

# 基于固体进样-电热蒸发-原子吸收法的土壤镉高效分析技术

穆莉<sup>1,\*</sup>, 冯礼<sup>2</sup>

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 长沙开元弘盛科技有限公司, 湖南省长沙市 410000)

**摘要:** 目前准确测定土壤金属污染物的方法, 主要应用腐蚀性试剂, 借助化学消解前处理将土壤样品制成均匀的溶液, 然后采用传统光谱及质谱等手段测定。分析过程复杂, 耗时长, 容易带来分析误差, 且分析成本较高, 易造成环境污染。研究创新“全热传输管路电热蒸发进样+高温富集+原子吸收特征检测”理念, 首次突破了不消解测不准土壤镉的难题, 联合应用 X 射线荧光光谱仪实现了土壤中金属污染物免消解精准检测全覆盖。

**关键词:** 土壤金属污染物; 免消解; 电热蒸发; 精准检测

## An Efficient Analytical Technique for Cadmium in Soil Based on Solid Sampling-Electrothermal Vaporization-Atomic Absorption Spectrometry

MU Li<sup>1</sup>, FENG Li<sup>2</sup>

(1. Institute of Agro-Environmental Protection, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Changsha Kaiyuan Hongsheng Technology Co Ltd, Changsha, 410000, Hunan Province.)

**Abstract:** At present, the accurate determination methods of metal pollutants in soil mainly use corrosive reagents to make soil samples into uniform solution by means of chemical digestion pretreatment, and then use traditional spectroscopy and mass spectrometry to determine them. The analysis process is complex, time-consuming, easy to bring analysis errors, and the analysis cost is high, easy to cause environmental pollution. The concept of total heat transfer pipeline electrothermal evaporation sampling + high temperature enrichment + atomic absorption characteristic detection was studied and innovated, which broke through the problem of inaccurate soil cadmium detection without digestion for the first time, and realized the full coverage of accurate detection of metal pollutants in soil without digestion by combined application of X-ray fluorescence spectrometer.

**Keywords:** Metal pollutants in soil; Non-digestion; Electrothermal evaporation; Precise detection

# 1 背景意义

土壤重金属污染以其在土壤中多源性、隐蔽性、难降解、毒性强、具有积累效应等特征受到科学家们的广泛关注。自 2016 年国家正式发布《土壤污染防治行动计划》后，“从产地到餐桌”全程控概念的提出，使得耕地土壤环境质量（尤其是重金属含量）调查已成为亟待解决的问题，我国耕地土壤重金属污染以镉（Cd）最为严重<sup>[1]</sup>，提供土壤中 Cd 的速测方法是“土壤修复战役”的有力保障。当前，对于土壤中 Cd 的测定，主要包括土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法（GB/T 17140-1997）<sup>[2]</sup>、土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（GB/T 17141-1997）<sup>[3]</sup>、土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法（HJ 803-2016）<sup>[4]</sup>，主要应用硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、双氧水等有腐蚀性试剂，借助微波消解仪、电热板消解仪、高压罐消解仪等前处理手段将土壤样品制成均匀的溶液状态，仍需费时费力的化学消解前处理过程，分析过程复杂，耗时长，容易带来分析误差的因素很多，且分析成本较高，分析过程易造成环境污染。

定量检测仍依托操作繁琐的电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）<sup>[5]</sup>和石墨炉原子吸收法（GF-AAS）<sup>[6]</sup>，分析效率不高，不利于快速、全面掌握我国面源重金属污染情况。调查发现，X 射线荧光（XRF）和激光诱导击穿光谱（LIBS）等方法只可定量分析数 mg/kg 左右的 Cd，不能覆盖土壤中镉的检测需求<sup>[7-8]</sup>；连续光源石墨炉原子吸收法（CS-GF-AAS）可实现土壤中 Cd 的超痕量检测需求，但其进样量不足 mg 或数 mg 级别，可操作性较差，样品代表性也尚需深入研究<sup>[9]</sup>；研究突破土壤重金属传统测试方法存在需要化学试剂消解，消耗时间长 5-8 h，操作繁琐，容易引起测量误差等弊端，长期致力于“土壤重金属免消解直接进样快速高效分析技术开发及应用”研究。突破了不消解测不准土壤镉的难题并用于生产实际，创新固体直接进样-电热蒸发-原子吸收法（SS-ETV-AAS）技术，联合应用 X 射线荧光光谱仪实现了土壤中金属污染物免消解精准检测全覆盖，技术与传统分析方法比较相对偏差小于 10%，全分析时间下降 90%，分析成本下降 80%。成果广泛应用于农业面源污染监测、耕地质量等级划分、生态农业建设、产地环境风险评估等领域。

