

中华人民共和国国家标准

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

Soil quality—Determination of lead,
cadmium—Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定土壤中铅、镉的石墨炉原子吸收分光光度法。
- 1.2 本标准的检出限(按称取 0.5 g 试样消解定容至 50 mL 计算)为:铅 0.1 mg/kg, 镉 0.01 mg/kg。
- 1.3 使用塞曼法、自吸收法和氘灯法扣除背景,并在磷酸氢二铵或氯化铵等基体改进剂存在下,直接测定试液中的痕量铅、镉未见干扰。

2 原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解的方法,彻底破坏土壤的矿物晶格,使试样中的待测元素全部进入试液。然后,将试液注入石墨炉中。经过预先设定的干燥、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铅、镉化合物离解为基态原子蒸气,并对空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下,通过背景扣除,测定试液中铅、镉的吸光度。

3 试剂

本标准所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- 3.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。
- 3.2 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。
- 3.3 硝酸溶液,1+5:用 3.2 配制。
- 3.4 硝酸溶液,体积分数为 0.2%:用 3.2 配制。
- 3.5 氢氟酸(HF): $\rho=1.49$ g/mL。
- 3.6 高氯酸(HClO₄): $\rho=1.68$ g/mL,优级纯。
- 3.7 磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄)(优级纯)水溶液,重量分数为 5%。
- 3.8 铅标准储备液,0.500 mg/mL:准确称取 0.500 0 g(精确至 0.000 2 g)光谱纯金属铅于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(3.3),微热溶解。冷却后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。
- 3.9 镉标准储备液,0.500 mg/mL:准确称取 0.500 0 g(精确至 0.000 2 g)光谱纯金属镉粒于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(3.3),微热溶解。冷却后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。
- 3.10 铅、镉混合标准使用液,铅 250 μ g/L、镉 50 μ g/L:临用前将铅、镉标准储备液(3.8)、(3.9),用硝酸溶液(3.4)经逐级稀释配制。

4 仪器

- 4.1 一般实验室仪器和以下仪器。
 4.2 石墨炉原子吸收分光光度计(带有背景扣除装置)。
 4.3 铅空心阴极灯。
 4.4 镉空心阴极灯。
 4.5 氩气钢瓶。
 4.6 10 μL 手动进样器。
 4.7 仪器参数

不同型号仪器的最佳测试条件不同,可根据仪器使用说明书自行选择。通常本标准采用的测量条件见表1。

表1 仪器测量条件

元 素	铅	镉
测定波长(nm)	283.3	228.8
通带宽度(nm)	1.3	1.3
灯电流(mA)	7.5	7.5
干燥($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	80~100/20	80~100/20
灰化($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	700/20	500/20
原子化($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	2 000/5	1 500/5
清除($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	2 700/3	2 600/3
氩气流量(mL/min)	200	200
原子化阶段是否停气	是	是
进样量(μL)	10	10

5 样品

将采集的土壤样品(一般不少于500 g)混匀后用四分法缩分至约100 g。缩分后的土样经风干(自然风干或冷冻干燥)后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒(或玛瑙棒)研压,通过2 mm尼龙筛(除去2 mm以上的砂砾),混匀。用玛瑙研钵将通过2 mm尼龙筛的土样研磨至全部通过100目(孔径0.149 mm)尼龙筛,混匀后备用。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

准确称取0.1~0.3 g(精确至0.000 2 g)试样于50 mL聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿后加入5 mL盐酸(3.1),于通风橱内的电热板上低温加热,使样品初步分解,当蒸发至约2~3 mL时,取下稍冷,然后加入5 mL硝酸(3.2),4 mL氢氟酸(3.5),2 mL高氯酸(3.6),加盖后于电热板上中温加热1 h左右,然后开盖,继续加热除硅,为了达到良好的飞硅效果,应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时,加盖,使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚上的黑色有机物消失后,开盖驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况,可再加入2 mL硝酸(3.2),2 mL氢氟酸(3.5),1 mL高氯酸(3.6),重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且内容物呈粘稠状时,取下稍冷,用水冲洗坩埚盖和内壁,并加入1 mL硝酸溶液(3.3)温热溶解残渣。然后将溶液转移至25 mL容量瓶中,加入3 mL磷酸氢二铵溶液(3.7)冷却后定容,摇匀备测。

