

WFX 系列原子吸收石墨炉法检测

土壤、沉积物中的镉

(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 北京 100084)

摘要: 镉是人体非必需元素, 在自然界中常以化合物状态存在。当环境受到镉污染后, 镉可在生物体内富集并通过食物链进入人体引起中毒, 从而导致多种疾病的产生。随着镉在电镀工业、化工业、电子业和核工业等众多领域的大量应用, 由此造成的污染现象也越来越多, 2019 年镉及其化合物被列入有毒有害水污染物名录(第一批), 在环境保护工作中对水体和土壤中镉含量的分析成为重要的必检项。本文介绍了采用石墨炉原子吸收法分析土壤或沉积物中痕量镉的测定方法。在本文规定的仪器条件下使用 WFX 系列原子吸收分光光度计石墨炉法测定 GBW07423 洪泽湖沉积物(GSS-9)样品中的镉含量, 方法在 1-10 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内均有良好的线性度, 方法回收率为 98.73%, 测定重复性 RSD=0.64%。当称样量为 0.5g 并定容体积为 50mL 时, 本方法检出限为 0.1mg/kg。

关键词: 镉;原子吸收分光光度计

镉属于有色重金属元素, 其毒性较大, 是人体非必需元素, 在自然界中常以化合物状态存在, 一般含量很低, 正常环境状态下, 不会影响人体健康。20 世纪初发现镉以来, 镉的产量逐年增加。镉广泛应用于电镀工业、化工业、电子业和核工业等领域。镉是炼锌业的副产品, 主要用在电池、染料或塑胶稳定剂, 它比其它重金属更容易被农作物所吸附。相当数量的镉通过废气、废水、废渣排入环境, 造成污染。当环境受到镉污染后, 镉可在生物体内富集, 通过食物链进入人体引起慢性中毒, 且在人体内代谢缓慢。长期食用被镉污染的食品会导致“痛痛病”, 镉被人体吸收后, 在体内形成镉硫蛋白, 选择性地蓄积肝、肾中。其中, 肾脏可吸收进入体内近 1/3 的镉, 是镉中毒的“靶器官”, 其它脏器如脾、胰、甲状腺和毛发等也有一定的蓄积。镉与含羟基、氨基、巯基的蛋白质分子结合, 能使许多酶系统受到抑制, 从而影响肝、肾器官中酶系统的正常功能, 还会损伤肾小管, 使人出现糖尿、蛋白尿和氨基酸尿等症状。

近几十年来国内外已经发生过多起较严重的环境镉污染事件, 使得人们对镉污染的检测和防治工作愈发重视起来。

1 镉的测试方法、标准及原理

1.1 镉的检测方式

目前土壤中镉元素含量的检测常用方法主要有 FAAS 法、GAAS 法、ICP-MS 法、ICP-AES 法等。其中 GAAS（石墨炉原子吸收）法以其检出限低、测量精度高、选择性好、操作简单、运行成本低等优点，在土壤及水质镉元素含量检测中成为主要设备。

1.2 土壤中镉的分析方法标准

目前,我国涉及到土壤中镉分析方法标准主要包括《GB 7475-1987》、《GB/T 17140-1997》、《GB/T 17141-1997》、《GB 5009.15-2014》、《GB 5009.268-2016》、《HJ 700-2014》《HJ 766-2015》等。

1.3 适用标准

本方法参照国家环境标准《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》测定土壤中镉元素的含量。

1.4 测试原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解的方法，彻底破坏土壤中的矿物晶格，使试样中的镉元素全部进入试液。然后将试液注入石墨管中，经预先设定的干燥、灰化、原子化等升温程序，使共存基体成分蒸发除去，同时在原子化阶段的高温下镉元素离解为基态原子蒸汽，并对空心阴极灯发射的 228.8nm 特征谱线产生选择性吸收。在选择的测定条件下，通过背景扣除，测定试液中镉的吸光度。

2 仪器设备与试剂

2.1 仪器配置

WFX 系列原子吸收分光光度计；

WF-2A 石墨炉电源；

冷却循环水机。

2.2 试剂耗材

标准溶液：镉单元素标准储备液， $\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$ ；

盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/mL}$ ，优级纯；

硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ ，优级纯；

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

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

磷酸氢二铵： $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ （优级纯）水溶液，质量分数 5%；

高纯氩气，纯度 $\geq 99.9\%$ ；

热解涂层石墨管。

3 测试方法

3.1 测试条件

3.1.1 仪器条件

波长 (nm)	光谱带宽 (nm)	主阴极电流 (mA)	氙灯电流 (mA)	负高压 (V)	信号平滑
228.80	0.2	2.5	65	306	<input checked="" type="checkbox"/>

3.1.2 石墨炉条件

步骤	温度 (°C)	保持时间 (秒)	升温时间 (秒)	光学控温
干燥	100	20	0	否
灰化	300	15	0	否
原子化	2000	2	0	是
空烧	2200	2	0	是