## 2 材料与设备

2.1 硝酸（HNO<sub>3</sub>，CAS：7697-37-2）：ρ=1.42 g/mL。

2.2 硝酸溶液：准确量取 5 mL 的硝酸（1.1）至 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度并混匀。

2.3 镉标准储备液（100.0 mg/L）：经国家认证并授予证书的标准物质。

2.4 镉标准中间液（1.00 mg/L）：准确吸取 1.00 mL 镉标准储备液（5.4），用硝酸溶液（1.3）定容至 100 mL，4 °C 冷藏备用。

2.5 石英砂：75 μm~150 μm 粒径的石英砂经 850 °C 灼烧 2 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存备用。

2.6 氯化钠（NaCl，CAS：7647-14-5）：分析纯，经检测镉含量低于本方法检出限。

2.7 柠檬酸（C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>，CAS：77-92-9）：分析纯，经检测镉含量低于本方法检出限。

2.8 工作气体：空气，经 2.5 μm 滤膜过滤；氢气，纯度不低于 99.99%（V:V）。

2.9 分析天平：感量为 0.0001 g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 “全热传输管路电热蒸发进样+高温富集+原子吸收特征检测”理念创新及基本工作原理

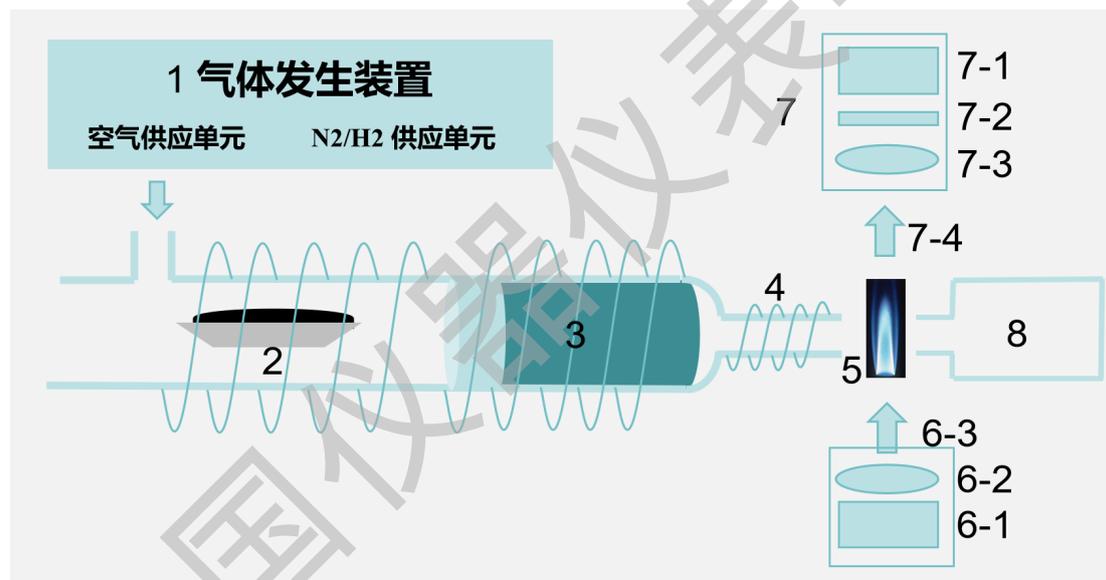


图 1 固体进样-电热蒸发-原子吸收法测镉装置（固体进样测镉仪）示意图

1, 气体发生装置；2, 石英管；3, 石英管；4, 石英准直管；5, 火焰；6, 镉元素灯；6-1, 光源全谱光；6-2, 透镜；6-3, 特征光谱；7, 扫描型光纤光谱仪；7-1, 扫描型光纤光谱仪内部光学结构组成部分；7-2, 扫描型光纤光谱仪内部光学结构组成部分；7-3, 扫描型光纤光谱仪内部光学结构组成部分；7-4, 出射光；8, 尾气吸附装置。

如图 1 所示，研究所创制及改进提升的固体进样-电热蒸发-原子吸收法测定镉装置包括空气和氮气氢气混合气发生器的气体发生装置；石英分析管；石英分析管包括样品加热区、高温填料区(设置氧化镁颗粒)、石英准直管；原子吸收检测装置；原子吸收检测装置包括原子吸收检测器、火焰和镉元素空心阴极灯光源。整个装置的工作原理为，1 中气氛切换为氮

