



# 基于高压罐消解/AAS法土壤中铅、镉、铬测定方法的建立

刘笑笑<sup>1</sup>, 宋志峰<sup>1</sup>, 陈冠宁<sup>2</sup>, 魏春雁<sup>1</sup>

(1. 吉林省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所/农业部农产品质量安全风险评估实验室, 吉林 长春 130033; 2. 吉林省中医中药研究院, 吉林 长春 130021)

**摘要:**为建立高准确度、高灵敏度且稳定好的土壤重金属检测方法,建立了高压罐消解及原子吸收光谱法(AAS)测定土壤样品中铅、镉、铬3种元素的方法。通过对高压罐消解前处理条件的优化,确定了最适前处理方法。结果表明:高压罐消解的最佳方案为混酸体积比为浓硝酸:氢氟酸:高氯酸=2:1:1、消解温度为180℃、消解时间为7h;通过对所建立的方法进行方法学考察发现,3个元素的线性达到0.9993~0.9999;检出限为0.009~0.740  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;日内精密度RSD为1.74%~2.52%;日间精密度RSD为2.49%~2.99%;重现性RSD为1.83%~2.51%;稳定性RSD为1.83%~2.73%;加标回收率达到93.96%~95.05%。通过以上研究,该方法稳定性好、灵敏度高、准确性高。

**关键词:**土壤;铅;铬;镉;原子吸收光谱法;高压罐消解

近几年,发现中药的一些不良反应与重金属密不可分,致使对中药材的重金属含量的检测备受关注。若保障中药材的质量安全,需从根源上找到重金属的来源,因此,仅检测药材中重金属含量是不够的,对其栽培土壤的检测至关重要,建立土壤中重金属检测方法势在必行。

样品前处理过程中消化分解是重金属检测的关键步骤,目前方法很多,主要包括:湿法、干法、高压罐消解法和微波消解法。高压罐消解法具有分解完全、准确度高、减少元素损失、快速等优点<sup>[1]</sup>。AAS法适于痕量重金属测定,具有所用样品量少、灵敏度高、所受干扰少、无需可燃气体提供能量、可同时多元素分析等优点<sup>[2-5]</sup>。

本文以吉林省5个地区栽培5种中药材的土壤为研究对象,采用高压罐消解进行样品前处理,AAS法测定消解液的铅、镉、铬含量,以建立土壤中3种元素准确度高,灵敏度高,稳定性好的检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

2016年采集吉林省5个地区(集安县,安图县,抚松县,汪清县和靖宇县)分别栽种5种药材(桔梗、五味子、西洋参、人参和龙胆草)的土壤作为供试土壤。

供试GBW07401土壤标准物质(铬、铅、镉参考值分别为 $(0.13 \pm 0.02)$ 、 $(21 \pm 2)$ 、 $(68 \pm 6)$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,铬、铅、镉标准溶液均购于国家标准物质中心;电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 的超纯水;30%过氧化氢、氢氟酸、浓硝酸和高氯酸均购于北京化工试剂厂。

仪器设备有高压消解罐(北京国分利仪器仪表销售中心生产)、电子天平(德国梅特勒-托利多公司生产)、耶拿nit700原子吸收仪(德国耶拿公司生产)、Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司生产)、粉碎机(上海万富仪器设备有限公司生产)、电烘箱(南京腾飞有限公司生产)。

### 1.2 方法

1.2.1 仪器工作条件 原子吸收光谱工作条件见表1,温控程序见表2。

1.2.2 标准溶液的配制 用硝酸(浓度为1%)将镉、铅、铬标准溶液(浓度为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )进行稀释,分别配制成各元素标准系列(镉:0.2、0.4、0.6、0.8、1.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;铅:5、10、25、50、100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;铬:10、25、50、75、100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

收稿日期:2018-07-12

基金项目:吉林省财政厅公益性科研院所行业科研资助项目(2010-2011);吉林省农业科技创新工程资助项目(CXGC2017TD011、CXGC2017ZY038)。

第一作者简介:刘笑笑(1984-),女,硕士,助理研究员,从事农产品质量安全研究。E-mail:xiaoxiao19840203@yeah.net。

通讯作者:魏春雁(1962-),女,博士,教授,从事农产品质量安全研究。E-mail:weichy@yeah.net。

表 1 原子吸收光谱法工作条件  
Table 1 Working conditions of AAS

元素 Element	波长/nm Wavelength	狭缝/nm Slits	灯电流/mA Light current	背景校正 Background correction	测定项目 Determination items
铅 Pb	283.3	0.8	4.0	氘灯	峰高
镉 Cd	228.8	0.4	4.0	氘灯	峰高
铬 Cr	228.8	0.4	3.0	氘灯	峰高

