



原子吸收光谱

作者：

程书莉

刘秋丽

珀金埃尔默中国高级无机产品应用专家

使用PinAAcle™ 900H 原子吸收光谱仪分析 土壤中的重金属元素

介绍

土壤作为食物链的首端，在食品安全中起着核心作用。然而，根据联合国粮农组织2015年发布的《世界土壤资源状况报告》，由于人类过度或不恰当的开发和利用，全球约33%的土壤正处于退化状态^[1]。

土壤重金属污染是全球普遍存在且最为严重的环境问题之一。重金属污染不仅会降低农作物的产量，还会影响农产品食用者的健康^[1-4]。随着人们越来越深入地认识到食物中重金属对人类健康的影响，土壤资源的质量问题引起了广泛的关注。

重金属不能降解，又具有毒性，在人体中积聚会导致各种严重疾病，包括癌症。镉(Cd)、铅(Pb)和铬(Cr)通常被视为毒性很大的元素，即使它们的浓度很低，也会对人体产生危害。锌(Zn)、镍(Ni)和铜(Cu)是植物必需的微量金属，但超过一定浓度，便会有毒性。因此，对土壤中的这六种金属进行常规监测是保护食品质量和安全极为重要的一环。

随着经济的快速发展,我国的土壤污染问题越来越严重。为了预防和控制土壤污染,中国政府自2016年起开始实施《土壤污染防治行动计划》(简称《土十条》),并在全国范围内进行土壤质量抽样分析。同时,中国环境保护部于2018年8月发布了新的国家土壤质量标准GB 15618-2018,对农用地和建设用土壤中重金属的最大浓度水平做出了规定。因此,政府的环保部门将更加严格地监控土壤质量。与旧版土壤标准相比,新法规分别规定了农用地和建设用土壤管控的参考值和管制值两个极限值,如表1所示。标准GB 15618-2018和GB 36600-2018将原子吸收光谱法(AA)定义为测定这几种重金属的分析方法,同时还规定了用于分析铅和镉的石墨炉原子吸收法(GFAA)以及用于分析铬、铜、镍和锌的火焰原子吸收光谱法(FLAA)。

元素	参考限值mg/kg	
	农用地土壤	建设用地土壤
Pb	80-240	400-800
Cd	0.3-0.8	20-65
总铬	150-250	-
Cr ^{VI}	-	3.0-5.7
Cu	150-250	2000-18000
Ni	60-190	150-900
Zn	200-300	-

分析方法*	规定MDL*mg/kg
GFAA	0.1
GFAA	0.01
FLAA	5
FLAA	
FLAA	1
FLAA	5
FLAA	0.5

表1 中国法规规定的pH值为5.5-6.5时土壤中重金属含量的参考值^[5,6]

*规定方法检出限(MDL)在中国国家标准(GB 17139、GB 17138、GB 17141、HJ 491-2009)中均有明确要求,并基于以下样品制备方法:0.5g样品稀释至50mL。

作为对比,表2列出了德国和荷兰,加拿大和澳大利亚这些国家对重金属含量的限制。

元素	参考限值mg/kg			
	德国	荷兰	澳大利亚	加拿大
Pb	100	85	300	45
Cd	1	0.8	3	1
总铬	100	100	400	67
Cu	60	36	100	62
Ni	50	35	60	37
Zn	150	140	200	290

表2 德国、荷兰、澳大利亚和加拿大法规对土壤中重金属含量设定的限值 (mg/kg) ^[7,8,9,10]

但是,由于土壤样品种类繁多,对准确度和样品测试通量又有着严格的要求,测定土壤中重金属元素的含量成为分析测试实验室面临的一大挑战。中国国标方法中的样品前处理方法耗时长,不适合大批量样品检测。

土壤样品的传统消解方法是使用电热板或微波消解仪来完成,采用HNO₃-HCl或HNO₃-HF混酸消解(EPA 3050b、EPA 3051a、EPA 3052),或者HNO₃-HCl-HF-HClO₄四酸消解(GB 15618)^[11-14]。用此类方法分解土壤通常需要2~3个小时,并且需要消耗大量的酸。使用的酸越多,产生污染的可能性也越大,石墨管的寿命也越短。本研究旨在探讨建立一种快速可靠的土壤消解方法,通过原子吸收光谱仪快速准确地测定镉、铬、铜、镍、铅和锌元素的含量。