气与氢气混合气后，当 2, 3, 4 中气氛转换为氮氢混合气，2 中样品燃烧灰分、附在 3 中的镉在还原性气氛下急速释出，并由氮气和氢气混合气载入 4，4 为石英准直管，将释出的分析物聚集、浓缩成束，在 4 末端进入大气环境。由于 4 是维持在 800~900(850 度)高温，从 4 的末端喷出的氮氢气被点燃，形成火焰 5。镉元素在火焰中被原子化。原子态的镉在特征光谱 6-3 的照射下，选择性的吸收光，通过 7 来检测通过火焰衰减的光 7-4，从而获得镉元素的含量。6 为镉元素的空心阴极灯。7 为原子吸收检测器，采用窄带滤光片和光电倍增管 (PMT)。4 末端形成的氮氢扩散火焰，即为原子化器，不存在 4 末端经过冷端传输后再次点燃，提高了原子化效率。氮气/氢气混合气体的比例为氮气：氢气=1~10：1，流量为 100~1000 mL/min。抽气泵的流速为 100~1500 mL/min。空气流量为 200~1000 mL/min；氮气/氢气混合气体的比例为氮气：氢气=1~10:1，流量为 100~1000 mL/min。样品加热区的加热温度为 200~1100℃；高温填料区的加热温度为 500℃~1100℃；石英准直管的加热温度为 500℃~1100℃。镉分析波长分别为 228.8 nm；光源为镉空心阴极灯或其他辉光放电灯，8 为尾气吸附装置。所开发装置可以实现镉的准确高效测定。

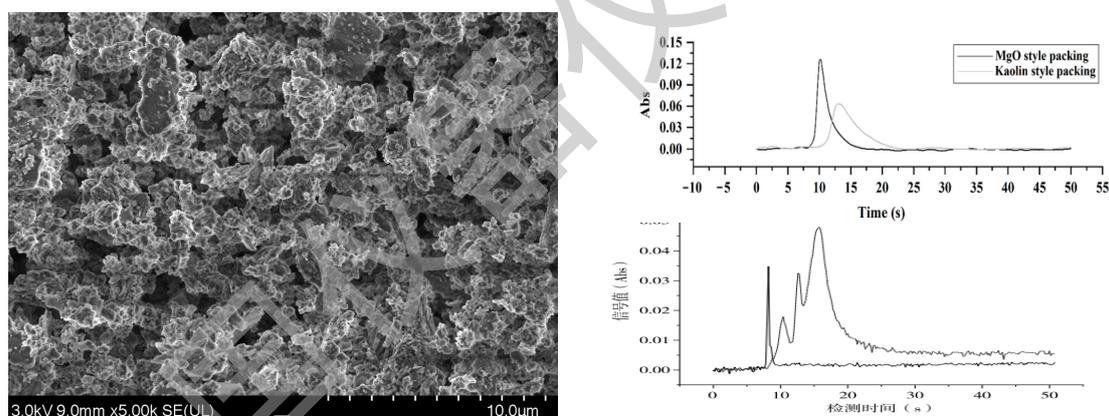


图 2 高温耐用填料扫描电镜表征结果及使用前后峰型变化

如图 2 所示，高温填料区中的填料为氧化镁、或氧化钙或高岭土，研究利用高温耐用填料（一定比表面积的碱土金属氧化物颗粒）在线吸附样品高温灰化时气化的镉氧化物，氢气气氛下完全释出的特点<sup>[10]</sup>，实现了电热蒸发原子吸收法获取样品中痕量镉准确数据而不依赖任何化学试剂的方法。所提出的大样品量直接进样-电热蒸发-原子吸收法测镉，实现了 0.1 g 以上（0.1 g~1.0 g，根据基体）固体样品的免消解直接进样分析。

### 3.2 仪器参数优化实验

为选取最佳仪器参数条件，本方法选取不同含量的国家标准物质 GSS7、GSS27、GSS12 和不同地域不同含量的实际土壤样品山东麦田土壤 (SDQY)、江西稻田土壤 (JXNC)、四

