

固体样品直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的 Pb

白艳丽

(抚顺市环境监测中心站 抚顺 113006)

**摘 要** 应用 analytikjena 公司 SSA600 全自动固体进样装置石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的 Pb。此方法采用固体样品直接进样方式,省略土壤消解等繁琐步骤,大大缩短土壤样品的测定时间,消除由于复杂的消解过程所带来的各种干扰和误差。此方法经多种标土验证,效果甚佳。

**关键词** Pb 土壤 固体样品直接进样 石墨炉原子吸收光谱法

铅是土壤中一类具有潜在危害性的重金属污染物,可在人体和动物组织中蓄积,其主要毒性效应是导致贫血症、神经机能失调和肾损伤。由于危害持续时间长、隐蔽性强、又难于消除,长期危害作物并通过作物吸收以食物链的方式危害人畜健康。为此,建立一个快速有效的分析土壤中重金属元素的测定体系非常重要。

土壤样品中测定金属元素的方法有很多种,但几乎所有的测定方法都离不开一个重要的步骤——土壤的前处理,即土壤的消解。土壤样品的消解包括电热板消解、微波消解等多种方法<sup>[1]</sup>,这些方法都曾多次应用,它们虽然经典但所需时间长,操作过程复杂,而且由于消解中需要加入大量的硝酸、高氯酸、氢氟酸等试剂,可能会给最后的测定带来很多干扰,特别是在应用石墨炉原子吸收法测定土壤中的 Pb 时,高氯酸和氢氟酸会产生很高的背景值,若消解赶酸不尽或是试剂的纯度不够,那么高背景值的干扰会直接导致测定值偏低或测定值为负值。德国耶拿(analytik-jena)公司生产的 SSA600 全自动固体进样器与 ZEEnit700 型原子吸收光谱仪联用,将土壤样品直接进样进行测定,测定值的准确度和精密度都很好,而且样品测定时间短,干扰小,操作简便,具有很好的经济效益和环境效益<sup>[2-4]</sup>。近年来,我国进行全国土壤污染调查,采用直接进样石墨炉原子吸收法能够使土壤中铅的测定大大提高效率。

1 实验

1.1 主要仪器设备

ZEEnit700 型原子吸收光谱仪,SSA600 全自动固体进样器,Pb 空心阴极灯,以上仪器设备均为德国 analytikjena 公司生产。

1.2 试剂

ESS-3 (GSBZ50013-88) 环境土壤标准样品,

中国环境监测总站。GSS-1 (GBW07401) 环境土壤标准样品,地矿部物化探所、测试所。

1.3 仪器测定条件 (见表 1)

表 1 石墨炉原子吸收分光光度计最佳工作条件

元 素	波 长 (nm)	光 谱 带 宽 (nm)	灯 电 流 (mA)	S (%)	干 燥		灰 化		原子化	
					温 度 (℃)	时 间 (s)	温 度 (℃)	时 间 (s)	温 度 (℃)	时 间 (s)
铅	261.4	0.8	4.0	7.5	110	10	600	50	2400	4

1.4 土壤样品的保存与制备

**1.4.1 土壤样品的保存** 将采集的土壤样品去处杂物后混匀,用四分法将样品缩分至约 500g,装于洁净、干燥的 500mL 磨口塞广口瓶中,密封,以备下一步处理之用。注意:土壤样品的加工工具和容器不应使用金属制品,最好选用木质和塑料制品,否则将带来实验结果的误差。

**1.4.2 土壤样品的制备** 将上述瓶中的土样混匀,再经两次缩分后取出约 100g,迅速研磨至全部通过 100 目尼龙筛,混匀后以备测试之用。

1.5 实验步骤

**1.5.1 仪器的调节** SSA600 固体进样器是一台精密度很高的仪器,它通过一个内置百万分之一天平将固体样品精密称量,然后准确地送到石墨炉内进行高温原子化(升温程序见表 1)。它相当于一个“小机器人”,它每个 step 只有 0.01mm,因此它对操作人员的技术水平要求也比较高。可以根据软件 Cookbook 中的指示一步步进行调节,在调节过程中一定要仔细、小心地观察仪器的运行状态,不能疏忽任何一个环节,保证仪器平稳、顺畅地进行工作。

