

# 原子吸收光谱法在土壤环境监测中的应用

咎树婷 (安徽师范大学环境科学与工程学院, 安徽芜湖 241003)

**摘要** 原子吸收光谱法是土壤环境监测中的一项重要技术。对原子吸收光谱法的检测方法、土壤样品的前处理以及原子吸收光谱法在土壤环境监测中的应用进行了归纳和评述。同时,对原子吸收光谱法未来的发展趋势进行了展望;随着原子吸收光谱技术的提高以及样品前处理技术的不断成熟和进步,原子吸收光谱技术在土壤环境监测中的应用范围越来越广。

**关键词** 原子吸收光谱法;土壤;环境监测

**中图分类号** S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)36-13174-03

## The Applications of Atomic Absorption Spectrometry in Soil Environmental Monitoring

ZAN Shu-ting (College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241003)

**Abstract** Atomic absorption spectrometry is one of the important techniques in soil environmental monitoring. The detecting method and sample preparation of atomic absorption spectrometry were summarized in this study; its applications in soil environmental monitoring were also evaluated. Furthermore, the prospects for the development of atomic absorption spectrometry were discussed. With the improvement of atomic absorption spectrometry techniques and the advancement of sample preparation, the applications of atomic absorption spectrometry in soil environmental monitoring would be expanded.

**Key words** Atomic absorption spectrometry; Soil; Environmental monitoring

土壤是地球表层的重要组成部分,也是人类赖以生存的物质基础。近年来,随着工农业的迅速发展,越来越多的污染物通过降雨、大气沉降、地表径流、污灌等方式进入土壤,污染日趋严重。其中,重金属由于具有毒性强、易积累、难以察觉和无法生物降解等特性引起了国内外学者的广泛关注。为了解土壤中重金属的类别、赋存形态和污染程度,各类分析检测方法层出不穷。其中,原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)是目前被广泛应用于土壤环境监测的一项重要技术。

### 1 原子吸收光谱法概述

原子吸收光谱法<sup>[1]</sup>是20世纪50年代中期出现并逐步发展起来的一种仪器分析方法。它是基于物质所产生的原子蒸汽对待测元素特征谱线的吸收作用来进行定量分析的一种方法:在待测元素的特定和独有的波长下,通过测量待测试样所产生的原子蒸汽对辐射的吸收值大小,来计算出试样中待测元素的含量。在通常情况下,原子处于基态,当特征辐射光通过原子蒸汽时,基态原子就从辐射中吸收能量由基态跃迁到激发态,通常是第一激发态发生共振吸收,产生原子吸收光谱。原子吸收光谱法具有分析干扰少、准确度高、灵敏度高、测定范围广等优点。

### 2 原子吸收光谱检测方法

目前,原子吸收光谱检测方法分为火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法和氢化物发生法。

**2.1 火焰原子吸收光谱法** 火焰原子吸收光谱法是目前应用最为广泛的一种检测方法,它主要适用于易原子化的元素,对大多数元素有较高的灵敏度和检测极限,且具有检测速度快,分析成本低,重现性好,易于操作的优点<sup>[2]</sup>。目前,

在实验室使用最多的是空气-乙炔火焰,但因其火焰温度相对较低(2 300℃左右),存在难以对易形成难熔氧化物的元素和高熔点、高沸点元素进行原子化的弊端。Fassel和Stephens分别设计了预混合氧-乙炔火焰、氧屏蔽空气-乙炔火焰以提高火焰温度<sup>[3-4]</sup>;1965年Willis提出将氧化亚氮-乙炔火焰应用于原子吸收,氧化亚氮-乙炔火焰温度可达到3 000℃左右,不仅解决部分高温元素难以原子化的问题,同时还有效提高了原子化效率,降低或消除了化学干扰<sup>[5]</sup>。但火焰原子化技术由于受限于雾化器的雾化效率和原子化效率(一般10%左右),其定量分析处于ppm量级,检出限较高,灵敏度低,其对含量较低的样品比如土壤中的一些痕量元素不能实现直接测定。

