

原子吸收光谱法测定土壤沉积物中的钴、铊及六价铬含量

AAS-107

摘要：参考中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 1080-2019《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、HJ 1081-2019《土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》以及 HJ 1082-2019《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取 - 火焰原子吸收分光光度法》使用岛津 AA-6880 测定了土壤中的钴、六价铬及铊的含量。实验通过六价铬加标回收实验及测定土壤标准物质中 Co、Tl 元素完成了方法验证，结果表明，六价铬的加标回收率为 103.8%。钴、铊两种元素测定结果与标准值吻合。该方法线性关系好，检出限低，测量简便快速、准确，适合土壤沉积物样品中六价铬、钴和铊元素含量的测定。

关键词：土壤沉积物 原子吸收 钴 六价铬 铊

近年来，土壤环境污染尤其是土壤重金属的污染问题日益成为全社会关注的焦点，对耕地土壤环境质量尤其是重金属含量的调查已成为目前非常重要的工作。

2019 年 12 月 31 日，生态环境部首次发布了中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 1080-2019《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、HJ 1081-2019《土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》以及 HJ 1082-2019《土壤和沉积物 六价铬

的测定 碱溶液提取 - 火焰原子吸收分光光度法》，明确了土壤沉积物中钴、铊及六价铬的含量的分析方法。

本文参考标准 HJ 1080-2019《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、HJ 1081-2019《土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》以及 HJ 1082-2019《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取 - 火焰原子吸收分光光度法》，采用湿法消解处理样品，使用岛津 AA-6880 原子吸收分光光度计检测了土壤中的钴、铊及六价铬的含量。

■ 实验部分

1.1 实验仪器、器皿及试剂

岛津原子吸收分光光度计 AA-6880（见图 1）



AA-6880 特色

- ※ 火焰和石墨炉双原子化器自动切换
- ※ 三维光路设计，双光束系统
- ※ 火焰分析稳定性优异，石墨炉分析灵敏度高
- ※ 具备 D2 灯法和自吸收法背景校正方式

图 1 岛津 AA-6880

实验所用玻璃器皿和消解罐均用 HNO₃ 溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 H₂O₂、HNO₃、HCl、HF、HClO₄ 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

六价铬的测定: HNO₃、Na₂CO₃、NaOH、MgCl₂、K₂HPO₄、KH₂PO₄、六价铬标准溶液;

钴的测定: HNO₃、HCl、HF、HClO₄、钴标准溶液;

铊的测定: H₂O₂、HNO₃、HF、铊标准溶液。

1.2 仪器条件和参数

按照表 1 条件, 设置仪器工作参数。

表 1 火焰分析工作条件

元素	波长 (nm)	原子化类型	点灯方式	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	燃气流量 (L/min)	助燃气流量 (L/min)
Cr	357.7	Air-C ₂ H ₂	BGC-D ₂	0.7	10	3.5	15.0
Co	240.7	Air-C ₂ H ₂	BGC-D ₂	0.2	12	1.6	15.0

表 2 石墨炉分析工作条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	干燥		灰化		原子化		清除	
				温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Tl	276.8	0.7	6	120	20	400	10	2500	3	2500	2

注: 1、进样量为 20 μL, 未使用基体改进剂, 使用平台石墨管。

2.3 样品的前处理

参考标准方法, 分别对土壤样品进行前处理。

2.3.1 六价铬的测定

磷酸盐缓冲液的配制: 称取 87.1 g K₂HPO₄ 和 68.0 g KH₂PO₄ 溶于水中, 稀释定容至 1 L。

碱性提取溶液的配制: 称取 30 g Na₂CO₃ 与 20 g NaOH 溶于水中, 稀释定容至 1 L, 贮存在密封聚乙烯瓶中。

准确称取 5.0 g (精确至 0.01 g) 样品置于 250 mL 烧杯中, 加入 50.0 mL 碱性提取溶液, 再加入 400 mg MgCl₂ 和 0.5 mL 磷酸盐缓冲溶液。放入搅拌子, 用聚乙烯薄膜封口, 置于搅拌加热装置上。常温下搅拌样品 5 min 后, 开启加热装置, 加热搅拌至 90°C~95°C, 保持 60 min。取下烧杯, 冷却至室温。用滤膜抽滤, 将滤液置于 250 mL 的烧杯中, 用浓 HNO₃ 调节溶液的 pH 值至 7.5±0.5。将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 待测。

2.3.2 钴的测定

称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 样品, 置于聚四氟乙烯烧杯或坩埚内, 加 2~3 滴水润湿后, 先后加入 2 mL HCl、10 mL HNO₃、2 mL HF 和 1 mL HClO₄, 180°C 加盖消解约 1 h, 揭盖飞硅、赶酸, 温度控制在 210°C 以内, 蒸至近干。取下聚四氟乙烯烧杯或坩埚稍冷, 加入 0.5 mL HNO₃, 温热溶解可溶性残渣, 冷却后全量转移至 50 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 静置, 取上清液待测。

2.3.3 铊的测定

准确称取 0.2 g (精确至 0.1 mg) 样品置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加 2~3 滴水湿润试样后加 10 mL HNO₃、3 mL HF, 160~180°C 加盖消解至无明显黑色物质。180°C 开盖赶酸, 蒸至近干。取下坩埚稍冷, 加入 0.5 mL HNO₃, 温热溶解可溶性残渣, 冷却后转移至 50 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀静置, 取上清液待测。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线的绘制