**1.5.2 工作曲线的制备** 由于采用的是固体样品直接进样方式,所以它的曲线与液体曲线有所不同,曲线中与 ABS 相对应是“绝对质量”mass(ng)。工作曲线(见表 2),样品中 Pb 的测定峰(见图 1)。

表2 金属 Pb 固体进样工作曲线

Mass(ng)	0	10.780	19.012	28.812	39.494
ABS	0.000621	0.02420	0.05897	0.08835	0.1248
$Y=(0.000770+0.002922X)/(1-0.001683X)$ $R=0.9994$					

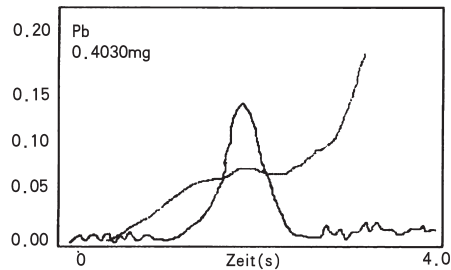


图1 样品中金属 Pb 的测定峰图

## 2 实验结果及分析

### 2.1 固体与液体两种不同进样方式的对比

电热板消解和微波消解这两种方法是常用的传统而又经典的方法<sup>[5]</sup>。在固体样品直接进样技术没

有出现之前，都是采用这两种方法，将土壤样品消解为液体样品后上机测定。它们的测定结果，精密度和准确度都还比较好，但是稳定性差，比如：在测定标土中的铅时，测定值常偏低甚至根本做不出来，主要是由于消解的程度不够和受到各种试剂的干扰而导致误差。由于消解所用时间较长，一旦消解效果不佳需重复测定所花费时间就更长，有时一组样品的测定需要花费相当长的时间。而应用固体样品直接进样技术可以省略消解步骤，测定所需时间非常短，可方便地对各种样品重复测定。表3中展示应用固体进样和土壤消解两种方法的对比情况，显示采用固体样品直接进样的优越性。

### 2.2 标准样品的测定

称取一定量的 ESS-3 和 GSS-1 土壤标样，应用固体样品直接进样和固体消解后液体进样两种方式进行测定，测定结果（见表4）。

表3 固体直接进样与土壤消解两种方法对样品的测定情况对比

实验参数	消解时间 (h)	赶酸时间 (h)	操作人员所受污染	样品测定所受干扰
固体样品直接进样	无	无	无	基本无干扰
微波消解	1+3（再消解时间）	0.5~1	较重	存在假消解现象，需在电热板上再消解，最后赶酸。赶酸不尽对测定干扰很大。
电热板消解	36~48	2~3	很重	由于所加试剂量大，因此试剂纯度不够和最后赶酸不尽都会对测定产生很大干扰。

表4 不同进样方式对土壤标准样品中金属 Pb 的测定值（单位：mg/kg）

实验结果	固体样品直接进样	微波消解	电热板消解
ESS-3-a	33.5	32.0	32.3
绝对误差	0.2	-1.3	-1.0
标土样品 相对误差 %	0.6	-3.9	-3.0
(ESS-3) ESS-3-b	33.2	25.6(赶酸不尽时)	11.3(赶酸不尽时)
ESS-3-c	33.2	19.6(赶酸不尽时)	5.9(赶酸不尽时)
标准物质标准值 (mg/kg)	33.3 ± 1.3		
GSS-1-a	96.2	92.6	93.4
绝对误差	-1.8	-5.4	-4.6
标土样品 相对误差 %	-1.8	-5.5	-4.7
(GSS-1) GSS-1-b	97.4	88.7(赶酸不尽时)	66.8(赶酸不尽时)
GSS-1-c	96.8	74.8(赶酸不尽时)	43.9(赶酸不尽时)
标准物质标准值 (mg/kg)	98 ± 6		

从表4的检测数据可看出，在赶酸不尽的情况下，采用微波消解或电热板消解时各种干扰直接导致测定值偏低，精密度和准确度都不是很好。而采用固体直接进样无需赶酸，就可以获得较好的精密度和准确度。

### 2.3 实际样品的测定

称取一定量的土壤样品（样品来源：辽宁抚顺县地区），应用固体样品直接进样方式进行测定，测定结果（见表5）。

表5 不同地区不同类型土壤样品中金属 Pb 的测定值

土壤类型	Pb (mg/kg)	土壤类型	Pb (mg/kg)
黄褐土 1	31	棕色针叶林土 7	36
黄褐土 2	30	棕色针叶林土 8	22
黄褐土 3	24	棕色针叶林土 9	42
黄褐土 4	36	棕色针叶林土 10	34
棕色针叶林土 1	29	棕色针叶林土 11	34
棕色针叶林土 2	26	棕色针叶林土 12	34
棕色针叶林土 3	31	棕色针叶林土 13	28
棕色针叶林土 4	44	棕色针叶林土 14	32
棕色针叶林土 5	34	棕色针叶林土 15	33
棕色针叶林土 6	28	棕色针叶林土 16	25