由于土壤种类多,所含有机质差异较大,在消解时,应注意观察,各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色(含铁较高的土壤),没有明显沉淀物存在。

注意:电热板的温度不宜太高,否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

6.2 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定试液的吸光度。

6.3 空白试验

用水代替试样,采用和(6.1)相同的步骤和试剂,制备全程序空白溶液,并按步骤(6.2)进行测定。每批样品至少制备2个以上的空白溶液。

6.4 校准曲线

准确移取铅、镉混合标准使用液(3.10)0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL于25 mL容量瓶中。加入3.0 mL磷酸氢二铵溶液(3.7),用硝酸溶液(3.4)定容。该标准溶液含铅0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 $\mu\text{g/L}$,含镉0、1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。按(6.2)中的条件由低到高浓度顺次测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的元素含量($\mu\text{g/L}$)分别绘制铅、镉的校准曲线。

7 结果的表示

土壤样品中铅、镉的含量 $W(\text{Pb}(\text{Cd}), \text{mg/kg})$ 按式(1)计算:

$$W = \frac{c \cdot V}{m(1-f)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——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铅、镉的含量, $\mu\text{g/L}$;

V ——试液定容的体积, mL;

m ——称取试样的重量, g;

f ——试样中水分的含量, %。

8 精密度和准确度

多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中铅、镉的精密度和准确度见表 2。

表 2 方法的精密度和准确度

元素	实验室数	土壤标样	保证值 mg/kg	总均值 mg/kg	室内相对标准偏差 %	室间相对标准偏差 %	相对误差 %
Pb	19	ESS-1	23.6±1.2	23.7	4.2	7.3	0.42
	21	ESS-3	33.3±1.3	33.7	3.9	8.6	1.2
Cd	25	ESS-1	0.083±0.011	0.080	3.6	6.2	-3.6
	28	ESS-3	0.044±0.014	0.045	4.1	8.4	2.3

附 录 A
(标准的附录)
土样水分含量测定

A1 称取通过 100 目筛的风干土样 5~10 g(准确至 0.01 g),置于铝盒或称量瓶中,在 105℃烘箱中烘 4~5 h,烘干至恒重。

A2 以百分数表示的风干土样水分含量 f 按式(A1)计算:

$$f(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: f ——土样水分含量,%;
 W_1 ——烘干前土样重量,g;
 W_2 ——烘干后土样重量,g。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人齐文启、刘京。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

土壤中铅、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法

1 原理

将土壤试样用硝酸-氢氟酸-高氯酸或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解,将试样溶液直接吸入空气-乙炔火焰,在火焰中形成的铅、镉基态原子蒸气对光源发射的特征电磁辐射产生吸收。将测得的试样溶液吸光度扣除全程序试剂空白吸光度,与标准溶液的吸光度进行比较,确定土壤试样中铅、镉的含量。

2 干扰及其消除

当土壤中含钙、镁、铝等较高时,由于背景吸收严重,难以正确地进行校正。1 000 mg/kg 以上的土壤基体元素对 0.4 mg/kg 铅的分子吸收干扰顺序是钙>铁>铝>镁>钠>钾,1 000 mg/kg 钙约相当于 0.12 mg/kg 铅的吸收。铬(Cr)含量较高时,在土壤试样处理过程中将 Cr^{3+} 氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,会导致铅的测定结果偏低,可加入 1%抗坏血酸将六价铬还原成 Cr^{3+} ,防止其与铅生成沉淀。