川稻田土壤（SCMZ），分别对干燥空气流量、热解空气流量、热解时间、催化炉温度等关键仪器参数进行优化，结果如图 3 所示。

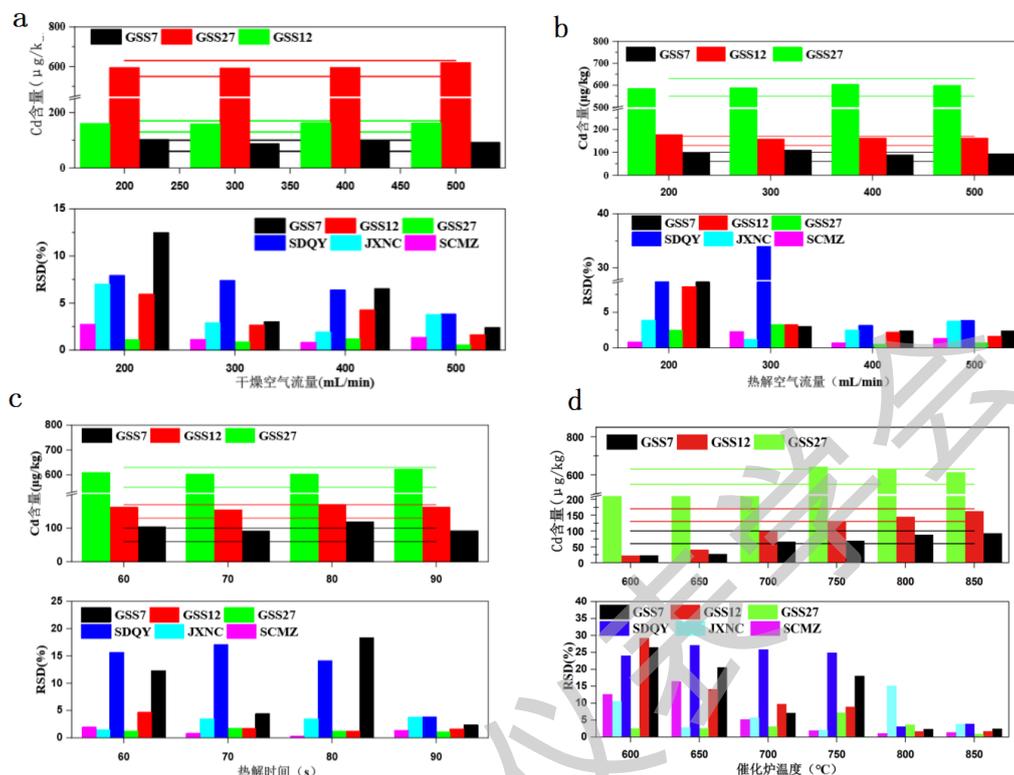


图 3 不同分析条件对 Cd 测定的影响

如图 3a 所示，方法分别选取 200 mL/min、300 mL/min、400 mL/min、500 mL/min 的干燥空气流量进行测试，结果表明，当干燥空气流量为 500 mL/min 时，GSS7、GSS12 和 GSS27 均在定值范围内，且高、中、低不同含量的标准物质及实际样品，重复测定的 RSD，均在 5.0% 以下，重复测定精密度较好，因此，最终选取 500 mL/min 作为最佳干燥空气流量条件。

如图 3b 所示，方法分别选取 200 mL/min、300 mL/min、400 mL/min、500 mL/min 的热解空气流量进行测试，结果表明，当热解空气流量为 400 mL/min-500 mL/min 时，GSS7、GSS12、GSS27 均在定值范围内且高、中、低不同含量的标准物质及实际样品，重复测定的 RSD，均在 5% 以下，重复测定精密度较好，因此，选取 400 mL/min 作为最佳热解空气流量条件。

如图 3c 所示，标准分别选取 60 s、70 s、80 s、90 s 的热解时间进行测试，结果表明，当热解时间为 90 s 时，GSS7、GSS12 和 GSS27 均在定值范围内，且高、中、低不同含量的标准物质及实际样品，重复测定的 RSD，均在 5% 以下，重复测定精密度较好，因此，选取 90 s 作为最佳热解时间。

如图 3d 所示，标准分别选取 600 °C、650 °C、700 °C、750 °C、800 °C、850 °C 的催化炉温度进行测试，结果表明，当催化炉温度为 850 °C 时，GSS7、GSS12、GSS27 的测试结果均在定值范围内，且高、中、低不同含量的标准物质及实际样品，重复测定的

RSD 均在 4%以下，重复测定精密度较好，因此，选取 850 °C作为最佳催化炉温度条件。通过优化参数，得到固体直接进样测镉仪直接进样单元参数条件见表 1。固体直接进样测镉仪检测单元参数条件见表 2。