表 2 温控程序  
Table 2 Temperature control procedure

元素名称 Element	干燥 Drying	灰化 Ashing	原子化 Atomization	清洗 Clean
铅 Pb	120	600	2100	2100
镉 Cd	120	400	1800	1800
铬 Cr	120	500	1700	1700

1.2.3 样品前处理 称取过 100 目筛的土壤样品 0.050 0 g 于高压消解罐中,加硝酸 2 mL,3 h 后加高氯酸和氢氟酸各 1 mL,待 1 h 后再加盖,置于 180 ℃烘箱中 7 h,再在 160 ℃电热板用超纯水赶酸 1 次,直至样品液余 1 滴,用超纯水定容至 25 mL,上机。同时制备空白和参考标准物质溶液。

1.2.4 数据分析 试验数据采用 Excel 2007 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 消解条件的优化

通过混酸体积比、消解温度和消解时间 3 个单因素试验,优化最适高压罐消解条件,结果见表 3 至表 5。通过与参考物质 GBW07401 中 3 种元素含量标示值比对,当混酸体积比(浓硝酸:氢氟酸:高氯酸为 2:1:1),消解时间为 7 h,消解温度为 180 ℃。铅、镉、铬含量接近标示值。

表 3 混酸体积比对高压罐消解影响  
Table 3 Effect of volume ratio of mixed acid on the decomposition of high pressure tank

元素 Element	测定值/(mg·g <sup>-1</sup> ) Estimated value			
	1:1:1	2:1:1	3:1:1	4:1:1
铅 Pb	0.01836	0.02036	0.01904	0.01726
铬 Cr	0.06147	0.06687	0.06435	0.06281
镉 Cd	0.0001118	0.0001239	0.0001137	0.0001057

表 4 消解时间对高压罐消解影响  
Table 4 Effect of digestion time on the digestion of pressure tank

元素 Element	测定值/(mg·g <sup>-1</sup> ) Estimated value		
	5 h	6 h	7 h
铅 Pb	0.1725	0.1962	0.2016
铬 Cr	0.6094	0.6382	0.6649
镉 Cd	0.0000681	0.0000936	0.0001207

表 5 消解温度对高压罐消解影响  
Table 5 Effect of digestion temperature on the digestion of pressure tank

元素 Element	测定值/(mg·g <sup>-1</sup> ) Estimated value		
	160 ℃	170 ℃	180 ℃
铅 Pb	0.1837	0.1967	0.2032
铬 Cr	0.6134	0.6558	0.6424
镉 Cd	0.0000716	0.0001106	0.0001215

2.2 原子吸收光谱法检测方法学考察

2.2.1 线性关系考察 原子吸收光谱法检测方法中线性关系考察是通过测定各元素标准系列浓度的吸光度值。铅标准系列浓度为 5、10、25、50 和 100 μg·L<sup>-1</sup>、镉标准系列浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 μg·L<sup>-1</sup>、铬标准系列浓度为 10、25、50、75 和 100 μg·L<sup>-1</sup>,各元素各浓度吸取 20 μL 上机,测定其吸光度值。从图 1、图 2 和图 3 中可以看出,3 种元素标准曲线的相关系数为 0.999 3~0.999 9。

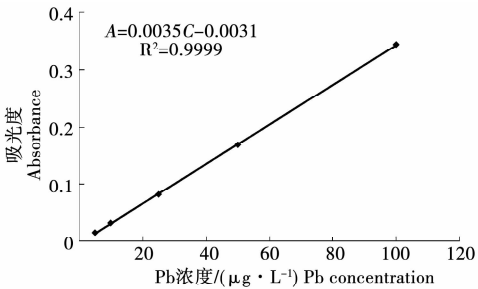


图 1 Pb 标准曲线  
Fig.1 Pb standard curve

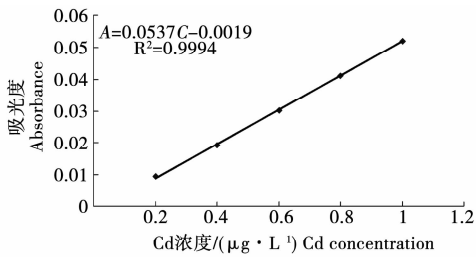


图 2 Cd 标准曲线  
Fig. 2 Cd standard curve

2.2.2 检出限 检出限考查是连续测定 10 次空白,计算其标准偏差值,3 倍的标准偏差极为检出限。3 种元素的检出限为:DL(Pb)=0.47  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , DL(Cd)=0.045  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , DL(Cr)=0.74  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 精密度 精密度的考察是在两日内连续吸取 1 mL 土壤样品溶液上机测定其吸光度值。