一般加入硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 、硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 等基体改进剂可消除部分基体元素的干扰,或者使用塞曼法、自吸收法;邻近非特征吸收谱线法等进行背景扣除,或者采用标准加入法补偿基体干扰;当上述方法不能奏效时,可使用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-甲基异丁酮(APDC-MIBK)、碘化钾-甲基异丁酮(KI-MIBK)等萃取体系,将铅、镉萃取进入甲基异丁酮(MIBK),直接喷入火焰进行测定。

3 适用范围

本方法适用于高背景土壤和受污染土壤中铅、镉的测定。适用浓度范围与方法的检测限与仪器性能及所用试剂的纯度有关。表 1 给出了铅、镉的最佳浓度范围和检测限。

表 1 最佳浓度范围和检测限 mg/kg

元素	最佳浓度范围	检测限
铅(Pb)	0.05~2	0.006
镉(Cd)	0.4~10	0.06

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰原子化器,背景扣除装置,铅、镉空心阴极灯。

4.2 仪器工作条件见表 2(此表为参考值,随仪器型号而异)。

表 2 仪器工作条件

元素	铅	镉
光源	空心阴极灯	空心阴极灯
测定波长, nm	283.3	228.8
通带宽度, nm	1.3	1.3
灯电流, mA	7.5	7.5
火焰类型	空气-乙炔,氧化型,蓝色火焰	空气-乙炔,氧化型,蓝色火焰

5 试剂

5.1 铅标准储备液:称取 110℃烘干 2 h 的硝酸铅(GR)1.599 g 溶于水中,加入 10 mL 浓硝酸后定容

至 1 000 mL,此溶液含铅 1.00 mg/mL。

5.2 镉标准储备液:称取金属镉(光谱纯)1.000 g 放入 50 mL(1+5)的硝酸中,微热溶解。冷却后定容至 1 000 mL,此溶液含镉 1.00 mg/mL。

5.3 铅、镉混合标准操作液:临用前稀释成含铅 200 μ g/L,含镉 20 μ g/L 的混合标准溶液,介质为 0.2%硝酸。

6 操作步骤

6.1 试液的制备:称取约 0.500 0 g 土样于 25 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿,加入 10 mL 盐酸,在电热板上低温加热溶解 2 h,然后加入 15 mL 硝酸继续加热,至溶解物余下约 5 mL 时,加入 5 mL 氢氟酸并加热分解氧化硅及胶态硅酸盐,最后加入 5 mL 高氯酸(HClO_4)加热蒸发至近干,再加入(1+5)硝酸 1 mL,加热溶解残渣,加入 0.25 g 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解定容至 25 mL,同时做全程试剂空白。

6.2 校准曲线的绘制:吸取混合标准操作液 0,0.2,0.80,1.60,3.20,6.40 mL,分别放入 6 个 25 mL 容量瓶中,各加入 0.25 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解后,用 0.2%硝酸稀释定容。该标准溶液含铅 0,1.60,6.40,12.80,25.60,51.20 μ g/L,含镉 0,0.16,0.64,1.28,2.56,5.12 μ g/L;按仪器工作条件测定各份标准溶液的吸光度。

7 样品测定

7.1 校准曲线法:按绘制校准曲线的条件测定试液的吸光度,扣除试剂空白的吸光度,从校准曲线上查得铅、镉的含量。

7.2 标准加入法:分取试样溶液 5.0 mL 于 4 个 10 mL 容量瓶中,分别加入混合标准操作液 0,0.50,1.00,1.50 mL,用 0.2%硝酸定容至 10 mL,用曲线外推法求得试样中铅、镉的含量。

8 结果计算

铅、镉含量按式(1)计算:

$$\text{铅、镉}(\text{mg/kg}) = \frac{c \cdot V}{m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——从校准曲线上查得镉、铅的含量, μ g/L;

