

WFX 系列原子吸收火焰法检测土壤

中的铜、锌、铅、镍、铬

(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 北京 100084)

摘要: 土壤无机污染中以重金属比较突出, 铜、锌、铅、镍、铬都是是环境土壤中广泛存在重金属污染物。它们在土壤中不能自然分解, 易于通过食物链在人体内蓄积, 超过有害浓度后将严重危害人体健康。针对土壤中这些重金属成分含量的检测是污染控制和治理的先决条件。本文介绍了使用火焰原子吸收法测定土壤中铜、锌、铅、镍、铬含量的方法, 具有操作简单, 测量速度快, 成本较低等优点。在本文规定的使用条件下使用 WFX 系列原子吸收分光光度计火焰法测定样品中的铜、锌、铅、镍、铬含量, 方法测量准确度和回收率较好。当称样量为 0.5g 并定容体积为 50mL 时, 本方法这五种元素的检出限分别为 1mg/kg、1mg/kg、10mg/kg、3mg/kg、4mg/kg, 测定下限分别为 4mg/kg、4mg/kg、40mg/kg、12mg/kg、16mg/kg。

关键词: 重金属;原子吸收分光光度

土壤中的重金属污染是土壤无机污染物的主要来源。土壤中重金属元素主要有自然来源和人为输入两种途径: 在自然因素中, 成土母质和成土过程对土壤重金属含量的影响很大; 人为因素中则是工业、农业和交通等人类活动引起的重金属污染占比较高。

由于重金属不能为土壤微生物所分解, 易于不断积累增长, 并可能转化为毒性更大的甲基化物, 然后通过动植物食物链在人体内蓄积, 当超出一定浓度限制时就会引发多种疾病, 对人体健康造成极大的危害。土壤重金属元素的检测方式: 常见的重金属元素检测方法有 AAS 法、AFS 法、ICP-MS 法、ICP-AES 法、ICP-OES 法等。其中 AAS (原子吸收) 法以其测量精度高、适用元素广泛、选择性好、操作简单、运行成本低等优点, 在重金属元素含量测定方面应用广泛。

1 重金属检测方法、标准及原理

1.1 土壤重金属元素的分析方法标准

目前, 我国关于根据使用仪器种类、检测元素类别等不同, 已经出台了一系列土壤中重金属元素分析方法标准, 既有国家推荐标准也有环境保护标准。比如 GB/T 17141-1997 、

HJ 491-2019、HJ 766-2015、HJ 781-2015、HJ 1080-2019 等，由于数量比较繁多，在此不一列举。

1.2 适用标准

本方法参照国家环境保护标准《HJ 491-2019 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬》进行测定。该标准在 2019 年代替《HJ 491-2009 土壤 总铬的测定》，扩项增加了铜、锌、铅、镍元素的测定。

1.3 测试原理

土壤和沉积物经酸消解后，试样中的铜、锌、铅、镍、铬在空气-乙炔火焰中原子化，其基态原子分别对铜、锌、铅、镍、铬的特征谱线选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铜、锌、铅、镍、铬的浓度成正比。

2 仪器设备

2.1 仪器配置

WFX 系列原子吸收分光光度计；

无油空压机。

2.2 试剂耗材

标准溶液：铜、锌、铅、镍、铬单元素标准储备液， $\rho=1000\mu\text{g/mL}$ ；

硝酸酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/mL}$ ，分析纯；

盐酸： $\rho(\text{HCL})=1.19\text{g/mL}$ ，分析纯；

氢氟酸： $\rho(\text{HF})=1.49\text{g/mL}$ ，分析纯；

高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.68\text{g/mL}$ ，分析纯；

燃气：高纯乙炔，纯度 $\geq 99.9\%$ ；

土壤标准物质：GBW07423 洪泽湖积物（GSS-9）。

3 测试方法

3.1 测试条件

3.1.1 仪器条件

表 1 各元素测定仪器条件

元素	测定波长 (nm)	光谱带宽 (nm)	灯电流 (mA)	负高压 (V)	阻尼常数 (s)
Cu	324.75	0.2	3	247	2
Zn	213.86	0.2	3	310	2
Pb	283.31	0.2	3	261	2
Ni	232.00	0.2	5	254	2
Cr	357.87	0.2	6	255	2

3.1.2 火焰条件

表 2 各元素测定火焰条件

元素	燃烧器高度 (mm)	空气压力 (MPa)	乙炔压力 (MPa)	乙炔流量 (L/min)
Cu	7	0.22	0.07	1.2
Zn	7	0.22	0.07	1.2
Pb	7	0.22	0.07	1.5
Ni	7	0.22	0.07	1.2
Cr	12	0.22	0.07	2.5

