Thermo SCIENTIFIC iCE 3500 石墨炉原子吸收测定土壤和沉积物中镉元素含量

王飞，高光晔，荆淼

赛默飞世尔科技应用中心，痕量元素分析

简介

2016 年 5 月 28 日，国务院印发了《土壤污染防治行动计划》，简称“土十条”。这一计划的发布可以说是这个土壤修复事业的里程碑事件。土壤是经济社会可持续发展的物质基础，关系人民群众身体健康，关系美丽中国建设，保护好土壤环境是推进生态文明建设和维护国家生态安全的重要内容。

当前，我国土壤环境总体状况堪忧，部分地区污染较为严重，为切实加强土壤污染防治，逐步改善土壤环境质量，制定本行动计划。全面强化监管执法，重点监测土壤中镉、汞、砷、铅、铬等重金属和多环芳烃、石油烃等有机污染物。加大执法力度，将土壤污染防治作为环境执法的重要内容，充分利用环境监管网格，加强土壤环境日常监管执法。严厉打击非法排放有毒有害污染物、违法违规存放危险化学品、非法处置危险废物、不正常使用污染治理设施、监测数据弄虚作假等环境违法行为。

本文采用 iCE3500 原子吸收光谱仪，以国家环境保部 GB/T17141-1997 为指导方法，通过对样品前处理方法、仪器条件、石墨炉加热程序等内容进行了研究和优化，详细地介绍了土壤和沉积物中中镉元素石墨炉测量方法的研究报告。

实验部分

仪器介绍

Thermo Scientific iCE3500 原子吸收光谱仪

iCE3500 原子吸收光谱仪有别于其它传统设计的仪器，采用人体工程学设计，独特的对称光路结构、光学双光路设计，包括：

- 无需更换和校准的双原子化系统；
- 双背景校正功能；
- 独特一体化的石墨炉可视进样系统；

其采用动态光学控温的石墨炉系统，可配置普通和交流塞曼石墨炉，具有升温高、速率快、背景校正精度高及石墨管适用性强、使用寿命长等特点。

方法提要

按照国家环境保护部 GB/T14171-1997 标准要求，试样采用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸方式溶解后，在硝酸介质中，按照选定的仪器参数条件和优化后的石墨炉加热程序，以磷酸氢二铵试剂做为基体改进剂，有效地去除了基体组份影响和避免了镉元素在灰化阶段的损失，从而准确地进行了土壤和沉积物中镉元素含量的测定。

试剂

- 硝酸，65% v/v（Trace Metal，Fisher Scientific）；
- 氢氟酸，40% v/v（Trace Metal，Fisher Scientific）；
- 盐酸，37% v/v（EMSURE，国药集团）；
- 高氯酸，（GR，国药集团）；
- 镉（Cd）标准溶液，1000ug/mL（国家标准物质研究中心）；
- 基体改进剂：2% 磷酸氢二铵或草酸（m/v）；

实验设备及器皿

- iCE 3500 原子吸收分光光度计（Thermo Scientific）；
- Cd 空心阴极灯（Thermo Scientific）；
- Ω 平台石墨管（9423 490 20101 Thermo Scientific）
- 超纯水机（Fisher Scientific）；
- 20~100uL、200~1000uL 微量移液器（Fisher Scientific）；
- 25、50、100mL HPDE 容量瓶（NALGENE）；
- 聚四氟乙烯烧杯；

标准溶液制备

Pb 标准曲线：

依次配制 1%硝酸介质中浓度为 0.00ng/mL、1ng/mL、2ng/mL、4ng/mL、6ng/mL、10ng/mL 的 Cd 标准工作液；建议：由于 iCE3500 原子吸收光谱仪配备了高精度进样的自动进样器并具有自动稀释功能，用户可以仅配制单一浓度为 10ng/mL 的 Cd 标准工作液，通过 Solaar 操作软件自动完成相应浓度的进样设置。

样品前处理

按照 GB/T1417-1997 6.1 试液制备步骤，准确称取样品 0.2g 于聚四氟乙烯烧不中，加入 5mL 硝酸、5mL 盐酸、4mL 氢氟酸、2mL 高氯酸后放置于控温电板上加热消解样品（对于含有较高有机质组份的土壤和沉积物应增加预消解过程），高氯酸烟近冒尽后即完成样品消解（根据样品情况确定是否需要增加此步的重复操作过程），加入 1mL 硝酸及适量水复溶解盐类，之后冷却并稀释至 25mL，摇匀即得待测溶液；同法同时制备试剂空白溶液。