V ——试样定容体积, mL;

m ——称取试样的质量, g。

9 说明

9.1 分解试样在驱赶高氯酸时不可将试样蒸至干涸,应为近干。若蒸至干涸则铁、铝盐可能生成难溶的氧化物而包藏铅、镉,使结果偏低。

9.2 铅虽然是容易原子化且受共存成分影响较小的元素,但由于灵敏度较低,有时须使用 217.0 nm 最灵敏线才能达到直接火焰法测定土壤铅的要求。但 217.0 nm 线比 283.3 nm 线更易受到土壤基体成分的干扰。所以在土壤样品分析中最好使用 283.3 nm 线。

若用塞曼效应或自吸收法扣除背景时,可选用 217.0 nm 分析线,这样能提高测定灵敏度,改进检测限。

9.3 镉是原子吸收法最灵敏的元素之一,由于其分析线 228.8 nm 处于紫外区,很容易受光散射和分子吸收的干扰。在 220.0~270.0 nm 之间,氯化钠有强烈的分子吸收能力,覆盖了 228.8 nm 线,此外,钙、镁的分子吸收和光散射也十分强。这些因素使镉的表观吸光度增大。直接火焰法一般只能测定受污染土壤中的铅、镉和含铅、镉较高的土壤试样,且在使用直接火焰法测定时,最好使用背景扣除装置或者用标准加入法。

土壤中铅的测定 氢化物-原子荧光光谱法

1 原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解的方法,彻底破坏土壤矿物晶格,使试样中的待测元素全部进入试液。消解后的样品转移稀释后,在酸性介质中,有氧化剂存在的条件下,样品中的铅与硼氢化钾(KBH_4)反应生成挥发性铅的氢化物(PbH_4)。以氩气为载气,将产生的氢化物导入电热石英原子化器中进行原子化。在特制铅空心阴极灯照射下,基态铅原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与铅的含量呈正比。最后根据标准系列进行定量。

2 试剂

- 2.1 铅标准使用液, $0.2 \mu\text{g/mL}$:吸取 1 mg/mL 铅标准储备液,用 1.5% 盐酸逐级稀释到 $0.2 \mu\text{g/mL}$,此溶液作为铅的标准使用液,宜临用前配制。
- 2.2 硝酸-盐酸(3+1):分别量取 300 mL 硝酸, 100 mL 盐酸,混匀。
- 2.3 草酸溶液(20 g/L):称取 2 g 草酸,加水溶解,定容至 100 mL 。
- 2.4 硫氰化钠(20 g/L):称取 2 g 硫氰化钠,加水溶解,定容至 100 mL 。
- 2.5 氨基磺酸铵(20 g/L):称取 2 g 氨基磺酸铵,加水溶解,定容至 100 mL 。
- 2.6 铁氰化钾(200 g/L):称取 20 g 铁氰化钾,加水溶解,定容至 100 mL 。
- 2.7 硼氢化钾溶液(20 g/L ,含铁氰化钾 0.8%):溶解 0.1 g 氢氧化钾于少量水中,加入 2 g 硼氢化钾,混匀。加入铁氰化钾溶液(200 g/L) 4 mL ,加水定容至 100 mL 。此溶液现用现配。
- 2.8 盐酸溶液(1.5%):量取 1.5 mL 盐酸,加水定容至 100 mL ,混匀。

3 仪器

- 3.1 AF-610A 原子荧光光谱仪。
- 3.2 电子计算机系统和铅双阴极空心阴极灯。
- 3.3 氩气钢瓶。
- 3.4 电热板。
- 3.5 仪器参数(见表 1)。

表 1

参数	数值	参数	数值
PMT 电压	270V	注入时间	23.0 s
主阴极电流	60 mA	原子化器高度	7 mm
辅阴极电流	40 mA	原子化器温度	室温
分析信号	峰面积	载气流量	800 mL/min
读数时间	19.0 s	进样体积	1.0 mL
读数延时	2.0 s		