3.2 测试过程

3.2.1 标准曲线配制

取一系列 100ml 容量瓶，用 1%硝酸溶液分别稀释各元素标准储备液，配制成标准系列。

按照仪器测量条件，用标准曲线零浓度点调节仪器零点，由低浓度到高浓度一次测定标准系列的吸光度，以各元素标准系列质量浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

表 3 各元素标准系列浓度

元素	标准系列 (µg/mL)					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Cu	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00

Zn	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	0.80
Pb	0.00	0.50	1.00	5.00	8.00	10.0
Ni	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00
Cr	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00

3.2.2 样品制备

称取 0.5g（精确至 0.1mg） GSS-9 土壤标准物质样品，按照国家环境保护标准《HJ 491-2019 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬》要求的试样制备方法进行溶样前处理，最后定容至 50mL，待测。

4 测试结果

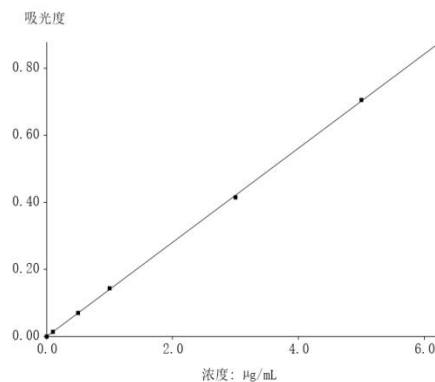
4.1 样品中各元素的测定结果

表 4 各元素测定结果

样品名称	元素	测定值	标准认定值及不确定度
		(mg/kg)	(mg/kg)
GBW07423	Cu	27.20	25±3
	Zn	60.76	61±5
洪泽湖积物 (GSS-9)	Pb	24.65	25±3
	Ni	32.79	33±3
	Cr	74.60	75±5

4.2 工作曲线

铜、锌、铅、镍、铬标准溶液测定工作曲线相关系数 r 均在 0.999 以上。



曲线方程: $A = 0.140404 C - 0.000096$

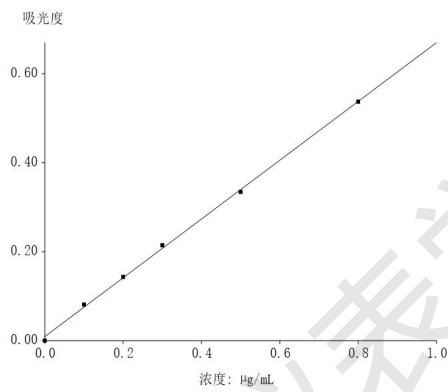
相关系数: 0.999925

D. L. : 0.004273 μ g/mL

C. C. : 0.031338 μ g/mL

标准样品	Abs	空白校正	反算浓度
Cu 标准 (0 μ g/mL)	0.0000	0.0000	0.0007
Cu 标准 (0.1 μ g/mL)	0.0137	0.0137	0.0983
Cu 标准 (0.5 μ g/mL)	0.0701	0.0701	0.5000
Cu 标准 (1 μ g/mL)	0.1436	0.1436	1.0234
Cu 标准 (3 μ g/mL)	0.4149	0.4149	2.9557
Cu 标准 (5 μ g/mL)	0.7050	0.7050	5.0219

图 1 Cu 工作曲线图形及数据



曲线方程: $A = 0.661152 C + 0.009102$

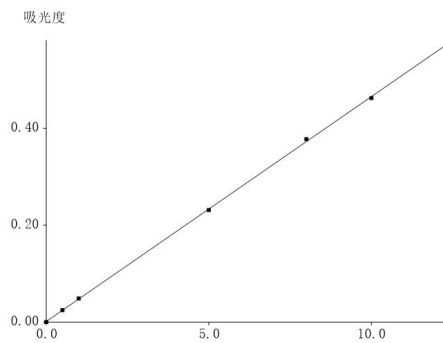
相关系数: 0.999468

D. L. : 0.000454 μ g/mL

C. C. : 0.006655 μ g/mL

标准样品	Abs	空白校正	反算浓度
Zn 标准 (0 μ g/mL)	0.0009	0.0001	-0.0136
Zn 标准 (0.1 μ g/mL)	0.0819	0.0811	0.1089
Zn 标准 (0.2 μ g/mL)	0.1440	0.1432	0.2028
Zn 标准 (0.3 μ g/mL)	0.2154	0.2146	0.3108
Zn 标准 (0.5 μ g/mL)	0.3351	0.3343	0.4919
Zn 标准 (0.8 μ g/mL)	0.5383	0.5375	0.7992