从表 6 中可以看出,元素铅的日内与日间的 RSD 分别为 2.32%、2.52%和 2.86%;元素镉的日内与日间的 RSD 分别为 1.74%、2.43%和 2.99%;元素铬的日内与日间的 RSD 分别为 1.80%、2.46%和 2.49%。表明该方法精密度良好。

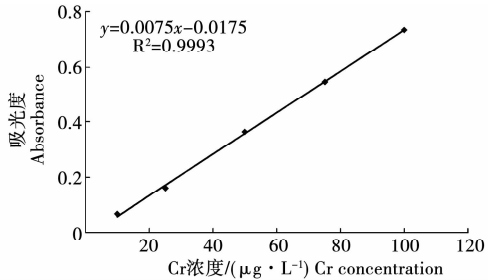


图 3 Cr 标准曲线  
Fig. 3 Cr standard curve

表 6 精密度考察结果  
Table 6 Precision investigation result

编号 No.	吸光度 Absorbance					
	镉 Cd		铅 Pb		铬 Cr	
	第 1 天 The first day	第 2 天 The second day	第 1 天 The first day	第 2 天 The second day	第 1 天 The first day	第 2 天 The second day
1	0.0282	0.0264	0.0782	0.0742	0.3473	0.3439
2	0.0274	0.0261	0.0761	0.0745	0.3561	0.3429
3	0.0269	0.0253	0.0774	0.0764	0.3421	0.3227
4	0.0279	0.0257	0.0762	0.0732	0.3408	0.3309
5	0.0277	0.0248	0.0732	0.0712	0.3389	0.3341
6	0.0272	0.0263	0.0751	0.0721	0.3456	0.3411
日内平均值	0.0276	0.0258	0.076	0.0736	0.3451	0.3225
RSD/%	1.74	2.43	2.32	2.52	1.80	2.46
日间平均值	0.0267		0.0748		0.3405	
RSD/%	2.99		2.86		2.49	

2.2.4 重现性 重现性考察是将同一土壤样品同时制成 6 份待测液,分别上机测定其吸光度值。从表 7 中可以看出,铅的 RSD 为 2.0%;镉的 RSD 为 2.27%;铬的 RSD 为 1.86%。表明该方法重现性良好。

2.2.5 稳定性 采用同一样品不同时间上机测定来考察其方法的稳定性。从表 8 中可以得到,铅的 RSD 为 2.12%;镉的 RSD 为 1.83%;铬的

RSD 为 1.90%。表明该方法的稳定性较好。  
2.2.6 加标回收 取 9 份已知重金属含量的土壤,再分别添加一定量的元素铅、镉和铬的标准溶液,同一前处理和测定方法测定各元素含量。从表 9、表 10 和表 11 中可以看出,该方法测定 3 种元素的回收率为 93.96%~95.05%,表明该方法准确性高。

表 7 重现性考察结果

Table 7 Reproduction findings results			
编号 No.	吸光度 Absorbance		
	铬 Cr	镉 Cd	铅 Pb
1	0.361	0.026	0.078
2	0.355	0.025	0.076
3	0.360	0.024	0.074
4	0.360	0.025	0.075
5	0.369	0.025	0.074
6	0.349	0.024	0.075
平均值	0.359	0.025	0.075
RSD/%	1.86	2.27	2.00

表 8 稳定性考察结果

Table 8 Stability investigation results			
时间/h Time	吸光度 Absorbance		
	铬 Cr	铅 Pb	镉 Cd
0	0.365	0.078	0.026
2	0.357	0.076	0.026
4	0.350	0.074	0.026
8	0.367	0.075	0.025
12	0.357	0.078	0.025
平均值	0.359	0.360	0.028
RSD/%	1.90	2.12	1.83

表 9 元素铅回收率

Table 9 Recovery rate of elemental Pb						
编号 No.	样品中质量/ $\mu\text{g}$ Quality in sample	加入量/ $\mu\text{g}$ Addition	测定值/ $\mu\text{g}$ Determination	回收率/% Recovery rate	平均回收率/% Average recovery rate rate	RSD/%
1	21.69	18.00	39.26	97.62	94.61	2.37
2	22.64	18.00	39.49	93.61		
3	23.35	18.00	40.77	96.78		
4	21.85	20.00	38.98	90.63		
5	22.57	20.00	41.34	93.89		
6	22.36	20.00	41.30	94.71		
7	23.81	25.00	47.90	96.36		
8	22.63	25.00	45.72	92.37		
9	23.45	25.00	47.34	95.55		