实验

标准品、化学物质和有证标准物质

铂金埃尔默的单元素标准品(参见附录3)用来作为制备校准标准样品的储备液。所有标准溶液均用18.2 MΩ·cm的去离子水,1%(按体积稀释) Suprapur[®]级硝酸在聚丙烯小瓶中制备。

采用带有一次性吸头的微量移液器(Eppendorf, Germany)进行移液。HNO₃、HCl和HF(Merck[®], Germany)均为Suprapure级。同时使用磷酸二氢铵作为石墨炉原子吸收法分析中的基体改进剂。

样品制备

为进行方法验证, 选用从中国国家地球物理研究所购买的四种不同土壤的有证标准物质 (CRM) (GSS 2、GSS 8、GSS 13、GSS 14)。使用SPB 50-48石墨消解器珀金埃尔默进行样品预处理。这种快速消解法依据美国环保署方法EPA3052和中国国家标准, 从土壤样品中提取元素, 但并不完全分解土壤样品。

称取约0.5g的土壤样品, 直接放入50mL聚丙烯消解管中。所有土壤样品均采用同样的酸比例进行消解, 每份样品中分别加入3.0mL HCl、1.0mL浓HNO₃和2.0mL HF。同时制备只包含这几种酸的分析试剂空白。将样品管放于消解孔中, 用盖子轻轻盖住容器, 将样品在120°C下消解1小时。消解后, 将冷却的消解样品溶液用18.2 MΩ·cm的去离子水稀释至最终体积50.0mL, 然后离心处理, 上清液用于分析。

这种消解方法的优点是缩短了样品制备时间, 且使用的酸较少, 从而延长了石墨管的使用寿命。如表3所示, 这种快速消解总共使用了6mL酸, 而其他消解方法需要10~20mL。此外, 使用SPB消解系统的一次性聚丙烯消解管, 不需要转移样品, 还可以最大限度地减少污染源。

表3 不同消解方法对比

消解法	参考方法	加酸量	时间(h)	反应容器
微波消解	EPA 3051A EPA 3052	-10 mL	2	聚四氟乙烯消解管, 聚丙烯刻度管
加热板	EPA 3050B GB 15618	-20 mL	≥2	聚四氟乙烯烧杯, 聚丙烯刻度管
SPB消解	改进方法	6 mL	1	聚丙烯刻度管

*以上列出的所加试剂量基于0.2-0.5g样品消解量

原子吸收仪

所有测量均使用配备4.0 版Syngistix® for AA软件的珀金埃尔默 PinAAcle™ 900H原子吸收光谱仪 (PerkinElmer, 中国上海) 来完成。此外, PinAAcle 900H还可以与新型Syngistix for AA Express®软件搭配使用, 该软件可简化工作流程, 仅需三个步骤即可获得结果。两种软件均含有分析样品、报告数据和记录数据所需的所有工具。PinAAcle™ 900光谱仪采用先进的光纤光路设计, 可最大限度地提升光通量, 改善检出限。高效双光束光学系统和固态检测器确保获得极佳的信噪比, 而氘灯背景校正可消除大多数干扰。

所有火焰吸收测量过程都采用了标准高灵敏度的耐腐蚀Pt/Ir毛细管雾化器组件和空气-乙炔10cm单缝燃烧头。

所有石墨炉分析均使用Massman型/HGA石墨管进行, 并使用了提供148位样品盘的AS 900自动进样器。所有元素的测定均使用了空心阴极灯。

仪器操作条件

所有分析均在PinAAcle 900H原子吸收光谱仪上完成,火焰和石墨炉分析使用的仪器参数分别列于表3和表4。表5列出了石墨炉的升温程序。

火焰法测定铬时,使用了富燃(黄色)空气-乙炔火焰,如表3所示。优化燃烧器位置和气体流量,以达到最佳灵敏度。另一个重要步骤是在所有样品和标准溶液中加入1%的氯化铵(NH₄Cl),以消除铁离子的干扰。在本研究中测定土壤中的Ni时,除Ni 232.0nm谱线外,还建议使用352.4nm谱线,因为352.4nm谱线受非原子吸收的干扰比默认的Ni 232.0nm谱线少^[15]。