4 操作步骤

- 4.1 样品准备:将采集的土壤样品(一般不少于 500 g)混匀后用四分法缩分至 100 g ,缩分后的土样经风干(自然风干或冷冻干燥)后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒(或玛瑙棒)研压,通过 2 mm 尼龙筛,混匀。用玛瑙研钵将筛过的土样研磨至全部通过 100 目(孔径 0.149 mm)尼龙筛,混匀后备用。

4.2 样品消化:湿消解:称取土样 0.5~2.00 g,置于聚四氟乙烯坩埚中,加入少量水润湿。加入硝酸-盐酸(3+1)混合酸 8 mL,摇匀浸泡过夜。次日置于电热板上加热消解,为使消解完全,消解过程中应盖上坩埚盖。混合酸容易迸溅,因此电热板温度应调至 100℃左右的较低温度。至残余酸量较少时,取下坩埚,冷却后加入 2 mL 氢氟酸,继续消解,此时电热板温度可以稍稍调高,残余酸消耗至较少量后,取下坩埚,冷却后加入 3 mL 高氯酸,将电热板温度调高,继续消解。高氯酸消解过程中释放大量的白烟,坩埚内残余酸消耗殆尽,消解土样呈半固体的滚动状态时,消解过程基本完成。冷却后用水转移至 50 mL 容量瓶中,定容、摇匀。此溶液可放入冰箱中保存。测定时吸取 1~10 mL 至 50 mL 容量瓶中,加入盐酸 0.75 mL,草酸(20 g/L)2 mL,硫氰酸钠(20 g/L)2 mL,氨基磺酸铵(200 g/L)1 mL。用水定容至刻度,摇匀,上机测定。同时做试剂空白。

4.3 标准系列制备:取 5 只 50 mL 容量瓶,依次加入铅标准使用液(0.2 μg/mL)0.00,1.00,2.00,5.00,10.00 mL(相当于铅浓度 0.0,4.0,8.0,20.0,40.0 ng/mL)。用少量水稀释后,加入盐酸 0.75 mL,草酸(20 g/L)2 mL,硫氰酸钠(20 g/L)2 mL,氨基磺酸铵(200 g/L)1 mL。用水定容至刻度,摇匀。此标准系列可放入冰箱中保存。

5 结果计算

铅的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:X——样品中铅的含量,mg/kg;

c——样品消化液测定浓度,ng/mL;

c₀——试剂空白液测定浓度,ng/mL;

m——样品质量,g;

V——样品消化液总体积,mL。

6 说明

6.1 该方法简便,快速,灵敏度高,线性范围宽,精密度高。

在本实验条件下,测定检出限:0.000159 μg/mL。

精密度见表 2。

表 2

土壤样品	标准值	测定平均值	测定次数	相对标准偏差, %
ESS-1	23.6±1.2	22.5	11	9.6
ESS-2	33.6±1.6	33.0	11	7.4
ESS-3	33.7±2.1	31.6	11	8.5
ESS-4	32.8±1.7	31.3	11	8.1

6.2 铅的原子荧光测定过程中,金、银、铂、铜等贵金属和过渡金属会产生干扰。0.2%草酸和 0.4%的硫氰酸钠作掩蔽剂可以很好的消除上述元素的干扰。

6.3 样品消解过程的残余酸,尤其是硝酸,会严重抑制产生的荧光信号,造成信号峰中间部位的凹陷,乃至双峰的现象。加入 0.04%浓度的氨基磺酸铵可以彻底消除硝酸的干扰。另外,在样品消解过程中,也应注意尽量将残余酸挥发赶尽,转移后的样品溶液最好采用稀释后再测定的方法,以稀释残余酸,降低其干扰。

6.4 铅的氢化物发生只有在氧化剂存在的条件下才能得到较高的发生效率。盐酸-铁氰化钾的体系是很好的铅烷发生体系。但铁氰化钾在测定所需的酸性条件下不稳定,放置一段时间后会生成蓝色沉淀,污染器壁,而且会降低燃烧效率。因此本方法采用将铁氰化钾直接加入硼氢化钾溶液中的办法。铁氰化钾在碱性溶液中稳定性提高,测定效果很好。标准溶液也可以放置在冰箱中保存。