**2.2 石墨炉原子吸收光谱法** 石墨炉原子吸收光谱法是利用石墨材料做成原子化器,用电流加热实现元素原子化的分析方法。1967年Massmann石墨炉原子化器问世<sup>[6]</sup>,该原子化器为纵向电阻加热石墨炉原子化器,具有结构简单、易于操作的优点,但在原子化过程中存在温度分布不均匀、信号重现性差和背景影响较大的弱点。随着技术的发展,相继出现了平台原子化和探针原子化石墨炉<sup>[7-9]</sup>。20世纪80年代,横向加热石墨炉的出现从理论上阐明在石墨管的长度方向上不存在纵向加热石墨管的温度梯度现象<sup>[10]</sup>。石墨炉原子化技术的出现大大提高了原子化效率,其分析的灵敏度较火焰原子化技术提高了3~4个数量级,绝对灵敏度可达 $10^{-12} \sim 10^{-14}$  g,无疑是原子吸收光谱法发展的里程碑。石墨炉原子吸收光谱法还具有进样量少(一般仅需要5~100 μl便可进行1次测定)、原子化温度可自由调节、试验操作过程中安全系数高的优点。石墨炉的缺点在于其分析范围较窄,测定速度较慢,检测费用较高,测定精度较差,重现性不如火焰法(变异系数一般为4%~12%),有时候由于部分样品基体较为复杂,产生严重的背景吸收干扰,极大地影响了测定结果。

**2.3 氢化物发生法** 氢化物发生法是一种极其灵敏的检测

**基金项目** 安徽师范大学青年基金项目(2009xqn74);安徽省高等学校省级教学研究项目(2012jyxm119)。

**作者简介** 咎树婷(1980-),女,安徽潜山人,实验师,硕士,从事环境污染监测与污染修复研究。

**收稿日期** 2014-11-19

方法,主要用于那些易形成氢化物的元素,如 Bi、Ge、Hg、Pb、As、Sb、Sn、Se 等。这些元素用火焰原子化法测定时灵敏度很低,若采用在酸性介质中用硼氢化钠处理,这些元素可以被化学法还原成气状氢化物形态,从而可将检测限降低至 ppb 级的浓度<sup>[11]</sup>。氢化物发生法实现了分析元素与基体的分离,具有干扰少、进样效率高(进样效率接近 100%)等优点,成功应用于 Hg、Pb、As 等易转化为不稳定氢化物的重金属元素的检测。赵兴敏等采用流动注射氢化物原子吸收法检测土壤中的砷和河流沉积物中的汞的含量,试验结果表明砷的检出限为 2 ng/L,精密度 1.36% ~ 5.08%,准确度 93.6% ~ 106.1%;汞的检出限为 2 ng/L,精密度 0.97% ~ 5.53%,准确度 93.2% ~ 109.6%<sup>[12]</sup>。该方法简便、快速,分析精密度和准确度均满足环境样品的分析测试要求。

### 3 土壤样品的前处理方法

样品前处理是原子吸收光谱法测定重金属含量的关键步骤之一,寻找简便有效的样品处理技术一直是分析工作者的研究课题之一。目前土壤样品的前处理方法主要有电热板湿法消解、干灰化法、微波消解、悬浮液技术、超声波辅助技术。

**3.1 电热板湿法消解** 称取一定量土壤样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入混合酸消解体系在电热板上加热消解,常用的混合酸体系有盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-硫酸-磷酸等。该方法是较为普遍的传统土壤前处理方法。该方法样品称量范围较大,消化过程操作简单、易于控制,但消化时间较长。样品消化过程中需要使用数十毫升高纯度的强酸试剂,因所加试剂体积较大易带入较多杂质影响测定结果,同时消化过程中产生的大量酸性气体会给人体健康和周边环境带来危害。开放式消解过程中,样品也可能被空气中漂浮的颗粒所污染。

**3.2 干灰化法** 准确称取一定量的土壤样品置于坩埚中,先小火在可调式电炉上碳化,然后移入马弗炉中 550 °C 左右灰化 8 ~ 10 h 至样品呈灰白色,冷却后用稀酸溶解灰分<sup>[13]</sup>。干灰化法可用来处理几乎所有的样品,相对于电热板湿法消解,其优点是加入的试剂种类少,引入的杂质少,空白值低,缺点是消解时间长,称样量大,在灰化过程中易造成元素损失,同时因灰化时间长、操作不当容易造成样品污染。