表3 火焰分析仪器操作条件

元素	Cu	Ni	Zn	Cr
波长(nm)	324.75	352.4	213.86	357.87
狭缝宽度(nm)	0.7	0.2	0.7	0.7
方法	AA	AA	AA	AA
元素灯类型	HCL	HCL	HCL	HCL
元素灯电流(mA)	15	25	15	25
燃烧头(cm)	10	10	10	10
校准标准样品(mg/L)	0.1, 0.2, 0.6, 0.8	0.1, 0.2, 0.6, 0.8	0.05, 0.1, 0.2, 0.3	0.2, 0.4, 0.6, 0.8
读取时间(s)	3	3	3	3
火焰*	Air-AC	Air-AC	Air-AC	Air-AC
乙炔流量(L/min)	2.5	2.5	2.5	4
空气流量(L/min)	10	10	10	10

*AC=乙炔

使用石墨炉原子吸收法分析Pb和Cd时,根据测试标准GB 17141,使用自动进样器自动向每份标准品、样品和空白样品中加入1%的磷酸二氢铵基体改进剂,以减少干扰,提升结果的精密度和准确度。或者,也可选用硝酸钼作为改进剂,具有等效性能。

	Pb	Cd
波长 (nm)	283.31	228.80
狭缝宽度 (nm)	0.7	0.7
方法	AA-BG	AA-BG
信号测量	区域	区域
读取时间 (s)	4	5
元素灯类型	HCL	HCL
元素灯电流 (mA)	10	5
基体改进剂	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄
样品体积 (μL)	16	16
基体改进剂体积 (μL)	5	5
校准标准样品 (μg/L)	12.5, 25.0, 37.5, 50.0	0.5, 1.0, 1.5, 2.0

表4 石墨炉AA分析的仪器操作条件

	温度(°C)	升温时间(s)	保持时间(s)	内部气体流量(mL/min)	气体种类
Pb 283.3 nm					
1阶段干燥	120	5	20	250	氩气
2阶段干燥	150	15	20	250	氩气
热解	700	10	10	250	氩气
原子化	1900	0	4	0	-
净化	2450	1	5	250	氩气
Cd 228.80 nm					
1阶段干燥	120	5	20	250	氩气
2阶段干燥	150	15	20	250	氩气
热解	500	10	10	250	氩气
原子化	1300	0	5	0	-
净化	2450	1	5	250	氩气