土壤中镉的测定 氢化物-原子荧光光谱法

1 原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解的方法,彻底破坏土壤矿物晶格,使试样中的待测元素全部进入试液。消解后的样品转移稀释后,在酸性介质中,有催化剂存在的条件下,样品中的镉与硼氢化钾(KBH_4)反应生成挥发性镉的氢化物。以氩气为载气,将产生的氢化物导入电热石英原子化器中进行原子化。在特制镉空心阴极灯照射下,基态镉原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与镉的含量呈正比。最后根据标准系列进行定量。

2 试剂

- 2.1 镉标准使用液, $0.1 \mu\text{g/mL}$: 吸取 1 mg/mL 镉标准储备液,用 2% 盐酸逐级稀释到 $0.1 \mu\text{g/mL}$,此溶液作为镉的标准使用液,宜临用前配制。
- 2.2 硝酸-盐酸(3+1): 分别量取 300 mL 硝酸,100 mL 盐酸,混匀。
- 2.3 硫脲(100 g/L): 称取 10 g 硫脲,加水溶解,定容至 100 mL。
- 2.4 氯化钴(含 Co^{2+} $50 \mu\text{g/mL}$): 称取 2 g 氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于 100 mL 水中,再稀释 100 倍。
- 2.5 焦磷酸钠(20 g/L): 称取 2 g 焦磷酸钠,加水溶解,定容至 100 mL。
- 2.6 磺基水杨酸钠(20 g/L): 称取 2 g 磺基水杨酸钠,加水溶解,定容至 100 mL。
- 2.7 硫酸钾(20 g/L): 称取 2 g 硫酸钾,加水溶解,定容至 100 mL。
- 2.8 氯化钡(20 g/L): 称取 2 g 氯化钡,加水溶解,定容至 100 mL。
- 2.9 氨磺酸铵(20 g/L): 称取 2 g 氨磺酸铵,加水溶解,定容至 100 mL。
- 2.10 硼氢化钾溶液(20 g/L): 溶解 0.1 g 氢氧化钾于少量水中,加入 2 g 硼氢化钾,混匀。加水定容至 100 mL。此溶液现用现配。
- 2.11 盐酸溶液(2%): 量取 2 mL 浓盐酸,加水定容至 100 mL,混匀。

3 仪器

- 3.1 AF-610A 原子荧光光谱仪。
- 3.2 电子计算机系统和镉空心阴极灯。
- 3.3 氩气钢瓶。
- 3.4 电热板。
- 3.5 仪器参数见表 1。

表 1

参数	数值	参数	数值
PMT 电压	270V	注入时间	23.0 s
主阴极电流	60 mA	原子化器高度	7 mm
分析信号	峰面积	原子化器温度	低温
读数时间	20.0 s	载气流量	900 mL/min
读数延时	2.0 s	进样体积	1.0 mL

4 操作方法

4.1 样品准备:将采集的土壤样品(一般不少于 500 g)混匀后用四分法缩分至 100 g,缩分后的土样经风干(自然风干或冷冻干燥)后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒(或玛瑙棒)研压,通过 2 mm 尼龙筛,混匀。用玛瑙研钵将筛过的土样研磨至全部通过 100 目(孔径 0.149 mm)尼龙筛,混匀后备用。