方法优化

仪器参数

分析波长：228.8nm，光谱通带：0.5nm；

测量方式：峰高，背景校正：塞曼；

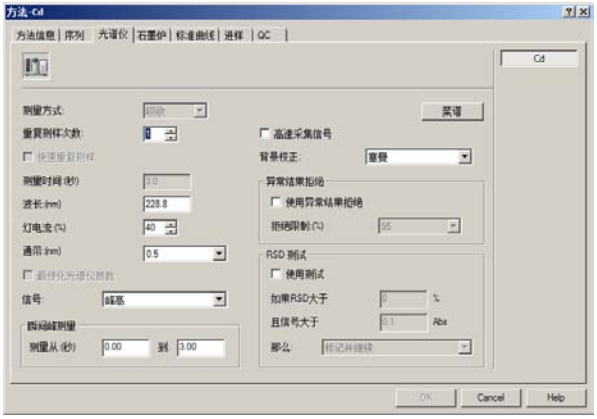


图 A　Solaar 操作软件光谱仪参数界面

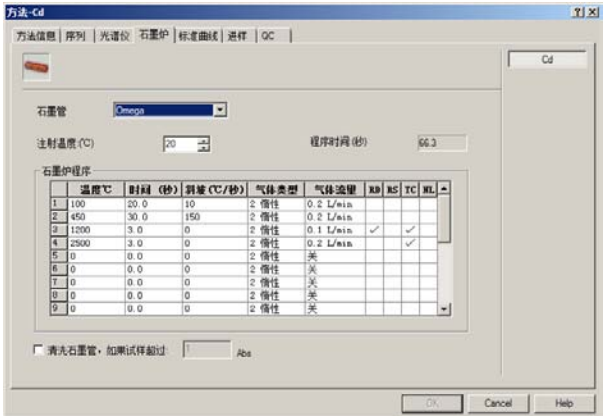


图 B　Solaar 操作软件石墨炉升温参数界面

石墨管类型：Ω 平台石墨管（9423 490 20101），样品注入温度：20℃；

干燥温度：100℃，保持时间 20 秒，升温速率：10℃/秒，通气 0.2L/min；

灰化温度：450℃，保持时间 30 秒，升温速率：150℃/秒，通气 0.2L/min；

原子化温度：1200℃，原子化时间 3 秒，升温速率：直接升温，通气 0.1L/min；

除残温度：2500℃，除残时间 3 秒，通气 0.2L/min；

标准曲线：0.00ng/mL、2ng/mL、4ng/mL、6ng/mL、8ng/mL、10ng/mL，手动或自动稀释方式；

曲线拟合方式：最小线性二乘法；

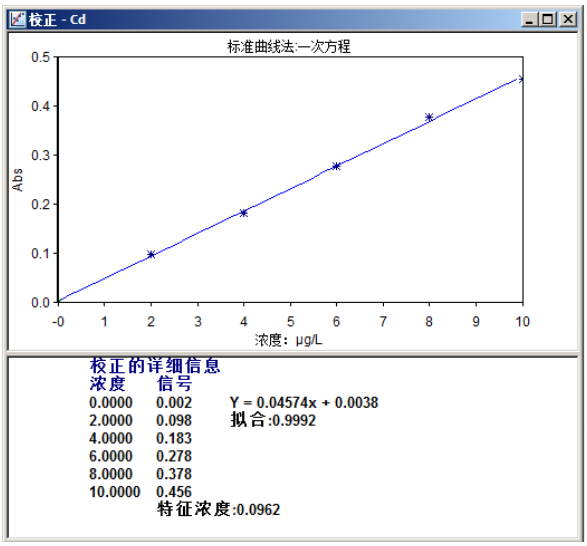
进样体积：10uL，基体改进剂 5uL；

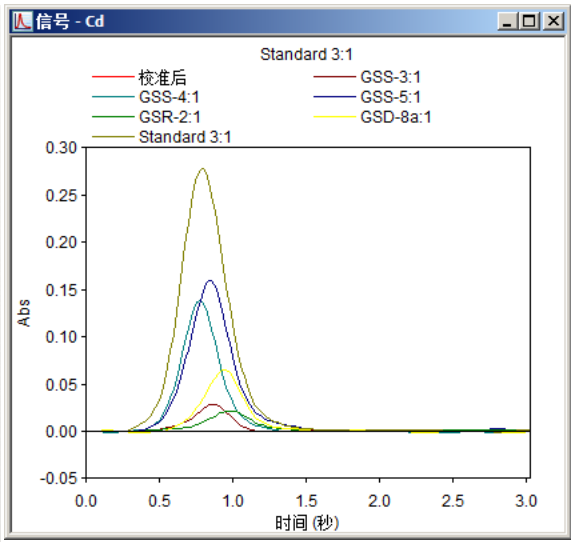
分析结果

标准曲线信息

曲线方程：Y=0.04574X+0.0355，回归系数 R^2=0.9992，r=0.9996。

根据标准曲线计算，该条件下 Cd 的特征浓度（依据 JJG 694 原子吸收检测规程，以产生 0.0044Abs 或产生百分之一吸收时所对应的浓度）为 0.0962ng/mL，因此该方法条件下准确定量下限为 0.0096ug/g。





测量结果及精密度

实验选取了土壤、水沉积物和岩石 5 种成分分析标准物质进行了测量，5 份标准物质的实际测量结果均能够控制在标准物质的推荐值范围内，具有较高的准确性，各标准物质的测量精密度均小于 3%以内。

样品名称	吸光度	FLAGS	溶液浓度	样品结果	标准物质推荐值
	Abs (峰高)		μg/L	μg/g	μg/g
Blank	0.0022		0		
Standard 1	0.0985		2		
Standard 2	0.1826		4		
Standard 3	0.2778		6		
Standard 4	0.3778		8		
Standard 5	0.4560		10		
GSS-3	0.0285		0.541	0.068	0.060±0.009
GSS-4	0.1386		2.948	0.368	0.35±0.06
GSS-5	0.1598		3.411	0.426	0.45±0.06
GSD-8a	0.0650		1.339	0.167	0.16±0.01
GSR-2	0.0216		0.390	0.049	0.061±0.021
BLK	0.0007	C	-0.067	-0.008	

讨论

实验采用 Thermo Scientific iCE3500 石墨炉原子吸收进行了土壤和沉积物中镉元素石墨炉测量方法的研究，数据表明，该方法分析速度快、定量下限低，满足检测周期短和灵敏度高的要求，同时保证具有较高的分析精密度和测量结果准确度，满足环境、农业、化探等行业中对 Cd 元素检测运行成本、分析速度、灵敏度和稳定性的要求。