表5 石墨炉的升温程序

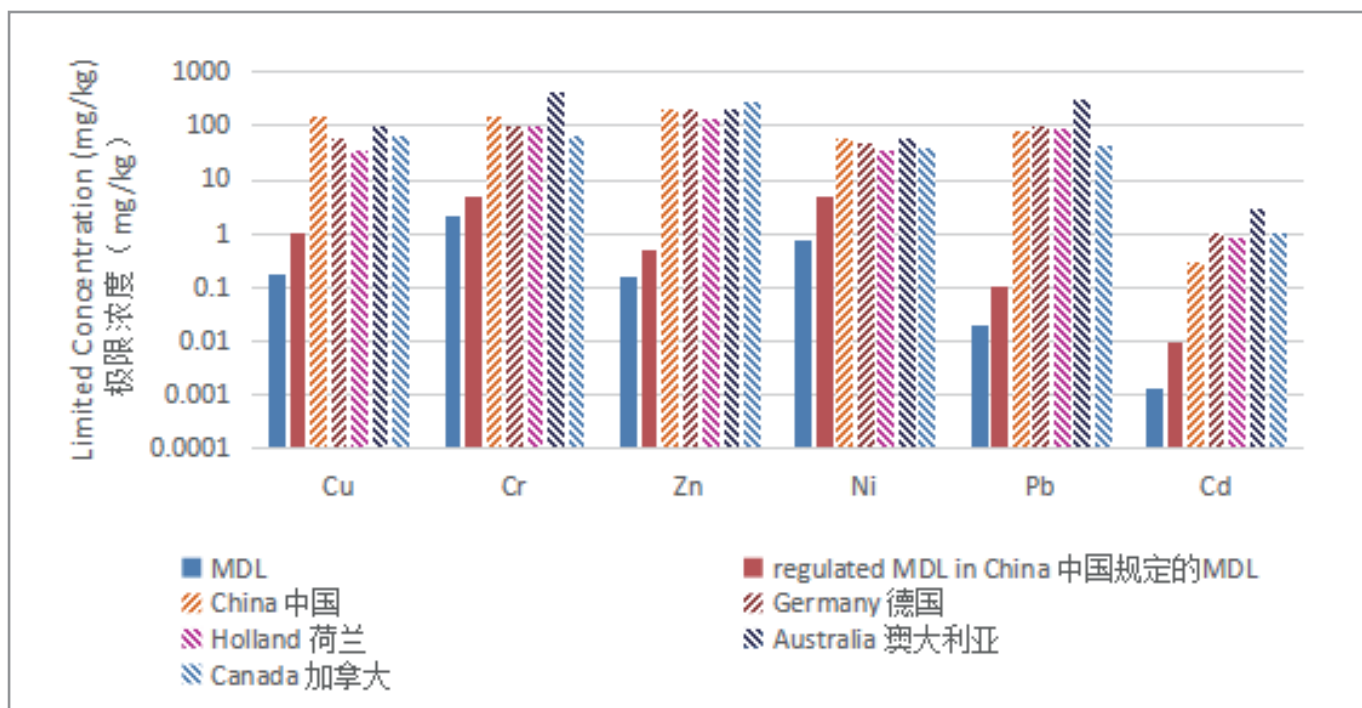
结果与讨论

本研究旨在建立一种土壤常规分析的高效方法。使用石墨消解器的优点包括：减少污染，大大缩短样品制备时间，从而提升样品通量。FLAA和GFAA两种测量方法均采用标准加入法进行校准。获得极佳的线性相关系数(大于0.999)，详见附录1和2。

检出限

对固体样品，方法检出限(MDL)是基于重复测定11次的试剂空白所得标准偏差的三倍，及样品制备的稀释因子进行计算得出的。如图1所示，该方法的检出限MDL都远远低于表1和表2所列的各国标准的限值，完全符合中国国家标准规定的MDL。

图1 中国及其它国家标准规定的MDL与PinAAcle™ 900H的MDL对比



*MDL基于稀释因子100计算

*虚线代表中国、德国、荷兰、澳大利亚和加拿大对重金属元素的最大容许浓度

准确度

使用SPB消解仪对四种代表性土壤有证标准物质GSS 2、GSS 8、GSS 13和GSS 14进行消解,分析测定,验证该方法的准确度。测量结果和认证浓度的对比情况如下列表6和表7所示,表现出良好的一致性,且回收率极高,达到了90-110%,如图2所示。

土壤CRM样品		Cu	Zn	Ni	Cr
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
GSS-2#	标准值	16.3 ± 0.9	42 ± 3	19.4 ± 1.3	47 ± 4
	测定值	15.91	43.35	18.79	47.57
GSS-8#	合格浓度标准值	24.3 ± 1.2	68 ± 4	31.5 ± 1.8	68 ± 6
	测得浓度测定值	23.26	68.4	31.38	66.86
GSS-13#	合格浓度标准值	21.6 ± 0.8	65 ± 3	28.5 ± 1.2	65 ± 2
	测得浓度测定值	21.37	67.3	27.74	66.27
GSS-14#	合格浓度标准值	27.4 ± 1.1	96 ± 3	33 ± 2	70 ± 3
	测得浓度测定值	26.6	98.02	33.36	69.31

表6 火焰法FLAA分析四种土壤标准物质GSS 2、GSS 8、GSS 13和GSS 14

在使用GFAA法进行分析时,由于标准物质中所含Pb的浓度较高,使用AS 900自动进样器自动进行稀释,使Pb的浓度保持在校准浓度范围内,从而产生准确的结果。AS 900自动稀释样品的功能可最大程度地减少用户操作错误,并节省时间。

