

花海蓉,周育红,李 丽,等.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定绿色食品产地土壤中的铬[J].江苏农业科学,2015,43(7):352-354.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.07.120

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定 绿色食品产地土壤中的铬

花海蓉¹,周育红¹,李 丽²,闫生荣¹,姚进一¹

(1.南通农业职业技术学院,江苏南通 226007; 2.江苏省南通市环境监测中心站,江苏南通 226007)

摘要:建立了用微波消解样品、石墨炉原子吸收光谱法测定绿色食品产地土壤中重金属铬的方法,探讨了消解体系、消解程序对样品消解效果的影响,选择了合适的基体改进剂,优化了石墨炉原子吸收测定条件。在优化的试验条件下,Cr 的线性范围为 0~50 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.1 mg/kg ,测定结果的相对标准差($n=8$)为 3.4%~3.8%,加标回收率为 90.5%~102.5%。该方法灵敏度高,操作简便快速,干扰少,应用于绿色食品产地土壤中铬的测定获得了令人满意的结果。

关键词:微波消解;石墨炉原子吸收光谱法;绿色食品产地;铬

中图分类号: X833 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)07-0352-03

随着经济的不断发展,土壤受重金属污染日益严重。其中铬是土壤中主要的重金属污染物之一,土壤中铬的含量一般为 1~300 mg/kg ^[1],其主要来源为电镀、印染、制革、造纸等行业的含铬废水灌溉农田以及磷矿粉肥料施入农田等。土壤中的铬经植物吸收后通过食物链进入人体,造成对人体健康的危害,甚至导致癌症。因此,我国土壤环境质量标准中对土壤中铬等重金属规定了限量,而 NY/T 391—2013《绿色食品 产地环境质量》^[2]中对土壤中铬的限量值作出了更为严格的规定,绿色食品产地土壤中铬含量的限值为 120 mg/kg ,这就对绿色食品产地土壤中铬的分析测试方法的灵敏度提出了更高的要求。

目前,测定土壤中铬的国家标准分析方法为火焰原子吸收法^[3]。而火焰原子吸收法由于原子化效率较低,测试灵敏度不够高,当土壤中铬含量较低时,会影响其测定准确度,且分析时要求称样量较大,存在样品预处理时酸用量多、消解时间长等不利因素。石墨炉原子吸收法原子化效率极高,因此测试灵敏度远高于火焰原子吸收法,更适用于低含量组分的测定。

土壤样品的前处理方法也是影响测试准确度的一个重要因素,传统的湿式消解法试剂用量大,耗时长,样品容易被污染,检测结果重复性差,而微波消解技术具有操作简便、试剂用量少、消解时间短的特点^[4]。本研究采用微波消解-石墨炉原子吸收法测定绿色食品产地土壤中的铬,选择合适的微波消解体系,研究最佳的测试条件,并用于绿色食品产地土壤中痕量铬的分析测定,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Varian SpectrAA-240FS 型原子吸收分光光度计(美国瓦里安公司),配备 GTA120 石墨炉;KY-1 型铬空心阴极灯(威格拉斯仪器北京有限公司);MARS-5 型微波消解仪(美国 CEM 公司);FA2004N 电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司);EH-20B 型微控数显电热板(北京莱伯泰科有限公司)。

1 000 $\mu\text{g/mL}$ 铬单元素标准溶液(GBW08614,中国计量科学研究院),临用时用 0.2% 硝酸逐级稀释成 50 $\mu\text{g/L}$ 铬标准使用液;土壤成分分析标准物质(GBW07423、GBW07429,地球物理地球化学勘查研究所);硝酸钯基体改良剂(1% Pd);硝酸、氢氟酸、高氯酸、抗坏血酸,为优级纯。

试验用水为超纯水(电阻率大于 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。所有玻璃仪器、样品杯均用 10% 稀硝酸浸泡 24 h,然后用清水反复冲洗,再用超纯水洗净晾干备用。

1.2 仪器工作条件

测定波长 357.9 nm,灯电流 7.0 mA,光谱通带宽度 0.2 nm,氘灯扣背景,样品进样体积 10 L,基体改进剂体积 5 L,氩气流量 300 mL/min ,原子化阶段停气,信号记录方式为峰高。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

程序	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)
干燥 1	85	5.0
干燥 2	95	40.0
干燥 3	120	10.0
灰化	1100	8.0
原子化	2600	2.8
净化	2600	2.0