**表 1 直接进样单元参数**

序号	仪器程序	时间 s	起始温度 °C	升温速度 °C/s	目标温度 °C	数据采集	气体种类	气体流量 L/min
1	干燥	5	450	0	450	否	空气	500
2	热解	80	450	6	800	否	空气	400
3	催化/检测	90	800	0	850	是	空气	400
4	催化/检测	90	800	0	850	是	氢气	450
5	冷却	5	850	0	450	否	空气	500

注：步骤 3 和 4，空气和氢气为同时以不同流量进入直接进样单元。

**表 2 检测单元参数条件**

仪器参数	指标值
分析波长, nm	228.8
灯电流, mA	5.0
光电倍增管负高压, V	260
原子化器	氮氢扩散火焰

### 3.3 基体干扰消除技术的建立

采用“电热蒸发（加热石英管）-氢火焰原子化-原子吸收法”直接测定土壤样品中镉，遇到高钙高镁含量土壤样品，镉的测定回收率往往偏低，但偏低趋势与钙镁含量无显著相关性。土壤样品基体的复杂性、土壤样品中镉的赋存形态多样性致使“电热蒸发（加热石英管）-氢火焰原子化-原子吸收法”应用时无法准确定量分析土壤中镉。基于此，本方法通过引入大量用于土壤中镉分析的热释试剂<sup>[1]</sup>，经过筛选最终选取充分均匀混合的 7:3 的氯化钠与柠檬酸作为本方法的热释试剂，进一步我们选取 GSS51、GSS41、GSS73、GSD5A、GSS49、GSS69 六组不同含量及地区的标准物质，验证测试效果，每组测试三平行，由表 3 所示，不加热释试剂，六组标准物质的测试结果，仅有 50%能够在定值范围，重复测试的 RSD 在 1.1%~4.2%之间，而加入热释试剂后，六组标准物质测试结果均在定值范围，且 RSD 在 0.6%~2.0%之

间。由此可知，加入热释试剂可有效提高土壤中镉直接测定的回收率，从而达到准确测定土壤中镉含量的目的。在 0-100 ng 的镉含量范围内，仪器具有较好的响应，线性关系较好，同时结合本方法定量限 0.0030 mg/kg，因此确定当取样量为 0.1 g 时，本方法的测定范围为 0.0030 mg/kg~1.00 mg/kg。

表 3 填加热释试剂对测试结果的影响

标准物质	未加热释试剂 mg/kg	加热释试剂 mg/kg	定值范围 mg/kg
	0.139	0.199	
GSS51	0.146	0.201	0.19±0.01
	0.146	0.195	
RSD(%)	2.8	1.5	
	0.0876	0.166	
GSS41	0.0830	0.167	0.174±0.008
	0.0811	0.168	
RSD(%)	4.0	0.60	
	0.696	0.717	
GSS73	0.699	0.731	0.69±0.05
	0.711	0.743	
RSD(%)	1.1	1.8	
	1.39	1.29	
GSD5A	1.45	1.33	1.37±0.10
	1.43	1.34	
RSD(%)	2.1	2.0	
	0.165	0.186	
GSS49	0.171	0.186	0.18± 0.01
	0.179	0.181	
RSD(%)	4.1	1.6	
	0.119	0.132	
GSS69	0.129	0.135	0.131±0.005
	0.127	0.136	

### 3.4 准确度验证及干扰实验

#### 1) 准确度验证

对不同地域、不同类型的土壤国家标准物质进行测试，每个土壤类型测试 3 平行，考察仪器测试的准确性，测试结果见表 4。如表 4 所示，对 15 组不同地域、不同类型的土壤国家标准物质进行测试，其中 15 组标准物质均在定值范围内，RSD 基本都小于 5%，具有较好的准确性和重复性。

表 4 国家标准物质镉的测试结果

土壤国家标准物质	定值范围 mg/kg	测试结果 mg/kg	均值 mg/kg	RSD%
GSS3	0.060±0.009	0.0494	0.0520	5.5
		0.0515		
		0.0551		
GSS4	0.35±0.06	0.393	0.402	2.0
		0.405		
		0.408		
GSS5	0.45±0.06	0.489	0.486	0.82
		0.487		
		0.481		
GSS6	0.13±0.03	0.154	0.156	2.8
		0.154		
		0.162		
GSS7	0.08±0.02	0.0863	0.0860	0.67
		0.0853		
		0.0863		
GSS8	0.13±0.02	0.123	0.123	0.36
		0.123		
		0.124		
GSS9	0.10±0.02	0.0819	0.0830	1.1