校准标准样品的谱峰如图3所示。出峰时间和峰形相同,这表明使用标准加入法可有效消除基质效应。

土壤CRM样品		Pb	Cd
		mg/kg	mg/kg
GSS-2#	合格浓度	20 ± 3	0.071 ± 0.014
	测得浓度	20.15	0.068
GSS-8#	合格浓度	21 ± 2	0.13 ± 0.02
	测得浓度	21.45	0.125
GSS-13#	合格浓度	21.6 ± 1.2	0.13 ± 0.01
	测得浓度	22.72	0.121
GSS-14#	合格浓度	31 ± 1	0.2 ± 0.02
	测得浓度	31.85	0.189

表7 石墨炉原子吸收法GFAA分析四种土壤标准物质GSS 2、GSS 8、GSS 13和GSS 14

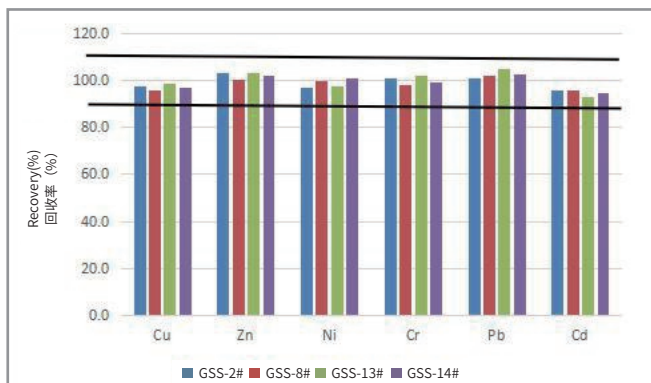


图2 在PinAAcle™ 900H上获得的四种土壤的标准物质检测结果回收率

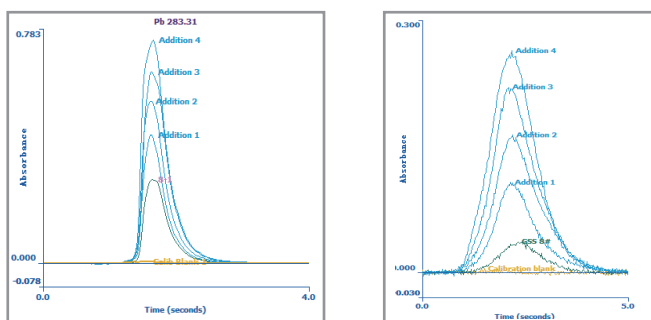


图3 GSS 8样品加标标准溶液中Pb(左)和Cd(右)的光谱分布图的叠加

Absorbance	吸光度
Addition 1	加入1
Addition 2	加入2
Addition 3	加入3
Addition 4	加入4
Time (seconds)	时间 (s)
Calib Blank	校准空白
Calibration blank	校准空白

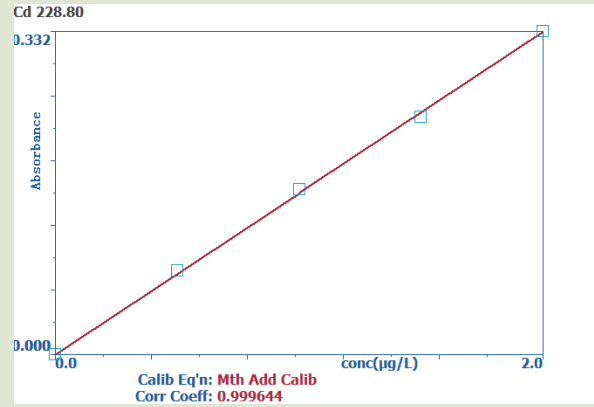
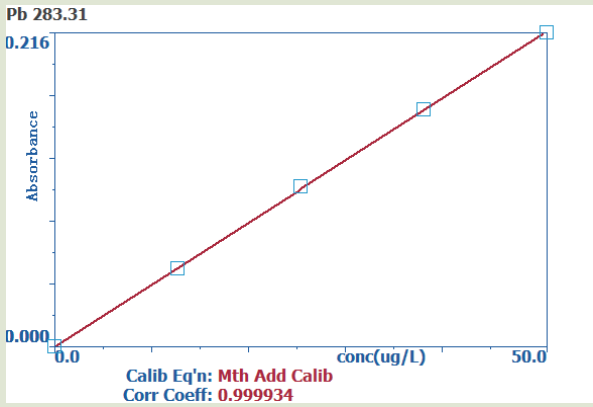
结论

