.000 3,	
	-0.000 3, -0.000 4, -0.000 3, -0.000 2,	
	-0.000 2, -0.000 3, -0.000 1, -0.000 1,	
石墨炉原子吸收法	0.007 8, 0.008 4, 0.007 7, 0.007 8, 0.007 0,	$D_s=0.000 43,$ $K=0.042 2,$ $C_L=0.030 9 \mu\text{g/L}$
	0.007 1, 0.007 5, 0.007 1, 0.006 9, 0.007 3,	
	0.007 4, 0.007 6, 0.008 0, 0.007 6, 0.007 4,	
	0.007 2, 0.007 7, 0.007 6, 0.006 4, 0.007 0	

3 结语

利用全消解方法, 通过样品检测试验、加标回收试验、标准土壤质控试验, 比较了火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法检测镉的精确度和检出限的差异。以上试验均表明, 火焰原子吸收法的精确度高于石墨炉原子吸收法, 但是后者的检出限低于前者, 石墨炉原子吸收法适合较低浓度镉的检测。

参考文献:

[1] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 17141—1997 土壤质量铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].

北京: 中国标准出版社, 1997: 93-98.

State Environmental Protection Administration, State Bureau of Technical Supervision. GB/T 17141—1997 Soil Quality, Lead and Cadmium Determination, and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997: 93-98.

[2] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995: 1-3.

State Environmental Protection Administration, State Bureau of Technical Supervision. GB/T 15618—1995 Environmental Quality Standard for Soils[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995: 1-3.

[3] 张耀武, 冯歆轶. 微波消解电感耦合等离子体质谱测定糖果中钛含量[J]. 分析仪器, 2011(6): 27-29.

Zhang Yaowu, Feng Xinyi. Determination of Ti Content in Candy by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Analytical Instrumentation, 2011(6): 27-29.

[4] 张 飞. 土壤中重金属测定方法探讨[J]. 上海环境科学, 2010, 29(2): 74-77.

Zhang Fei. An Approach to the Method for Determination of Heavy Metal Contents in Soil[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2010, 29(2): 74-77.

[5] 梁延鹏, 刘辉利, 朱义年, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量钡[J]. 干旱环境检测, 2006, 20(2): 65-68.

Liang Yanpeng, Liu Huili, Zhu Yinian, et al. Determination of Trace Barium in Water by GFAAS[J]. Arid Environmental Monitoring, 2006, 20(2): 65-68.

[6] 白英彬, 白英奇. ICP-OES法测定铝厂赤泥中的稀土元素[J]. 分析仪器, 2011(6): 30-33.

Bai Yingbin, Bai Yingqi. Determination of Rare Earth Elements in Red Mud by ICP-OES[J]. Analytical Instrumentation, 2011(6): 30-33.

(责任编辑: 邓光辉)