

固体直接进样石墨炉原子吸收法 测定环境土壤中铊元素

徐子优 杨 柳 陈 维 陆皓昀 刘兆滢 徐湘博

(1. 北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘 要: 固体直接进样是近年来石墨炉原子吸收分析领域发展较快的技术, 它取代了繁冗的对固体样品的前处理, 避免了样品的污染和损失, 也保护了操作人员的身体健康。采用固体直接进样石墨炉原子吸收光谱仪, 结合使用持久化学改进剂对环境土壤样品中 Tl 元素进行测定, 结果表明, 方法检出限: 0.05 ng, 定量测定下限: 0.167 ng, 准确度 ≤ 0.05 、精密度 $\leq 10\%$, 均满足环境土壤测试方法的要求。

关键词: 固体进样; 石墨炉原子吸收; 土壤铊元素

DOI: 10.3936/j.issn.1001-232x.2015.03.003

Solid direct injection determination of thallium in the soil by graphite furnace atomic absorption spectrometer. Xu Ziyou, Yang Liu, Chen Wei, Lu Haoyun, Liu Zhaoying, Xu Xiangbo (Beijing Municipal Environmental Monitoring Centre, Beijing 100048, China)

Abstract: The solid direct injection by graphite furnace atomic absorption has been rapidly developed in the field of analysis techniques recently, which can replace the burdensome pre-treatment of the solid samples to avoid sample contamination and loss, and also to protect the health of the operating personnel. In this paper, we use solid direct injection graphite furnace atomic absorption spectrometer combined with the persistent chemical modifier measuring Tl elements in the environment of soil samples. The results show that the detection limit is 0.05ng, the quantitative determination of the lower limit is 0.167ng, accuracy ≤ 0.05 , precision $\leq 10\%$, which can meet the requirements of environmental soil test method.

Key words: solid sample injection; GFAAS; thallium in the soil

土壤的重金属污染是当今环境研究的重要领域, 其中典型的重金属, 如: As、Cd、Hg、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 造成的土壤污染已引起了广泛关注, 相比较而言, 铊(Tl)在土壤中的污染在很长时间内未得到重视, 其原因一方面铊是典型的分散元素, 在地壳中分布虽广, 但含量很低, 丰度值仅为 $0.75\mu\text{g/g}$, 另一方面, 人们对铊的毒性认识还不够, 事实上, 铊对哺乳动物毒性远大于 Hg、Cu、Pb、Zn 等。土壤 Tl 污染造成的环境危害, 主要表现在土壤中的 Tl 被植物体强烈富集吸收特性, 极易直接进入食物链, 从而危害人体健康。加拿大和德国把农业土壤中 Tl 的安全阈值定为 $1.0\mu\text{g/g}$, 并将其列为优先监测的无机污染物之一^[1]。我国近年来也将 Tl 纳入农村

环境土壤污染状况调查的范围。我们在固体直接进样石墨炉原子吸收测定环境土壤中 Cd 方法^[2]基础上进行了技术改进, 利用固体直接进样石墨炉原子吸收光谱仪对环境土壤样品中铊元素进行了测定, 继 Cd 之后在这一领域里又进行了一次新的尝试。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

ZEEnit650P 固体直接进样石墨炉原子吸收光谱仪; SSA600 全自动固体进样器; Tl 空心阴极灯 (PHOTRON 公司); 仪器工作条件如表 1 所示。

表1 仪器工作条件

指标	工作条件
波长	276.8 nm
元素灯类型	Tl 空心阴极灯(HCL)
积分模式	峰面积(Peak area)
光电倍增管电压(PMT)	379.0 V
狭缝	0.2 nm
灯电流	4.0 mA
积分时间	8.0 s
磁场模式(塞曼)	2-磁场

1.1.1 石墨炉升温程序

表2为固体进样石墨炉原子吸收程序升温步骤,其中干燥分3步进行,接着为灰化、原子化和除残,自动零点为程序默认步骤。

表2 石墨炉升温程序

步骤	温度 (°C)	升温速率 (°C/s)	温度保持时间 (s)	氦气流量 (L/min)
干燥(1)	100	5	20	Max(2.0)
干燥(2)	130	3	20	Max(2.0)
干燥(3)	160	2	15	Max(2.0)
灰化	500	300	30	Max(2.0)
自动零点(AZ)	500	0	6	Stop(0)
原子化	1700	1300	8	Stop(0)
除残	2500	500	4	Max(2.0)