冷却时间 (秒)	外气流量 (mL/min)	内气流量 (mL/min)	小气流量 (mL/min)	进样体积 (μL)
20	1500	500	0	10

4 测试过程

4.1 标准曲线配制

镉标准使用液：将镉标准储备液用 1% 硝酸经过多级稀释，配制出 $\rho_{\text{Cd}} = 100\text{ng/mL}$ 的标准使用液。

准确移取 0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL 镉标准使用液于 50mL 容量瓶中，用 1% 硝酸定容后摇匀。此标准系列中镉的浓度分别为 0ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、4 ng/mL、6 ng/mL。

4.2 样品制备

称取 0.5g (精确至 0.1mg) GBW07423 洪泽湖积物 (GSS-9) 土壤标准物质样品, 按照国家环境保护标准《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》中试样制备方法进行溶样前处理, 最后定容至 50mL, 待测。

5 测试结果

5.1 样品中镉含量测定结果

样品名称	元素	测定值	标准认定值及不确定度
		(mg/kg)	(mg/kg)
GSS-9	Cd	0.1026	0.10±0.02

5.2 工作曲线

GSS-9 中各元素测定工作曲线图形及详细数据见图 1。

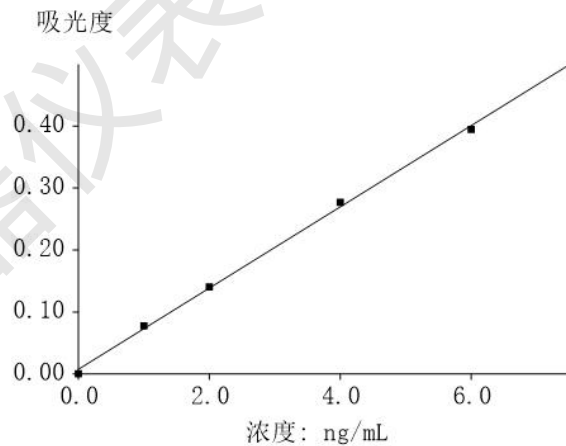
Cd标准曲线参数:

$$A = 0.065531 C + 0.007679$$

$$r = 0.999180$$

$$D. L. = 0.661061\text{pg}$$

$$C. M. = 0.671438\text{pg}$$



分析结果表

样品名称	Abs	SD	RSD %	反算浓度	实际浓度
Cd 标准空白	0.0049	0.001444	---	-0.1172ng/mL	---
Cd 标准(0ng/mL)	0.0055	0.001589	28.8909	-0.1080ng/mL	---
Cd 标准(1ng/mL)	0.0824	0.002155	2.6153	1.0655ng/mL	---
Cd 标准(2ng/mL)	0.1452	0.001646	1.1336	2.0238ng/mL	---
Cd 标准(4ng/mL)	0.2821	0.007390	2.6196	4.1129ng/mL	---
Cd 标准(6ng/mL)	0.3996	0.006934	1.7352	5.9059ng/mL	---
GSS-9 1	0.0799	0.000508	0.6358	1.1021ng/mL	0.1102mg/kg
GSS-9加标 1	0.1446	0.001366	0.9447	2.0894ng/mL	0.2089mg/kg

图 1 镉测定工作曲线及样品数据

5.3 方法回收率

在样品制备时同步称取另一份 0.5g GSS-9 土壤标准物质样品, 在其中加入 5mL 浓度为

10ng/mL 镉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，最后定容至 50mL。此样品含镉加标浓度为 1.0ng/mL。

对比 GSS-9 原图样与加标土样测定结果，方法的回收率为：

$$\text{回收率} = \frac{2.0894 - 1.1021}{1.0} \times 100\% = 98.73\%$$

5.4 测量重复性

对 GSS-9 土壤样品进行重复进样 7 次，测得吸光度数据及相对标准偏差如下：

吸光度	0.0789	0.0798	0.0797	0.0799	0.0799	0.0804	0.0804
精密度	R. S. D. =0.64%						

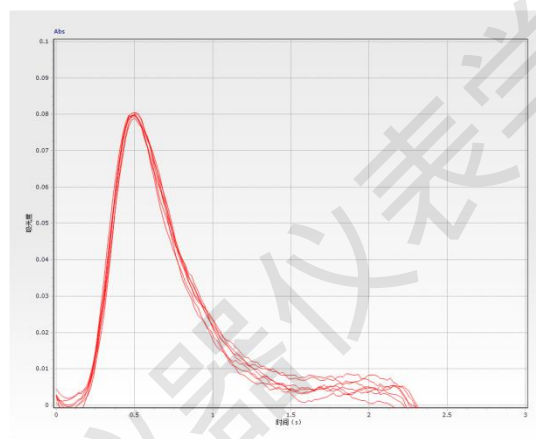


图 2 重复性测量信号图形

6 结论

本文使用北分瑞利 WFX 系列原子吸收分光光度计，依据国家推荐标准《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》测定了 GBW07423 洪泽湖积物 (GSS-9) 土壤标准物质样品中镉元素含量。实验中工作曲线相关系数可达 0.999 以上，本方法对镉的检出限显著优于 GB/T 17141-1997 要求的 0.1mg/kg，并且加标回收率达到 98.73%，对含量为处理后的 GSS-9 样品七次测量重复性 RSD=0.64%。实验结果表明，采用 WFX 系列原子吸收分光光度计用石墨炉法测定土壤沉积物中镉元素含量的检测，是一种准确可靠、简单易行、且成本相对低廉的理想方案。