4.2 样品消化

湿消解:称取土样 0.5~2.00 g,置于聚四氟乙烯坩埚中,加入少量水润湿。加入硝酸-盐酸(3+1)混合酸 8 mL,摇匀浸泡过夜。次日置于电热板上加热消解,为使消解完全,消解过程中应盖上坩埚盖。混合酸容易迸溅,因此电热板温度应调至 100℃左右的较低温度。至残余酸量较少时,取下坩埚,冷却后加入 2 mL 氢氟酸,继续消解,此时电热板温度可以稍稍调高,残余酸消耗至较少量后,取下坩埚,冷却后加入 3 mL 高氯酸,将电热板温度调高,继续消解。高氯酸消解过程中释放大量的白烟,坩埚内残余酸消耗殆尽,消解土样呈半固体的滚动状态时,消解过程基本完成。冷却后用水转移至 50 mL 容量瓶中,定容、摇匀。此溶液可放入冰箱中保存。测定时吸取 5~25 mL 至 50 mL 容量瓶中,加入浓盐酸 1.0 mL,氯化钴(含 Co^{2+} 50 $\mu\text{g/mL}$)1 mL,硫脲(100 g/L)5 mL,焦磷酸钠(20 g/L)2 mL(或 20 g/L 磺基水杨酸钠 2 mL),氨基磺酸铵(20 g/L)1 mL,用水定容至刻度,摇匀(如土样中铅的含量高,可加入 20 g/L 硫酸钾,和 20 g/L 氯化钡各 2 mL 去除铅的干扰)。上机测定,同时做试剂空白。

4.3 标准系列制备:取 5 只 50 mL 容量瓶,依次加入镉标准使用液(0.1 $\mu\text{g/mL}$)0.00,1.00,2.00,5.00,10.00 mL(相当于镉浓度 0.0,2.0,4.0,10.0,20.0 ng/mL)。用少量水稀释后,加入浓盐酸 1.0 mL,氯化钴(含 Co^{2+} 50 $\mu\text{g/mL}$)1 mL,硫脲(100 g/L)5 mL,焦磷酸钠(20 g/L)2 mL(或 20 g/L 磺基水杨酸钠 2 mL),氨基磺酸铵(20 g/L)1 mL。用水定容至刻度,摇匀(如果样品溶液中加入硫酸钾和氯化钡,标准溶液中也相应加入)。此标准系列可放入冰箱中保存。

5 结果计算

镉的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: X ——样品中镉的含量,mg/kg;

c ——样品消化液测定浓度,ng/mL;

c_0 ——试剂空白液测定浓度,ng/mL;

m ——样品质量,g;

V ——样品消化液总体积,mL。

6 说明

6.1 该方法简便,快速,灵敏度高,线性范围宽,精密度高。

在本实验条件下,测定检出限:0.000109 $\mu\text{g/mL}$ 。

精密度见表 2。

表 2

土壤样品	标准值	测定平均值	测定次数	相对标准偏差, %
ESS-1	0.083±0.011	0.080	11	8.5
ESS-2	0.041±0.011	0.034	11	7.6
ESS-3	0.044±0.014	0.032	11	8.3
ESS-4	0.083±0.008	0.081	11	8.0

6.2 一些贵金属和过渡金属会产生干扰镉的测定。铜和铅产生严重干扰。焦磷酸钠(或磺基水杨酸钠)可以很好的消除铜的干扰。铅的干扰可以通过加入硫酸钾和氯化钡溶液,通过共沉淀简单地予以消除。

6.3 样品消解过程的残余酸,尤其是硝酸,会严重抑制产生的荧光信号,造成信号峰中间部位的凹陷,乃至双峰的现象。加入 0.04%浓度的氨基磺酸铵可以彻底消除硝酸的干扰。另外,在样品消解过程中,也应注意尽量将残余酸挥发赶尽,转移后的样品溶液最好采用稀释后再测定的方法,以稀释残余酸,降低其干扰。

6.4 镉测定的灵敏度很高,原子化器温度选用低温时可以达到很好的测定效果。镉的含量一般很低,测定中要防止器皿污染。

6.5 镉发生氢化物反应的酸性变化范围较窄,要严格控制溶液酸度。

6.6 镉还原必须使用硼氢化钾,硼氢化钠会使火焰噪声变大。