			0.0832	
			0.0837	
			0.117	
GSS11	0.125±0.012		0.119	0.119
				1.4
			0.12	
			0.151	
GSS12	0.15±0.02		0.153	0.151
				1.7
			0.148	
			0.111	
GSS20	0.108±0.011		0.107	0.108
				2.8
			0.105	
			0.0583	
GSS22	0.065±0.012		0.0588	0.0590
				0.73
			0.0592	
			0.143	
GSS23	0.15±0.02		0.149	0.147
				2.6
			0.150	
			0.100	
GSS24	0.106±0.007		0.102	0.101
				0.89
			0.102	
			0.170	
GSS25	0.175±0.010		0.170	0.170
				0.21
			0.171	
			0.614	
GSS27	0.59±0.04		0.620	0.620
				0.89
			0.625	

---

2) 干扰实验

土壤基体较为复杂<sup>[12]</sup>，为验证本方法对土壤中复杂基体的耐受能力，分别采用“镉标准溶液中加入基体物质”和“实际土壤样品中加入镉标准溶液”两个加标回收实验来验证本方法的基体耐受能力，分析数据见表 5。

如表 5 所示，分别在 100 ng/mL 的镉标准溶液中加入 10%的氯化钠、25%的蔗糖、5%的尿素、10%的氯化钾、10%的氯化钙、1%的硝酸镁、1%的氯化铁、1%的重铬酸钾、100 μg/g 的砷标准溶液、500 μg/g 的铅标准溶液、100 μg/g 的硒标准溶液，加标回收率均在 86%-101% 之间，说明本方法具有较好的抗基体干扰性能。

**表 5 一些常见的有机和无机物对本方法的干扰情况分析 (n = 6)**

加入基体物质	加入量 (加入基体量与镉含量比)	镉标准值 (ng/mL)	测定值 (ng/mL 或 ng/g)	回收率 (%)
氯化钠	10% (m/v)	100	100±2	100
蔗糖	25% (m/v)	100	101±1	101
尿素	5% (m/v)	100	93±7	93
氯化钾	10% (m/v)	100	97±4	97
氯化钙	10% (m/v)	100	91±2	91
硝酸镁	1% (m/v)	100	86±4	86
氯化铁	1% (m/v)	100	96±4	96
重铬酸钾	1% (m/v)	100	96±7	96
砷标准溶液	100 μg/g	100	101±3	101
铅标准溶液	500 μg/g	100	95±2	95
硒标准溶液	100 μg/g	100	99±1	98

如表 6 所示，分别在 0.1 g 的土壤中加入与土壤镉含量相当的镉标准溶液，加标回收率在 91%-103%之间，说明本方法具有较好的抗基体干扰性能。

**表 6 土壤样品中加入镉标准溶液的回收率实验 (n=6)**

土壤样品 样品名称	镉测得值 (mg/kg)	进样量(g)	镉质量 (ng)		加入后测得值	加标回收率 (%)
			土壤中的镉	加入的镉		
山东麦田土壤	0.053±0.001	0.100	5.30	5.00	10.1	95

云南稻田土壤	0.107±0.001	0.100	10.7	10.0	19.8	91
重庆稻田土壤	0.141±0.001	0.100	14.1	15.0	29.2	101
河南麦田土壤	0.138±0.002	0.100	13.8	15.0	29.2	103
湖南稻田土壤	0.555±0.005	0.100	55.5	50.0	104	97
广东稻田土壤	0.499±0.005	0.100	49.9	50.0	96.1	92
贵州稻田土壤	0.920±0.006	0.100	92.0	50.0	139	93

### 3.5 方法测试准确性验证

选取不同地域、不同含量的土壤国家标准物质和实际样品，重复测试 6 次，如表 7-8 所示，重复性较好，RSD 均小于 5%。

表 7 镉不同类型土壤国家标准物质重复测试结果

土壤国家标准物质	测试结果 mg/kg	平均值 mg/kg	RSD%
GSS22 (451)	0.0570	0.0600	4.8
	0.0580		
	0.0590		
	0.0590		
	0.0620		
	0.0650		
GSS7 (407)	0.0863	0.0860	0.91
	0.0853		
	0.0863		
	0.0868		
	0.0848		
	0.0865		
GSS20 (449)	0.111	0.108	3.6
	0.107		
	0.105		
	0.105		