**3.3 微波消解法** 微波溶样技术是最近几年发展起来并广泛用于原子吸收分析样品前处理的。微波消解是分析化学中一种快速溶样技术,与传统的传导加热方式相反,微波加热是一种内加热,样品与酸混合物通过吸收微波能产生即时深层加热,在较短的时间内达到较高的温度,可以迅速分解样品,缩短溶样时间。同时,在密闭容器中的微波消解避免了样品中分析目的物的损失,保证了测试结果的准确性。微波溶样技术具有溶样时间短、耗能低、污染少,尤其适合易挥发元素分析的优点。杨启霞等采用先微波消解再电热板加热驱酸的方法对土壤样品进行前期处理,然后通过原子吸收光谱法测定土壤中的 Pb、Cd 含量。试验同步采用标准法处理样品,结果表明微波消解法克服了标准法中湿法溶样的缺

点,溶样完全、简便快速、消耗试剂量少。10 次平行试验测定结果的相对标准偏差均 < 4.8%,加标回收率分别在 96.1% ~ 102.3% 和 94.0% ~ 98.7% 之间,微波消解法具有较好的精密度和较高的回收率<sup>[14]</sup>。

**3.4 悬浮液技术** 悬浮液技术是一种固体直接进样技术:将样品捣碎、磨细后悬浮在溶液中直接进入原子化装置。悬浮液技术是一种常用、方便的土壤样品前处理手段。冯国刚等在用火焰原子吸收光谱法测土壤中铜时,采用了悬浮液进样技术对土壤样品进行了前处理。取适量的土壤样品烘干、过筛,精确称取 0.1 g 于 10 ml 容量瓶中,加入适量琼脂溶液和浓硝酸,最后用琼脂溶液定容,振动 3 min,直接进样测定。在该研究中,冯国刚等对悬浮液进样技术的影响因素:悬浮液的酸量、悬浮剂的浓度及土壤样品粒度进行了试验,通过国家土壤标准参考物质的测定,结果表明样品悬浮液的硝酸浓度为 0.2 ml/L,琼脂溶液 1.5 g/L,土壤粒径在 76 ~ 80 μm 之间较为适宜。为进一步验证该法的适用性,又将悬浮液技术与常规土壤处理方法作了对比,表明两种方法的测定结果一致,而悬浮液的制备更为快速简便<sup>[15]</sup>。

**3.5 超声波辅助技术** 超声波辅助消化的原理是当超声波施加到分散在液体介质中的细粉状固体时,超声波产生的空化效应就会促进提取、溶解和消化过程。空化气泡在固-液界面塌陷的同时产生大量的能量并且释放,造成冲击波以及局部非常高的温度和压力,从而加快样品的消解。超声波辅助消化的优点为条件温和(接近室温和大气压力下)、污染最小、试剂消耗低、消化时间极短<sup>[16]</sup>。通常经典方法需要几十分钟乃至数小时的萃取过程,超声波辅助技术几分钟即可完成,非常方便、快捷。牛草原等在测定土壤样品中的铅时,分别采用了超声波处理土样悬浮液和悬浮液直接进样测定两种前处理方法。结果显示,使用超声波处理的悬浮液的进样速度为 7 ml/min,进样过程中未发生毛细管堵塞。未使用超声波处理的悬浮液进样速度为 3 ml/min,进样过程中毛细管堵塞时有发生。同时在研究中对 4 个土壤样品进行 7 次平行测定,试验结果显示 RSD < 1.9%,加标回收率在 94.6% ~ 108% 之间<sup>[17]</sup>。可见前处理方法不是完全相互独立的,有的时候需要相互配合才能获得最佳效果。

## 4 原子吸收光谱法在土壤环境监测中应用

**4.1 在土壤重金属污染评价中的应用** 土壤是人类生存的物质基础,是从事农业生产不可替代的生产资料。随着我国城市化进程加快和工业的发展,土壤遭到不同程度的污染。工业废渣、废气中重金属的扩散、沉降、累积,含重金属废水灌溉农田,以及含重金属农药、磷肥的大量施用,是造成土壤的重金属污染的主要原因。近年来,土壤的重金属污染问题受到人们的广泛关注。胡亚林等采用火焰吸收原子光谱法对大兴安岭古利库砂金矿废弃地土壤中 Hg、As 等重金属的污染情况进行了监测。监测结果显示,砂金矿废弃地土壤 Hg、As 等 5 种含量均低于我国土壤环境质量标准值,与天然林土壤相比,砂金矿废弃地土壤重金属 As、Cd、Cr 的含量分别增加了 83%、78% 和 101%。金砂矿废弃地内梅罗综合污