图 2 Zn 工作曲线图形及数据



曲线方程: $A = 0.046401 C + 0.001164$

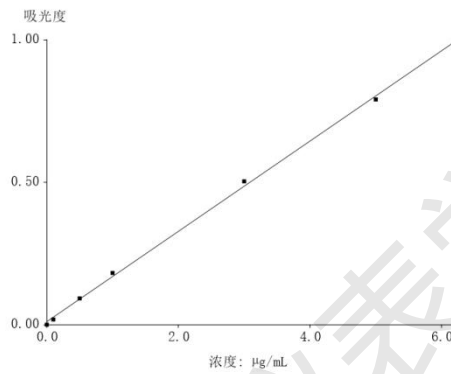
相关系数: 0.999891

D. L. : 0.010215 $\mu\text{g}/\text{mL}$

C. C. : 0.094826 $\mu\text{g}/\text{mL}$

标准样品	Abs	空白校正	反算浓度
Pb 标准(0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0011	-0.0001	-0.0272
Pb 标准(0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0257	0.0245	0.5029
Pb 标准(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0500	0.0488	1.0266
Pb 标准(5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.2324	0.2312	4.9576
Pb 标准(8 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.3786	0.3774	8.1084
Pb 标准(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.4632	0.4620	9.9316

图 3 Pb 工作曲线图形及数据



曲线方程: $A = 0.158530 C + 0.010818$

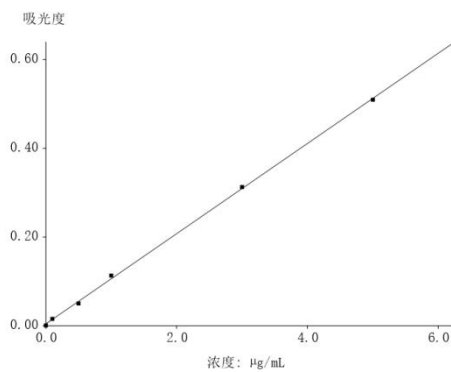
相关系数: 0.999202

D. L. : 0.006131 $\mu\text{g}/\text{mL}$

C. C. : 0.027755 $\mu\text{g}/\text{mL}$

标准样品	Abs	空白校正	反算浓度
Ni 标准(0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0001	0.0001	-0.0676
Ni 标准(0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0183	0.0183	0.0472
Ni 标准(0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0924	0.0924	0.5146
Ni 标准(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.1819	0.1819	1.0792
Ni 标准(3 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.5034	0.5034	3.1072
Ni 标准(5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.7907	0.7907	4.9195

图 4 Ni 工作曲线图形及数据



曲线方程: $A = 0.101697 C + 0.004035$

相关系数: 0.999720

D. L. : 0.005900 $\mu\text{g/mL}$

C. C. : 0.043266 $\mu\text{g/mL}$

标准样品	Abs	空白校正	反算浓度
Cr 标准 (0 $\mu\text{g/mL}$)	0.0009	0.0003	-0.0367
Cr 标准 (0.1 $\mu\text{g/mL}$)	0.0158	0.0152	0.1098
Cr 标准 (0.5 $\mu\text{g/mL}$)	0.0505	0.0499	0.4510
Cr 标准 (1 $\mu\text{g/mL}$)	0.1136	0.1130	1.0715
Cr 标准 (3 $\mu\text{g/mL}$)	0.3133	0.3127	3.0351
Cr 标准 (5 $\mu\text{g/mL}$)	0.5100	0.5094	4.9693

图 5 Cr 工作曲线图形及数据

4.3 方法回收率

在样品制备时同步称取另外五份土壤标准物质样品, 在其中分别加入一定量的铜、锌、铅、镍、铬标准溶液作为加标对照样, 并与原始土壤样同步进行溶样前处理, 使得定容后各元素对应的加标浓度分别为 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

各元素回收率测定数据详见汇总表 5。

表 5 各元素加标回收率

元素	样品测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加标测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
Cu	0.2720	0.7599	0.50	97.58
Zn	0.6076	0.8009	0.20	96.65
Pb	0.2465	1.2529	1.0	100.64
Ni	0.3279	1.3435	1.0	101.56
Cr	0.7460	1.7382	1.0	99.22

5 结论

本文使用北分瑞利 WFX 系列原子吸收分光光度计, 依据国家环境保护标准 HJ 491-2019, 采用空气-乙炔火焰原子吸收法对土壤标准物质 GBW07423 (GSS-9) 中的铜、锌、铅、镍、铬元素含量进行检测。各元素测定结果均在标准认定值范围内, 工作曲线相关系数可达 0.999 以上。本方法对铜、锌、铅、镍、铬的检出限显著优于 HJ 491-2019 要求的 1mg/kg、1mg/kg、10mg/kg、3mg/kg、4mg/kg, 并且加标回收率普遍在 96.65%-101.56%之间。因此采用 WFX 系列原子吸收分光光度计可以完美实现土壤、沉积物中铜、锌、铅、镍、铬元素含量的检测, 是一种准确可靠、操作简单、方便快捷的土壤中无机重金属污染的检测方法。