	0.115		
	0.107		
	0.151		
	0.153		
GSS12 (426)	0.148	0.152	1.3
	0.153		
	0.152		
	0.153		
	0.393		
	0.405		
GSS4 (404)	0.408	0.406	1.6
	0.407		
	0.411		
	0.409		
	0.614		
	0.620		
GSS27 (456)	0.625	0.614	1.6
	0.596		
	0.613		
	0.613		

表 8 镉不同类型实际土壤重复测试结果

土壤实际样品	测试结果 mg/kg	平均值 mg/kg	RSD%
	0.0509		
	0.0545		
山东麦田土壤	0.0520	0.0531	2.9
	0.0530		
	0.0550		
	0.0534		

	0.107		
	0.105		
云南稻田土壤	0.110	0.107	1.8
	0.105		
	0.108		
	0.108		
	0.140		
重庆稻田土壤	0.140	0.141	0.39
	0.140		
	0.141		
	0.141		
	0.141		
	0.138		
	0.141		
河南麦田土壤	0.136	0.138	1.5
	0.138		
	0.138		
	0.135		
	0.151		
	0.151		
山西麦田土壤	0.151	0.152	0.36
	0.152		
	0.152		
	0.152		
	0.208		
	0.209		
江西稻田土壤	0.208	0.211	3.0
	0.209		
	0.210		

	0.224		
	0.502		
	0.494		
广东稻田土壤	0.504		
	0.499	0.499	1.1
	0.491		
	0.503		
	0.560		
	0.559		
湖南稻田土壤	0.558		
	0.555	0.555	0.80
	0.550		
	0.550		
	0.925		
	0.923		
贵州稻田土壤	0.917		
	0.921	0.920	0.64
	0.923		
	0.909		
	1.19		
	1.19		
四川稻田土壤	1.18		
	1.20	1.19	0.74
	1.18		
	1.19		
	1.78		
广西稻田土壤	1.77		
	1.77	1.77	0.28
	1.77		

1.77

1.77

### 3.6 仪器连续运行稳定性

对于不同含量的同一个样品，一个月内重复测定 4 次，每次测试六个平行，测试结果如表 9-10 所示，同一样品各次测定 RSD 均小于 10%，重复性较好，对于不同批次的同一样品 RSD 均小于 5%，具有较好的稳定性。

表 9 不同含量样品重复测定稳定性

分析次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次
样品 1	0.117	0.11	0.106	0.101
	0.113	0.113	0.107	0.108
	0.114	0.112	0.108	0.105
	0.122	0.102	0.12	0.115
	0.122	0.116	0.11	0.107
	0.116	0.114	0.106	0.105
平均值				
mg/kg	0.117	0.111	0.109	0.107
RSD%	3.3	4.4	4.9	4.4
样品 2	0.411	0.402	0.406	0.412
	0.416	0.395	0.407	0.407
	0.414	0.418	0.403	0.408
	0.419	0.423	0.409	0.409
	0.408	0.403	0.410	0.408
	0.415	0.416	0.402	0.412
平均值				
mg/kg	0.414	0.410	0.406	0.409
RSD%	0.93	2.7	0.79	0.53

表 10 不同含量样品重复测定稳定性

	样品 1	样品 2
第一次	0.117	0.414
第二次	0.111	0.410
第三次	0.109	0.406
第四次	0.107	0.409
平均值 mg/kg	0.111	0.410
RSD%	3.9	0.81

### 3.7 对比验证实验

针对固体进样电热蒸发原子吸收光谱法测定土壤中镉,进行了实验室内仪器间的比对验证,实验室内采用测定镉的标准方法(HJ 803-2016)电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[4]</sup>,统计数据的离散程度,如表 11-12 所示。两种方法对于标准物质的测定结果都在定值范围内,固体进样电热蒸发原子吸收光谱法与 ICP-MS(Agilent 7700X)对所有的标准物质及实际样品测试 RSD 均小于 15%,再现性良好,同时与 ICP-MS 相比,本方法具有更好的测定准确性和重复性,标准物质测试结果均在定值范围内,RSD 均小于 5%,这主要是因为 ICP-MS 在样品消解、定容等前处理过程中引入过多的人为操作步骤,致使个别土壤样品 RSD 大于 10%。因此,考虑到土壤中镉的固体进样电热蒸发原子吸收光谱法无需前处理等复杂操作过程,测试过程中不需要额外的高成本气体消耗,测试过程简单易操作,准确性高,重复性较好,测定时间短仅需要三分钟等优势,因此在土壤镉污染现场快速应急分析以及实验室 Cd 的免消解直接测定中更值得推荐使用。