收稿日期:2014-07-18

基金项目:江苏省高等职业院校高级访问工程师计划(编号:2013FG133)。

作者简介:花海蓉(1971—),女,江苏如东人,硕士,副教授,研究方向为环境污染物分析监测与治理。Tel:(0513)81050526;E-mail:hlh5255486@163.com。

1.3 样品的制备及预处理

土壤样品经自然风干后,去除其中的动植物残体及石块等,经玛瑙研钵磨碎,全部过 100 目的尼龙筛,装入广口瓶中保存。称取制备好的土壤样品 0.1 g(精确至 0.000 1 g)加入微波消解罐中,加少量水润湿,再加入 5 mL HNO₃、2 mL HF,放置于通风橱中浸泡 30 min 左右后,盖上盖子,放入微波消解仪中,按设定的消解程序完成消解过程。冷却后将消解液转移至聚四氟乙烯坩锅中,加入 0.5 mL HClO₄,在微控数显电热板上于 160 ℃加热赶酸,待样品蒸至近干呈淡黄色或灰白色黏稠状态时,取下坩锅,冷却至室温,用 0.2% HNO₃ 定容至 200 mL,每批土壤样品做 2 份全程程序空白。

1.4 样品的测定

配制浓度为 50 μg/L 的铬标准使用液,利用仪器的自动稀释功能分别稀释成浓度为 10、20、30、40、50 μg/L 的铬标准溶液,通过仪器自动进样器进样,基体改进剂采取与样品共进的方式,按照设定的仪器工作条件,分别测量标准系列溶液、全程程序空白及样品溶液的吸光度,根据标准曲线求出土壤样品中的铬含量。

2 结果与分析

2.1 称样量的确定

国家标准分析方法中规定,用火焰原子吸收法测定土壤中的铬含量时,称取的土壤样品量为 0.2~0.5 g,而由于石墨炉原子吸收分光光度法的灵敏度较高,检出限较低,为满足仪器分析要求,应减少土壤样品的称样量,这样也有利于减少消解过程中酸的用量,缩短样品消解的时间。但取样量过低,会使所取样品不具有代表性,影响测定结果的平行性。因此综合考虑多方面因素,通过对同一土壤样品分别称取不同量在同样的条件下进行多次测定,最终确定土壤称样量为 0.1 g。

2.2 微波消解体系及消解程序的选择

土壤消解过程中常用的酸有 HNO₃、HClO₄、H₂SO₄、HCl、HF 等,其中 HF 的主要作用是除去土壤中的硅酸盐,土壤中的硅酸盐含量较高,铬元素被包藏在土壤中的硅酸盐矿物晶格中,会使测定结果偏低,HF 是唯一能分解土壤中硅酸盐的酸^[5]。HNO₃、HClO₄、H₂SO₄、HCl 的作用主要是氧化土壤中的有机物。本试验采用微波消解土壤,由于 HClO₄、H₂SO₄ 在密闭消解过程中容易引起爆炸等危险状况,HCl 则会与铬发生反应生成氯化铬酰气体,从而使测定结果偏低^[6]。综上所述,本试验在微波消解过程中选用 HNO₃ 和 HF,对 2 种酸的加入量反复试验,当 HNO₃ 用量为 5 mL、HF 用量为 2 mL 时,样品消解效果好。

消解结束后,消解液中加入 0.5 mL HClO₄ 并于电热板上加热赶酸,加入 HClO₄ 的目的一方面因为 HClO₄ 是氧化性极强的酸,对于某些有机物含量较高的样品在微波消解过程中可能消解不彻底,而 HClO₄ 可进一步分解其中的有机物,另一方面可以较彻底地将氢氟酸赶走,但在赶酸过程中必须严格控制温度,因为在高温条件下,HClO₄ 也会与铬反应生成氯化铬酰气体挥发而使测定结果偏低^[7]。本试验控制赶酸温度为 160 ℃。