1.2 固体标准样品

土壤成分分析标准物质:GBW07401(GSS-1),国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

土壤成分分析标准物质:GBW07403(GSS-3),国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

土壤成分分析标准物质:(GSS-27),国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

土壤成分分析标准物质:(GSS-28),国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

土壤成分分析标准物质:(GSS-26),国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

1.3 石墨样品舟的处理

用微量注射器取40 μ L金属铀溶液(1000 μ g/mL,GSB G62066-90国家标准,国家钢铁研究总院提供)注入石墨样品舟中,用表3的升温程序加热处

理,每个样品舟用此步骤连续处理5次。

表3 石墨样品舟处理升温程序

步骤	温度 (°C)	升温速率 (°C/s)	温度保持时间 (s)	氦气流量 (L/min)
干燥(1)	90	5	20	Max(2.0)
干燥(2)	130	30	20	Max(2.0)
干燥(3)	160	30	20	Max(2.0)
灰化	400	30	20	Max(2.0)
原子化	1000	100	10	Stop(0)
除残	2000	100	5	Max(2.0)

1.4 试验方法

1.4.1 标准工作曲线

取土壤标准样品微量(0.1~1.0mg)放入石墨样品舟中,运行操作程序,仪器自动完成样品测定过程,标准工作曲线见图1、表4。

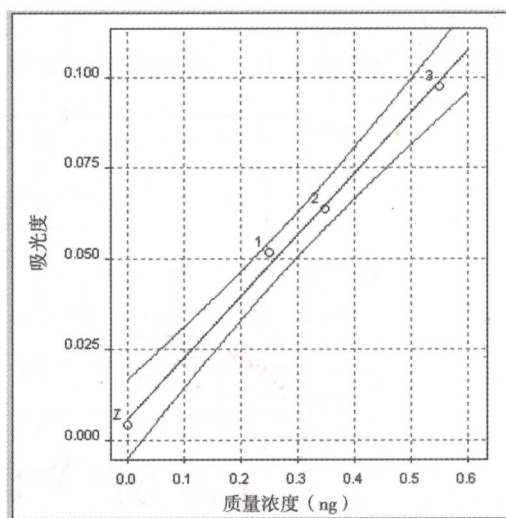


图1 土壤标准工作曲线

表4 标准工作曲线

标准样品	吸光度 (A)	样品浓度 (mg/kg)
Std0	0.004291	0.000
Std1	0.05155	0.480
Std2	0.06381	0.670
Std3	0.09762	1.200

1.4.2 土壤样品测定

取土壤样品微量(0.1~1.0mg)放入石墨样品舟,测定过程与测定标准样品相同,结果见表5。

表5 2014年农村环境土壤污染状况调查
部分土壤样品测定结果

样品编号	Tl 测定浓度 (mg/kg)
HJ14206002001	0.5149
HJ14209009001	0.5980
HJ14209006001	0.4944
HJ14209010001	0.5663
HJ14208004001	0.4657
HJ14208006001	0.5621
HJ14211001001	0.4397
HJ14211002001	0.6285
HJ14211010001	0.4607
HJ14211009001	0.5030

2 结果与讨论

2.1 持久化学改进剂的应用

常规化学改进技术中,每次测定都需要加入化

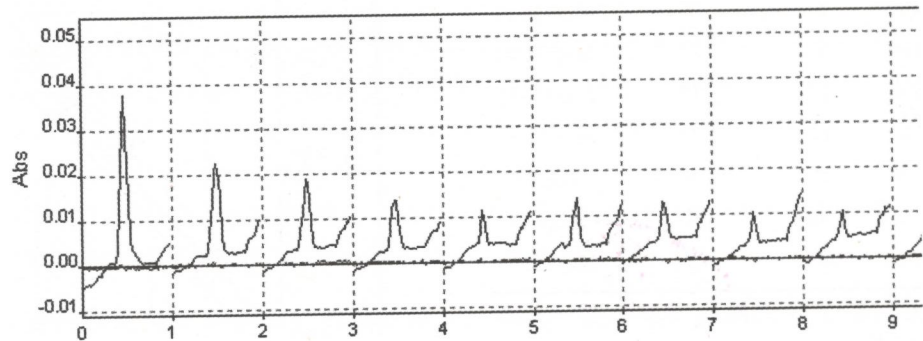


图2 石墨样品舟10次进样处理信号值

2.2 选择最佳灰化温度

选用土壤成份分析标准物质(GSS-1),其中 Tl 浓度: $0.48 \pm 0.05 \text{ mg/kg}$, 采用固定原子化温度, 改变灰化温度方式(300~800℃), 从图3可以看出, 300~800℃灰化温度基本上处于平台阶段, 吸光度值变化不大, 而800℃以后出现明显的拐点, 吸光