配备火焰和HGA石墨炉的PinAAcle™ 900H原子吸收光谱仪适用于分析各种浓度范围内的多种土壤样品，具有最高的灵敏度和准确度，性能优异。用消解器石墨消解仪消解样品能够最大限度地减少产生污染的可能性，并提高实验室的工作效率。PinAAcle™ 900H采用火焰/石墨炉一体化设计，是一种具有低运营成本仪器，并满足对土壤基质的样品中对重金属检测基质进行重金属测试具有出色的高灵敏度的要求。

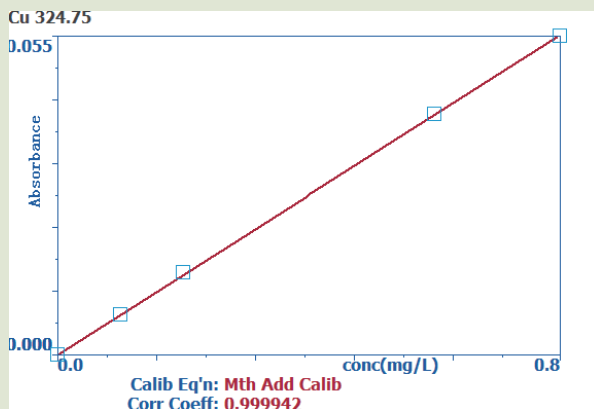
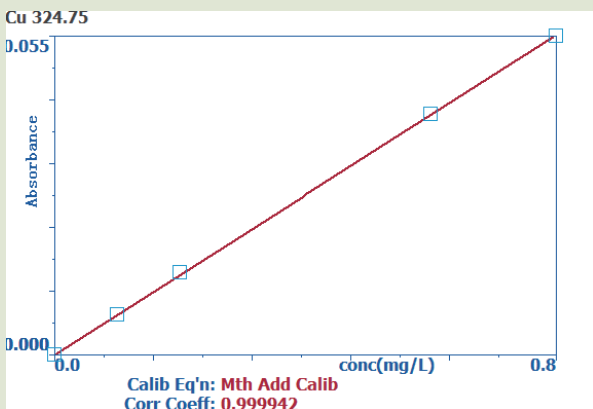
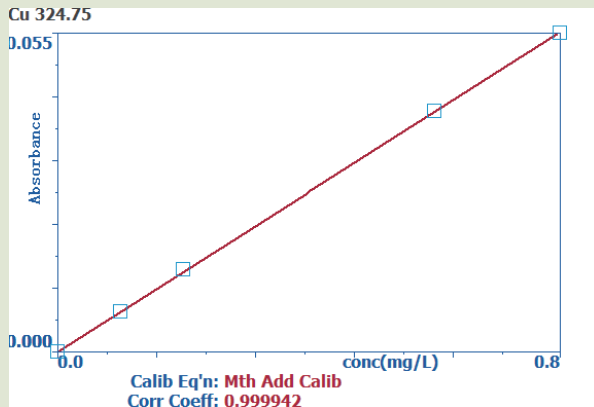
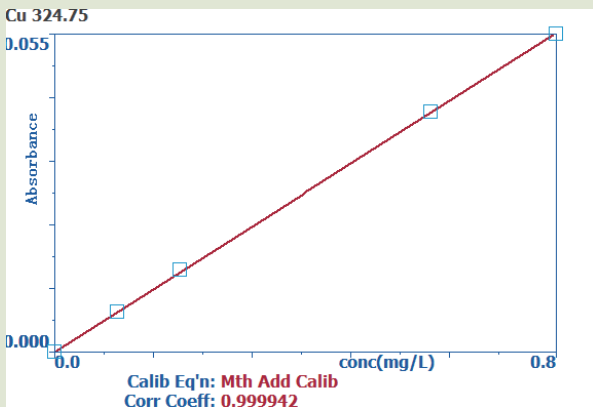
它还使用自动进样器，方便进行仪器的无人值守操作，这样，即使样品超出校准范围，自动进样器也可对样品适当稀释，使之达到校准范围。质控样品、标准品或任何样品的结果可以使用该软件的QC Charting Wizard绘制成图。限值范围、均值或预期值都可以列于图中。可以快速轻松地绘制质量控制图。