微波消解程序采用三步升温方式,如表 2 所示,其中步骤 3 消解温度及保持时间对测定结果影响较大,当步骤 3 消解

温度低于 200 ℃时,土壤标准样品的测定值低于标准值,而当消解温度为 210 ℃,保持时间为 50 min 时,样品消解效果好,测定值准确。

表 2 微波消解升温程序

升温步骤	升温时间 (min)	消解温度 (℃)	保持时间 (min)
1	5	130	10
2	5	160	15
3	5	210	50

2.3 基体改进剂的选择

土壤样品基体组成复杂,会对测试带来干扰,所以在测试过程中须加入基体改进剂,使干扰物质形成易挥发的化合物,在灰化阶段去除,同时防止待测元素的损失,提高测试灵敏度。近年来,钼盐作为基体改进剂已广泛应用于石墨炉原子吸收光谱检测中^[8-9]。本试验取经消解后的实际土壤样品溶液,分别在不加基改剂、以 0.5% 钼溶液作基改剂、以 0.5% 钼溶液+1% 抗坏血酸溶液作基改剂 3 种情况下测试其吸光度,并观察峰型及背景吸收情况(表 3)。

表 3 不同基改剂的试验结果

基体改进剂	吸光度	峰型及背景吸收
无	0.501 1	背景吸收大,峰型拖尾严重
0.05% 钼溶液 5 μL	0.593 1	背景吸收较大,峰型不对称,有拖尾
0.05% 钼溶液 4 μL + 1% 抗坏血酸 1 μL	0.627 5	背景吸收小,峰型对称

由表 3 可知,以 4 μL 0.05% 钼溶液+1 μL 1% 抗坏血酸溶液作为基改剂比单独使用钼溶液作基改剂可以更有效地提高测试灵敏度,且背景吸收小,峰型对称尖锐。因为钼在石墨管中的还原过程及粒度大小会影响信号峰并进一步影响分析结果,而抗坏血酸的加入能改变钼在石墨管中的存在形式,使钼以更细小的颗粒均匀附着在石墨管表面,对待测金属具有更强的吸附能力,减少灰化损失,提高分析灵敏度。同时,抗坏血酸能提供还原性氛围,防止石墨管在高温下氧化,延长石墨管使用寿命。

2.4 石墨炉测定条件的选择

石墨炉升温程序分为干燥、灰化、原子化及净化 4 个阶段。干燥阶段采用三步干燥法,阶递升温缓慢蒸发试样溶液,防止样液飞溅及暴沸导致样品损失,影响测定精度。

灰化温度应为使样品中基体及其他干扰组分得以有效去除而待测组分不产生损失的最高温度;而原子化温度既要保证待测元素原子化完全,又要避免温度过高导致待测元素的损失及石墨管使用寿命的缩短。

用 20 μg/L 铬标准溶液,以钼+抗坏血酸溶液为基改剂,保持其他测试条件不变,只改变灰化温度,考察灰化温度对铬吸光度的影响。用同样的方法考察原子化温度对铬吸光度的影响,据此确定最佳灰化温度及原子化温度。由图 1、图 2 可知,应选择灰化温度为 1 100 ℃,原子化温度为 2 600 ℃。为避免原子化阶段后在石墨管中产生较强记忆效应,影响后续测定,设置净化温度为 2 600 ℃,净化时间为 2 s。

2.5 标准曲线及线性范围

对铬标准系列溶液进行测定,分别以吸光度对其浓度进

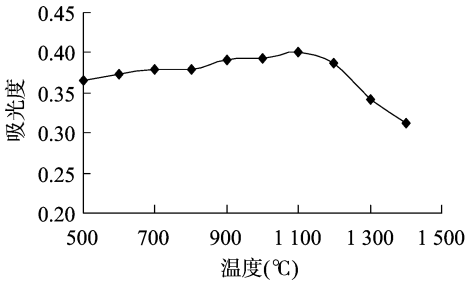


图1 灰化温度对吸光度的影响

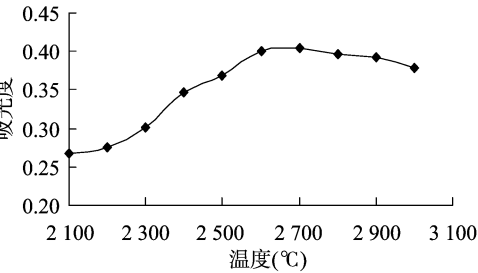


图2 原子化温度对吸光度的影响

行线性回归,得出 Cr 的线性方程为 $y=0.0191x+0.0174$,线性范围为 $0\sim50\text{ }\mu\text{g/L}$,相关系数 $r=0.9991$ 。如果所测土壤样品溶液测试值超出线性范围,仪器将会自动稀释样品溶液至线性范围内后再进行测试。