染指数  $0.7 < P < 1.0$ , 土壤重金属污染等级属尚清洁等级, 建议今后在该地区砂金矿废弃地生态恢复建设中应该重点考虑土壤水分或养分限制问题<sup>[18]</sup>。史久英等采用火焰吸收原子光谱法对陇南市宕昌县、岷县、武都区的 32 个无公害中药材基地土壤中 Hg、As、Pb、Cd、Cr 的含量进行监测。结果显示, 该区域的土壤中虽然存在不同程度的污染, 但 32 个土壤样品中重金属含量均在无公害农产品基地环境的限量指标内, 均符合国家无公害中药材环境质量标准, 适宜中药材生产<sup>[19]</sup>。为了更好地了解大庆油田的开采和化工工业的发展对周边农田的影响, 李鑫等选取了大庆市大同区 4 个乡镇 70 个农田土壤样点进行重金属含量检测。结果表明, 在 4 个乡镇的土壤样品中, Hg、Pb 单因子污染指数相对较高, Pb 因子偶有超标, 4 个乡镇的内梅罗综合污染指数在 0.573 7 ~ 0.626 9 之间, 属于安全级别<sup>[20]</sup>。矿山开采过程产生的废水、废渣是引起土壤重金属污染的重要因素之一, 为了摸清矿业活动对陕西潼关县土壤的影响, 王爽等对陕西潼关县的农田土壤和主要农作物小麦和玉米中的 Hg、Cd、Pb、Cu、Zn 和 As 元素的污染现状进行了调查。结果表明, 潼关农田土壤主要受到 Hg、Cd、Pb 的污染, 其平均含量分别是土壤环境质量二级标准值的 3.5、1.7 和 0.7 倍, 而该地区的主要农作物小麦和玉米中这 3 种元素同样存在严重超标。综合污染指数表明, 研究区 83.6% 的农田土壤受到污染, 30.6% 的农田属于重污染, 因而对陕西潼关重金属污染农田的治理刻不容缓<sup>[21]</sup>。

**4.2 重金属元素形态的分析** 元素形态是指元素存在的形式, 重金属在土壤和沉积物中, 可以交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物、有机结合态和残渣态存在, 前 3 种形态稳定性差, 后两种稳定性强, 重金属污染物的危害主要来源于稳定性差的形态。因此, 元素形态分析比元素总量分析要复杂的多, 要求分析方法有很强的分离能力与很高的检测灵敏度, 已成为 AAS 发展的一个热点, 也是分析化学的一个重要发展领域。为探究土壤-植物系统中重金属的生物有效性及潜在的危害性, 智颖颀等对鄂尔多斯地区公路沿线 216 个表层土壤样品中的重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 的不同化学形态的含量进行了测定。研究发现, 土壤中重金属有效态所占的比例较大, 有效态的主要存在形态为有机态和 Fe-Mn 氧化结合态。在被检测的 5 种重金属中, Zn 的有效态含量较高, 残渣态含量较低, 应特别注意其对区域生态系统的潜在影响<sup>[22]</sup>。为揭示惠溪河滨岸土壤重金属形态分布及生态风险状况, 李如忠等采集了惠溪河滨岸 12 个土壤样品进行重金属形态分析。研究结果表明, 惠溪河滨岸土壤受到较为严重的重金属污染, 7 种重金属中 As、Cd、Zn 和 Cu 属于重污染水平, 其中 As 以残渣态占绝对优势, Zn 以残渣态和 Fe-Mn 氧化物结合态为主, Cu 则以残渣态和有机结合态为主, Cd 具有形态多样的分布特征。研究结果初步判定, As 和 Cd 为惠溪河滨岸土壤重金属污染治理和修复的优先控制对象<sup>[23]</sup>。