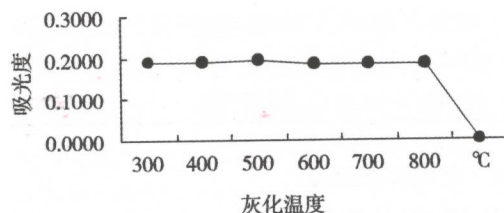


图3 铊灰化温度曲线

学改进剂。持久化学改进技术(Permanent modification technique)是加入一次持久化学改进剂(Permanent chemical modifier), 可以进行多次甚至上千次的测定, 是化学改进技术近来的重要发展。可用作持久化学改进剂的元素包括高熔点贵金属 Ir、Pd、Pt、Rh、Ru, 生成难熔化合物的‘似金属’ Hf、Mo、Nb、Re、Ta、Ti、V、W、Zr 及生成‘共价’碳化物 B、Si^[3]。Ir、Rh、Ru 的熔点分别为 2410℃、1966℃和 2250℃, 沸点分别为 4527℃、3700℃和 3900℃, 可以看出 Ir 的熔点和沸点均为最高, 高温条件下稳定性最好^[4]。本试验选用 Ir(浓度见 1.3)作为持久性化学改进剂处理石墨样品舟, 并按照原文献^[5]中的石墨样品舟升温处理程序(见表3)和进样次数进行了试验, 发现5次进样处理后, 信号值已经稳定(见图2), 故将石墨样品舟处理进样次数由原来的10次改为5次处理, 缩短了处理时间。经过持久化学改进剂 Ir 处理过的石墨样品舟不会生成土壤样品的烧结物, 从而提高了使用寿命。

度值直线下降, 为此, 我们选择吸光度最大值 0.1957 对应的温度(500℃)作为最佳灰化温度(表6)。

表6 最佳灰化温度

石墨炉灰化温度 (℃)	吸光度 (A)
300	0.1871
400	0.1886
500	0.1957
600	0.1855
700	0.1857
800	0.1833

2.3 选择最佳原子化温度

使用 Tl 浓度为 $0.48 \pm 0.05 \text{ mg/kg}$ 的土壤成份分析标准物质(GSS-1),采用固定灰化温度,改变原子化温度方式(1400~2100℃),从图4可以看出原子化温度与灰化温度相比升温速度很快,从1400~2100℃迅速上升,到达1700℃后转入平缓下降阶段,为此,我们选择最高点1700℃作为最佳原子化温度(表7)。

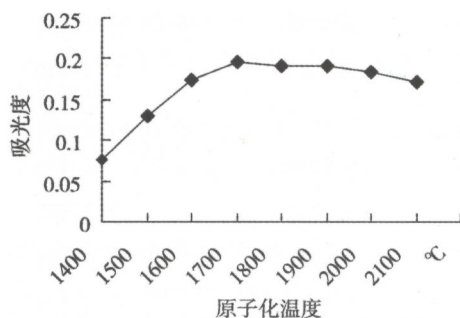


图4 铊原子化温度曲线

表7 最佳原子化温度

石墨炉原子化温度 (°C)	吸光度 (A)
1400	0.0754
1500	0.1304
1600	0.1749
1700	0.1972
1800	0.1916
1900	0.1902
2000	0.1829
2100	0.1718

2.4 检出限和(定量)测定下限

用空白石墨样品舟连续进样11次,用以下公式^[6]计算仪器检出限和测定下限(表8)。

$$\text{检出限(DL)} = 3 \times \text{SD(标准偏差)} / \text{(标准曲线的斜率)} \quad (1)$$

$$\text{测定下限(DML)} = 10 \times \text{SD(标准偏差)} / \text{(标准曲线的斜率)} \quad (2)$$

2.5 准确度和精密度

按照《全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规定》^[7]的要求,对于土壤无机物全量分析,方法的

表8 仪器检出限及测定下限

空白样品	吸光度 (A)
1	0.005628
2	-0.001520
3	0.002031
4	0.009270
5	-0.001720
6	0.000922
7	0.004870
8	0.000922
9	0.003782
10	0.000950
11	0.000503
平均值(N)	0.000514
标准偏差(SD)	0.002827
检出限(DL)	0.050(ng)
测定下限(DML)	0.167(ng)