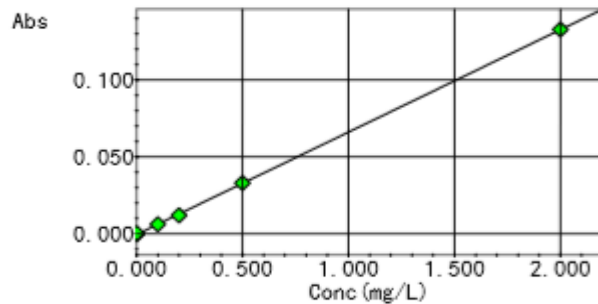
参考标准方法配制标准溶液，各元素工作曲线溶液浓度见表 3。

表 3 各元素标准曲线浓度

元素	单位	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Cr(VI)	mg/L	0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
Co	mg/L	0	0.1	0.25	0.5	1.0	3.0
Tl	μg/L	0	5	10	15	20	25

3.1.1 六价铬标准曲线

使用六价铬标准使用液按照样品制备步骤制备工作曲线溶液。以空白试样调仪器零点，按浓度由低到高顺序依次测定其吸光度。以六价铬浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立工作曲线（图 2）。



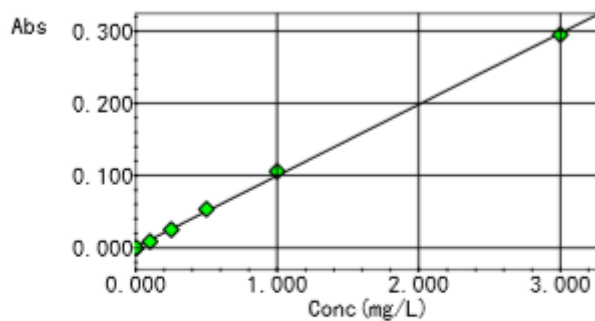
$$\text{Abs} = 0.066500\text{Conc} - 0.00035000$$

$$r = 0.9999$$

图 2 Cr(VI) 标准曲线

3.1.2 钴标准曲线

使用 1% HNO₃ 溶液 (v/v) 配制不同浓度的钴标准溶液。按仪器测量条件由低到高质量浓度顺序测定标准溶液的吸光度。以钴标准系列质量浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线（图 3）。



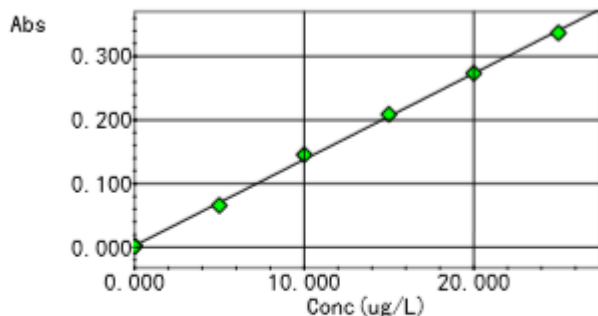
$$\text{Abs} = 0.098626\text{Conc} + 0.0013377$$

$$r = 0.9996$$

图 3 Co 标准曲线

3.1.3 铊标准曲线

使用 1% HNO₃ 配制浓度为 25.0 μg/L 的 Tl 元素标准使用液，由自动进样器自动稀释完成系列浓度标准曲线的绘制（图 4）。



$$\text{Abs} = 0.013522 \text{Conc} + 0.0027813$$

$$r = 0.9995$$

图 4 Tl 标准曲线（未使用基体改进剂）

3.2 方法检测限

按照实验方法，对样品空白溶液重复测定 11 次，以 3 倍的吸光度标准偏差除以标准曲线斜率求得各元素检出限，按各方法称样量计算方法检出限，计算结果见表 4。

表 4 检出限和测定下限

元素	仪器检出限	方法检出限	方法定量下限	标准要求方法检出限	标准要求方法定量下限
Cr(VI)	0.010 mg/L	0.2 mg/kg	0.67 mg/kg	0.5 mg/kg	2 mg/kg
Co	0.018 mg/L	1.83 mg/kg	6.1 mg/kg	2 mg/kg	8 mg/kg
Tl	0.133 μg/L	0.013 mg/kg	0.044 mg/kg	0.1 mg/kg	0.4 mg/kg

3.3 样品测定结果

对土壤样本进行分析，测定结果见表 5- 表 7。

表 5 六价铬测定结果

测试元素	样品名称	测定浓度 (mg/L)	样品含量 (mg/kg)	加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (% , n=3)
Cr(VI)	未知土样	ND	ND	0.1	103.8	0.83

表 6 钴元素测定结果

测试元素	样品名称	测定浓度 (mg/L)	样品含量 (mg/kg)	GSS-4 标准值 (mg/kg)	RSD (% , n=3)
Co	GSS-4	0.21	21.35	22±3	1.44

表 7 铊元素测定结果

测试元素	样品名称	测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 (mg/kg)	GSS-6 标准值 (mg/kg)	RSD (%, n=3)
Tl	GSS-6	9.87	2.47	2.4 ± 0.5	3.06

■ 结论

参考中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 1080-2019《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、HJ 1081-2019《土壤和沉积物 铊的测定 火焰原子吸收分光光度法》以及 HJ 1082-2019《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取 - 火焰原子吸收分光光度法》，使用岛津 AA-6880 测定了土壤中的铊、六价铬及铊的含量。实验通过六价铬加标回收实验及测定标准土壤物质中 Co、Tl 元素完成了方法验证，结果表明，六价铬的加标回收率为 103.8%；铊、铊两种元素测定结果与标准值吻合。该方法线性关系好 ($r > 0.9995$)，方法检出限低标准要求方法检出限，测量简便快速、准确，适合土壤沉积物样品中六价铬、铊和铊元素含量的测定。

岛津应用云