表 10 元素镉回收率

Table 10 Recovery rate of elemental Cd						
编号 No.	样品中质量/ $\mu\text{g}$ Quality in sample	加入量/ $\mu\text{g}$ Addition	测定值/ $\mu\text{g}$ Determination	回收率/% Recovery rate	平均回收率/% Average recovery rate rate	RSD/%
1	0.174	0.15	0.309	89.87	93.96	3.00
2	0.173	0.15	0.313	93.24		
3	0.164	0.15	0.300	91.05		
4	0.174	0.2	0.650	95.15		
5	0.154	0.2	0.339	92.52		
6	0.173	0.2	0.370	98.11		
7	0.163	0.25	0.406	97.33		
8	0.164	0.25	0.395	92.26		
9	0.177	0.25	0.417	96.12		

表 11 元素铬回收率  
Table 11 Recovery rate of elemental Cr

编号 No.	样品中质量/ $\mu\text{g}$ Quality in sample	加入量/ $\mu\text{g}$ Addition	测定值/ $\mu\text{g}$ Determination	回收率/% Recovery rate	平均回收率/% Average recovery rate rate	RSD/%
1	26.69	20.00	45.25	92.80	95.05	1.70
2	28.41	20.00	47.51	95.50		
3	28.47	20.00	47.92	97.25		
4	27.51	25.00	51.10	94.36		
5	25.63	25.00	49.46	95.32		
6	28.76	25.00	52.97	96.84		
7	27.78	30.00	56.70	96.40		
8	27.61	30.00	55.81	94.00		
9	26.33	30.00	54.23	93.00		

3 结论

测定药材栽培土壤中元素(铅、镉和铬)含量前处理消解条件最适方法为浓硝酸:高氯酸:氢氟酸=2:1:1;消解时间为 7 h;消解温度为 180 ℃。原子吸收光谱法测定土壤中元素(铅、镉和铬)含量方法学考察结果为该方法线性相关系数达到 0.999 3~0.999 9,检出限低、精密度高、重现性好、方法稳定、准确可靠、加标回收率高。可应用在药材栽培土壤的质量控制过程中。

参考文献:

[1] 陈冠宁,宋志峰,魏春雁. 重金属检测技术研究进展及其在农产品检测中的应用[J]. 吉林农业科学,2012,37(6):61-63,71.  
[2] 韩颖. 原子吸收法测定污灌土中的重金属含量[J]. 山西农经,2017(4):76-77.  
[3] 朱良漪,孙亦梁,陈耕燕. 分析仪器手册[M]. 北京:化学工业出版社,1997:318-328.  
[4] 宋伟,张志,郑平,等. 土壤中砷、汞、铅、镉、铬测定方法的研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(34):21001-21002,21054.  
[5] 朱颜苹,段桂玲,元学红. 原子吸收分光光度法测定土壤中的重金属[J]. 绿色科技,2012(7):175-176.

Establishment of Determination Method of Lead,Cadmium and Chromium in Soil by High Pressure Tank Digestion/AAS Method

LIU Xiao-xiao<sup>1</sup>, SONG Zhi-feng<sup>1</sup>, CHEN Guan-ning<sup>2</sup>, WEI Chun-yan<sup>1</sup>

(1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Risk Assessment Lab of Agri-products Quality and Safety (Changchun), Agriculture Ministry of P. R. C, Changchun 130033, China; 2. Jilin Province Chinese Medicine Research Institute, Changchun 130021, China)

**Abstract:** In order to establish a high accuracy, high sensitivity and stable method for detecting heavy metals in soil, a method for determination of lead, cadmium and chromium in soil samples by high pressure tank digestion and atomic absorption spectrometry(AAS) was established. The optimum pretreatment method was determined by optimizing the pretreatment condition of the pressure tank. The results showed that the best solution for the digestion of high-pressure tanks was: mixed acid volume ratio was concentrated nitric acid:hydrofluoric acid: perchloric acid=2:1:1, digestion temperature was 180 ℃, digestion time was 7 h; Through the methodological investigation of the established method, the results showed that the linearity of the three elements reaches 0.9993-0.9999; The detection limit was 0.009-0.740  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; The daily precision RSD was 1.74%-2.52%; Daytime precision RSD was 2.49%-2.99%; The reproducibility RSD was 1.83%-2.51%; Stability RSD was 1.83%-2.73%; The standard recovery rate reached 93.96%-95.05%. Through the above research, the method had good stability, high sensitivity and high accuracy.

**Keywords:** soil; lead; chromium; cadmium; atomic absorption spectrometry; high pressure tank digestion