参考文献

1. World Soil Resources Report, Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO), 2015
2. G. Tóth a, T. Hermannb, M.R. Da Silva c, L. Montanarella. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety, Environment International 88(2016)-299-309
3. Peralta-Videa, J.R., Lopez, M.L., Narayan, M., Saupe, G., Gardea-Torresdey, J., The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. Int. J. Biochem. Cell Biol. 41 (8-9), 1665-1677, 2009
4. HE, Z., SHENTU, J., YANG, X., BALIGAR, V.C., ZHANG, T. & STOFFELLA, P.J., Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment, Journal of Environmental Indicators, 9:17-18, 2015
5. GB 15618-2018, Soil environment quality risk control standard for soil contamination of agriculture land, 2018
6. GB 36600-2018, Soil environment quality risk control standard for soil contamination of development land, 2018
7. Klärschlammverordnung-AbfKlärV, BGBL. (1992)
8. Holländische Liste, Niederländisches Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt (1994)
9. Assessment levels for Soil, Sediment and Water, Department of Environment and Conservation, Australia, 2010
10. Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act, Ministry of the Environment, Canada, 2009
11. EPA Method 200.7
12. SW-846 EPA Method 3050B, 1998
13. SW-846 EPA Method 3051A, 2007
14. SW-846 EPA Method 3052, 1996
15. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy, Copyright © 1996 The Perkin-Elmer Corporation.



附录1 石墨炉原子吸收法校准曲线



附录2 火焰原子吸收光谱法校准曲线

组成	描述	部件编号
样品制备块体	SPB 50-24, 24-position 50 mL 115/230 V	N9300802
	SPB 50-24, 24孔, 50 mL 115/230 V	N9300803
	SPB 50-48, 48-position 50 mL 115/230 V	
	SPB 50-48, 48孔, 50 mL 115/230 V	
锥形离心管	50 mL, Qty 500	B0193234
	50 mL, 500个	
钨灯	空心阴极灯空心阴极灯	N3050157
钼灯	空心阴极灯	N3050115
铬灯	空心阴极灯	N3050119
铜灯	空心阴极灯	N3050121
镍灯	空心阴极灯	N3050152
锌灯	空心阴极灯	N3050191
HGA石墨管	带有集成平台的热解石墨管	B3001262 (5-pack) B3001262 (5个装) B3001264 (20-pack) B3001264 (20个装) N9300651 (40-pack) N9300651 (40个装)
Cd标准品	1000 ppm, 基质: 2% HNO ₃	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)
Pb标准品	1000 ppm, 基质: 2% HNO ₃	N9300175 (125 mL) N9300128 (500 mL)
Cu标准品	1000 ppm, 基质: 2% HNO ₃	N9300183 (125 mL) N9300114 (500 mL)
Cr标准品	1000 ppm, 基质: 2% HNO ₃	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)
Ni标准品	1000 ppm, 基质: 2% HNO ₃	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)
Zn标准品	1000 ppm, 基质: 2% HNO ₃	N9300178 (125 mL) N9300168 (500 mL)
基体改进剂NH ₄ H ₂ PO ₄	10% NH ₄ H ₂ PO ₄ , 100 mL	N9303445
基体改进剂Pd(NO ₃) ₂	1% Pd, 50 mL	B0190635
基体改进剂Mg(NO ₃) ₂	1% Mg, 100 mL	B0190634

附录3: 耗材

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2019, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。