2.6 方法检出限

按照样品分析的全部步骤,重复 16 次空白试验,计算 16 次平行测试结果的标准差,按 HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中的相关规定,得出检出限为 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$ 。按取样量 0.1000 g 、定容体积 200 mL ,计算得方法的检出限为 0.1 mg/kg 。

2.7 精密度及准确度测试

准确称取土壤标准样品 GBW07423、GBW07429 各 8 份,按优化的试验条件微波消解样品,用石墨炉原子吸收光度法测定样品中的铬含量,结果如表 4 所示。

表 4 土壤标准样品测试结果($n=8$)

标准样品	保证值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准差	相对标准差 (%)
GBW07423	75 ± 5	71.1	2.70	3.8
GBW07429	87 ± 4	84.2	2.86	3.4

2.8 土壤样品测定及回收率试验

对 3 份绿色食品产地土壤,按试验方法测试其中的铬含量,同时做加标回收试验,结果见表 5。

表 5 土壤样品及回收率测试结果

样品编号	样品测试值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标样品测试值 (mg/kg)	回收率 (%)
1	37.6	20.0	58.1	102.5
2	49.5	20.0	67.9	92.0
3	53.7	20.0	71.8	90.5

3 结论

采用 HNO_3+HF 混合酸消解体系对土壤样品进行微波消解,用石墨炉原子吸收光谱法对土壤标准样品 GBW07423、GBW07429 中的铬含量进行测定,并对绿色食品产地土壤样品进行加标回收测定,均取得良好的结果。研究表明,利用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定绿色食品产地土壤中的铬,精密度高,准确性好,能满足实际样品分析的要求。

参考文献:

[1] Dragovic S, Mihailovic N, Gajic B. Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources[J]. Chemosphere, 2008, 72(3): 491-495.
[2] NY/T 391—2013 绿色食品 产地环境质量[S]. 北京:中国农业出版社, 2014.
[3] HJ 491—2009 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2009.
[4] 吴 蝶, 黄 莺. 微波消解测定土壤金属预处理的优化[J]. 西南大学学报:自然科学版, 2013, 38(11): 132-135.
[5] 胡珊珊, 钱秀芳. 微波消解技术在土壤重金属元素测定中的应用[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 2010, 33(4): 363-366.
[6] 王 刚, 胡跃城, 孙英杰, 等. 微波消解-可见分光光度法测定土壤中的总铬[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 2662-2665.
[7] 王小琳, 栾桂云, 管泽民, 等. 土壤中总铬测定方法的比较研究[J]. 土壤, 2010, 42(3): 497-501.
[8] 姚朝英, 任 兰. 氯化钼作基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的铍[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 975-979.
[9] 秦樊鑫, 张明时, 胡继伟, 等. 氯化钼作基体改进剂 GFAAS 法测定中药材中微量铅的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2123-2126.

(上接第 317 页)

参考文献:

[1] 韩 涛, 李丽萍. 果实和蔬菜中的过氧化物酶[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(1): 69-73.
[2] Gong Q Q, Tian S P. Partial characterization of soluble peroxidase in pericarp of litchi fruit[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2002, 29(6): 891-896.
[3] 李 磊, 陈发河, 吴光斌. 热激处理对冷藏“解放钟”枇杷果实木质化及相关酶活性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 286-290.
[4] 吴修仁. 中国药用植物简编[M]. 广州:广东高等教育出版社, 1994:373.

[5] 乔 方, 黄略略, 方长发, 等. 基于枇杷果实的加工研究进展[J]. 农产品加工·学刊, 2012(10): 119-123.
[6] 王学奎. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社, 2006:167-168.
[7] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京:高等教育出版社, 2000:164-165.
[8] 林建城, 吴智雄, 彭在勤. 枇杷果肉过氧化物酶的分离纯化及其性质研究[J]. 四川农业大学学报, 2007, 25(4): 419-424.
[9] 罗志刚, 姜绍通, 潘丽军, 等. 抗坏血酸和亚硫酸钠在甘薯破碎中抗褐变的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(5): 52-53.
[10] 张桂芝, 谢朝良, 陈 钢, 等. 阿魏菇中过氧化物酶特性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 150-152.