我国土壤环境质量标准中,对铅的含量规定为:一级 35mg/kg,二级酸性土壤 (pH 小于 6.5) 250mg/kg,二级中性土壤 (pH 6.5~7.5) 300mg/kg,二级碱性土壤 350mg/kg,三级 500mg/kg,由此可见,这儿所测定的土壤环境质量是比较好的<sup>[6]</sup>。

### 3 结论

应用 SSA600 全自动固体样品进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的 Pb 开创一条测定土壤中金属元素的新路。它抛开将土壤样品经过复杂的消解过程转化为液体样品后进行测定的传统观念,采用固体样品直接进样的方式,将从复杂的消解中解脱出来,这样既消除消解中各种强酸试剂带给的污染又简化土壤的测定过程,缩短测定时间。此方法经过多种土壤标准样品和大量实际土壤验证,准确

度和精密度都很好。此方法不但提高原子吸收光谱仪的利用率,同时也具有很好的经济效益和环境效益,非常值得推广。

### 参考文献

- 1 中国环境监测总站.土壤元素的近代分析方法,北京:中国环境科学出版社,1992
- 2 贺志庆.连续光谱原子吸收光谱仪在环境监测中的应用,现代仪器,2008,14(4):25~28
- 3 汪素萍,孙普兵,刘文丽等.直接进样-石墨炉原子吸收法测定土壤中铅的含量,现代仪器,2008,14(4):70~71
- 4 章诒学.原子吸收光谱仪器发展现状研究,现代仪器,2007,13(2):6~8
- 5 邓勃主编.应用原子吸收和原子荧光光谱分析(第二版),北京:化学工业出版社,2007
- 6 土壤环境质量标准 GB15618-1995

## Direct sample of solid sampling GFAAS determination of lead in soil

Bai Yanli

(Fushun Environmental Monitoring Central Station, Fushun 113006)

**Abstract** Analytikjena's automatic application of solid-like device into the GFAAS spectrometry determination of lead in soil. This method is the use of solid samples directly into the kind of way. Omitted, such as soil digestion steps. Greatly shortened the time for determination of soil samples. Due to the elimination of the complex process of digestion caused by all kind of interference and error. This method is marked by a variety of soil to verify the results very good.

**Key words** Lead Soil Direct injection of solid sample GFAAS

(上接第10页)

- 23 Vincenzo LG, Alberto A, Ana ADRI, et al. Disappearance of azoxystrobin, pyrimethanil, cyprodinil, And fludioxonil on tomatoes in a greenhouse[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 1929~1932
- 24 Stanislaw S. Disappearance of pyrimethanil residues on tomato plants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 1089~1091
- 25 Guillermo Quinatas, Sergio Armenta, Salvador Carrigues, et al. Fourier Transform Infrared Determination of imidacloprid in Pesticide Formulations[J]. J. Braz. Chem. Soc., 2004, 2: 307~312
- 26 进出口粮谷中吡虫啉残留量检测方法,液相色谱法[S],

SN/T1017.8-2004

- 27 王凤池等.固相萃取净化高效液相色谱法测定玉米中吡虫啉,食品科学,2006,(8):259~262
- 28 楼建晴等.吡虫啉在甘蓝上的残留动态[J],农药,2004,43(1):40~42
- 29 赵莉,姜忠涛.吡虫啉在土壤、萝卜中的残留分析方法,农药科学与管理,2003,24(8):14~16
- 30 何松涛等.固相萃取-高效液相色谱同时测定水果蔬菜中吡虫啉、吡虫清残留量,检验检疫科学,2006,16(3):49~51
- 31 刘永波等.固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定蔬菜、水果中吡虫啉残留量,理化检验-化学分册,2007,43(1):23~25

## The methods to extract, purify and analyze the residue imidacloprid in vegetables

Sun Jiangli

(Institute of Scientific and Technical Information of China Beijing 100038)

**Abstract** This paper systematically summarizes the methods of recent years to extract, purify and analyze the residue imidacloprid in vegetables. The characteristics of all the methods to be chosen are simple, fast and accurate, and every technical index can meet the demand of residue test.

**Key words** Vegetable Imidacloprid Residue Extract Purify Analyze