准确度和精密度允许限值如表9所示,实验方法为:选用4个国家有证土壤标准物质(GBW),每个标准物质测定12次,分别按照公式:

$$\Delta \lg C(\text{GBW}) = | \lg \bar{C}_i - \lg C_s |$$

$$\text{RSD}\%(\text{GBW}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}} / C_s$$

计算 $\Delta \lg C$ 和 $\text{RSD}\%$,其值应满足表中限值要求。表10为不同浓度的土壤标准样品连续12次进样分析结果,从表10可看出不同浓度的土壤标准样品连续12次进样分析结果,其准确度均满足表8中检出限3倍以上 ≤ 0.05 、精密度 ≤ 10 的要求。式中 C_i 为每个 GBW 标准物质的单次测量值; \bar{C}_i 为每个 GBW 标准物质的测量均值; C_s 为 GBW 标准物质的标准值; n 为对每个 GBW 标准物质的测量次数。

表9 无机元素全量分析准确度与精密度

含量范围	准确度	精密度
检出限3倍以内	≤ 0.1	17
检出限3倍以上	≤ 0.05	10
$> 1\%$	≤ 0.04	8

表 10 土壤标准样品分析准确度与精密度

土壤标准物质	GSS-3	GSS-1	GSS-26	GSS-28
C_i 1	0.4477	0.9337	0.5525	1.129
C_i 2	0.4490	0.9283	0.5911	1.145
C_i 3	0.4612	0.9968	0.5629	1.151
C_i 4	0.4530	1.004	0.5620	1.127
C_i 5	0.4517	0.9690	0.5966	1.137
C_i 6	0.4489	1.030	0.5537	1.185
C_i 7	0.4418	0.9640	0.5756	1.083
C_i 8	0.4677	0.9720	0.5891	1.140
C_i 9	0.4580	0.9744	0.5762	1.106
C_i 10	0.4616	0.9580	0.5960	1.134
C_i 11	0.4601	0.9910	0.5743	1.085
C_i 12	0.4450	1.007	0.5744	1.095
\bar{C}_i	0.4538	0.9774	0.5754	1.126
C_s	0.48±0.05	1.0±0.2	0.57±0.03	1.2±0.1
准确度 ($\Delta \lg C$)	-0.02≤0.05	-0.01≤0.05	0.00≤0.05	-0.03≤0.05
精密度 (RSD%)	5.9≤10	3.8≤10	2.9≤10	6.9≤10

2.6 结论

以上试验数据表明,固体直接进样石墨炉原子吸收法测定环境土壤中铊元素的方法可靠,方法检出限、准确度和精密度均满足环境土壤测试方法的要求。通过农村环境土壤污染状况调查对不同土壤样品的分析(表 5)也证明了,固体直接进样石墨炉原子吸收方法测定土壤中铊元素,有液体进样石墨炉原子吸收所没有的优势:(a)前处理简单,土壤样品通过风干、研磨就可直接进样,避免了消解带来样品的污染和损失,同时也保护了操作人员的健康;(b)样品分析过程干扰较小,固体标准曲线可重复使用(仪器硬件没有大变动情况下)。

参考文献

- [1] 肖唐付,陈敬安,洪冰,徐海,杨秀群. 铊的土壤污染及其环境影响[J]. 矿物岩石地球化学通报,2003,22(2): 140-143.
- [2] 徐子优. 固体直接进样—石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中镉元素[J]. 中国无机分析化学,2013,3(3): 8-12.
- [3] 邓勃. 持久化学改进技术——一种新的化学改进技术[J]. 现代仪器,2003(4):9-13.
- [4] 高舸,陶锐,张钦龙,梅玉琴. 持久性化学改进剂钨—铋用于电热原子吸收光谱法测定水和植物性食品中痕量镉[J]. 理化检验—化学分册,2008,44(5):391-394.
- [5] Alessandra Furtado da Silva, Daniel L G Borgers, Fábio Grandis Lepri, Bernhard Welz, Adilson J Curtius Uwe Heitmann. Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem 2005(382):1835-1841.
- [6] Analytik Jena AG. ZEE nit 650 P Atomic Absorption Spectrometer Handbuch Manual [M]. Issue 2006. 8: 166-167.
- [7] 国家环境保护总局. 全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规定. 全国土壤污染状况调查文件汇编 [A]. 2006. 10.

收稿日期:2014-12-04