表 11 镉的实验室内比对验证结果

名称	SS-AAS		ICP-MS	
	平均值 mg/kg	RSD%	平均值 mg/kg	RSD%
GSS7	0.0860	0.91	0.0940	4.0
GSS20	0.108	3.6	0.103	5.6
GSS12	0.152	1.3	0.152	4.7
GSS27	0.614	1.6	0.604	2.2
山东麦田土壤	0.0530	2.9	0.0650	13

云南稻田土壤	0.107	1.8	0.0920	2.9
河南麦田土壤	0.138	1.5	0.137	3.0
江西稻田土壤	0.211	3.0	0.207	1.1
广东稻田土壤	0.499	1.1	0.434	5.7
四川稻田土壤	1.19	0.74	1.13	0.83

表 12 镉的实验室内再现性结果

名称	GSS7	GSS20	GSS1 2	GSS2 7	山东	云南	河南	江西	广东	四川
					麦田 土壤	稻田 土壤	麦田 土壤	稻田 土壤	稻田 土壤	稻田 土壤
SS-AAS	0.0860	0.108	0.152	0.614	0.0531	0.107	0.138	0.211	0.499	1.19
ICP-MS	0.0940	0.103	0.152	0.604	0.0650	0.0920	0.137	0.207	0.434	1.13
平均值 μg/kg	0.0900	0.106	0.152	0.609	0.0591	0.100	0.138	0.209	0.467	1.16
RSD%	6.3	3.4	0.0	1.2	14	11	0.51	1.4	9.9	3.7

## 4 结论

目前,测定复杂基质液体和固体中痕量镉元素,常规方法是样品经消解、提取、富集等样品前处理过程,样品转化为基体简单的液体样品后,采用电热-原子光谱、氢化物-原子光谱、等离子体发射光谱/质谱等分析方法分析,这些常规的分析方法需要消耗较多时间、人力、物力成本。本方法采用高温燃烧(热解)的方式,将土壤样品中有机质分解,挥发物经过高温填料进一步分解,同时,高温填料(催化剂)选择性抓捕燃烧中可能损失的镉。通过气氛的温和切换,镉从燃烧灰分和填料中释出,送入微火焰氙灯校正原子吸收光谱仪(228.8 nm)中进行测定,经软件计算直接得到样品中的总镉的含量,整个测定时间在 3 min 以内,样品分析所采用的镍舟可反复使用,无需消解等前处理操作,避免试剂浪费节约成本,大大减少了操作步骤和技术难度,只需一般实验人员即可完成测试;对仪器配置要求不高,本方法适用于农业土壤环境中重金属镉的测定,建议在农产品产地土壤重金属污染防治普查、土壤详查以及有机食品产地和绿色食品产地等认证中予以推荐使用。此外,本方法也可用于土壤等对农产品造成污染等污染事故鉴定过程中对土壤镉的分析和测定。

## 参考文献:

- [1] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价. 环境科学, 2020, 41(6):2822-2833.
- [2] 国家环境保护局、国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法 (GB/T 17140-1997) [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [3] 国家环境保护局、国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141-1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [4] 环境保护部. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法: HJ 803-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [5] 王树加, 郑巧清, 卢思, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤 7 种金属元素. 中国无机分析化学, 2023, 13(12):1336-1341.
- [6] 张碧琦. 快速消解-原子吸收光谱法测定土壤中镉、铜的含量. 化学世界, 2023, 64(4), 263-266.
- [7] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱测定土壤样品中镉等元素方法性能评估. 冶金分析, 2021, 41(8):22-23.
- [8] 潘超超, 赵南京, 马明俊, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的土壤镉元素高灵敏检测, 激光与光电子学进展, 2023, 60(17): 2822-2833.
- [9] 曹冬霞. 连续光源石墨炉原子吸收法测定土壤中的镉. 中国环境管理干部学院学报, 2019, 6(3): 72-76.
- [10] Thongsaw A, Sananmuang R, Udnan Y, et al. Speciation of mercury in water and freshwater fish samples using two-step hollow fiber liquid phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, 2019, 152: 102-108.
- [11] Acar O, Kalfa O M, Yalcinkayac O, et al. Assessment of arsenic, chromium, copper and manganese determination in thermal spring waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using various chemical modifiers. Analytical Methods, 2013, 5: 748-754.
- [12] Xing P Z, Li X, Feng L, et al. Novel solid sampling electrothermal vaporization atomic absorption spectrometry for fast detection of cadmium in grain samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36: 285-293.