## 5 小结

在采用原子吸收光谱法检测土壤中重金属时, 可根据待

测金属种类和浓度的不同, 在试验中选择石墨炉、火焰和氢化物发生等不同的原子化技术, 并结合适当的预处理手段实现对样品含量的测定。原子吸收光谱法在土壤重金属的检测中具有灵敏、高效、准确等优点。但对测定结果的准确性影响因素除了原子光谱法技术自身因素外, 样品前处理过程中的消化设备、消解试剂和消解温度以及进样方法等均会对测定结果产生直接影响。因而, 随着样品溶解技术、进样技术的发展, 原子吸收光谱法的性能和效率将得到显著提高。同时在未来的科技发展中, 原子吸收光谱法可与其他检测手段联用, 比如原子吸收光谱与高效液相色谱、气相色谱、毛细管电泳等联用, 减少测量误差, 从而提高其检出限、测量精度, 使人们对土壤样品的监测水平得到进一步的提高, 使其在土壤环境监测中的应用范围越来越广。

## 参考文献

- [1] 沙进, 鲁学正. 原子吸收分析方法在中水处理中的应用[J]. 科技创新与应用, 2014(27): 143.
- [2] 朱明华. 仪器分析[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [3] FASSEL V A, GOLIGHTLY D W. Detection limits of elements in the spectra of premixed, oxyacetylene flames [J]. Analytical Chemistry, 1967, 39: 466-476.
- [4] STEPHENS R. Application of an oxygen-shielded air-acetylene flame to atomic spectroscopy [J]. Talanta, 1973, 20: 765-773.
- [5] WILLIS J B. Nitrous oxide-acetylene flame in atomic absorption spectroscopy [J]. Nature, 1965, 207: 715-716.
- [6] 吴廷照, 刘纪琳. 石墨炉原子吸收光谱法的平台原子化技术[J]. 光谱学与光谱分析, 1982, 2(1): 74-79.
- [7] SLAVIN W, MANNING D C. The L6v platform for furnace atomic absorption analysis [J]. Spectrochim. Acta: Part B, 1980, 35: 701-714.
- [8] GIRI S K, LITTLEJOHN D, OTTAWAY J M. Graphiteprobe atomisation for carbon furnace atomic-absorption and atomic-emission spectrometry [J]. Analyst, 1982, 107: 1095-1098.
- [9] SLAVIN W, CARNRICK G R. The possibility of standardless furnace atomic absorption spectroscopy [J]. Spectrochim. Acta: Part B, 1984, 39: 271-282.
- [10] FRECH W, BAXTER D C, HUETSCH B. Spatially isothermal graphite furnace for atomic absorption spectrometry using side-heated cuvettes with integrated contacts [J]. Analytical Chemistry, 1986, 58: 1973-1977.
- [11] 李雯, 杜秀月. 原子吸收光谱法及其应用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(4): 67-72.
- [12] 赵兴敏, 董德明, 王文涛, 等. 用流动注射氢化物原子吸收法测定土壤中砷和沉积物中的汞[J]. 吉林大学学报: 理学版, 2009, 47(6): 1303-1308.
- [13] 许海, 王洁琼, 徐俊, 等. 土壤重金属测定中不同消解方法的比较[J]. 常州工学院学报, 2008, 21(2): 70-74.
- [14] 杨启霞, 孙海燕, 秦绍艳. 微波消解-原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(5): 47-48.
- [15] 冯国刚, 陶静, 沈宁红. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定土壤中铜[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(2): 28.
- [16] ALMEIDA T S, DE ANDRADE R M, DE GOIS J S, et al. Development of a simple and fast ultrasound-assisted extraction method for trace element determination in tobacco samples using ICP-MS [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2014, 94(8): 756-764.
- [17] 牛草原, 宛新生, 宁爱民, 等. 超声波处理悬浮液直接进样火焰原子吸收光谱法测定土壤中的铅[J]. 光谱实验室, 2004, 21(5): 1034.
- [18] 胡亚林, 王承义, 王泓泉, 等. 大兴安岭古利库砂金矿废弃地土壤重金属含量特征[J]. 生态学杂志, 2014, 33(10): 2796-2802.
- [19] 史久英, 李晓蓉, 胡梅, 等. 陇南市中药材基地土壤重金属含量及评价[J]. 甘肃农业科技, 2014(10): 29-32.
- [20] 李鑫, 王继富, 陈丹宁, 等. 大庆市大同区四乡镇农田土壤重金属污染评价[J]. 北方园艺, 2014(19): 175-178.
- [21] 王爽, 李荣华, 张增强, 等. 陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2313-2320.
- [22] 智颖颀, 王再岚, 马中, 等. 鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属形态与生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(5): 2030-2039.
- [23] 李如忠, 徐晶晶, 姜敏敏, 等. 铜梁市惠溪河滨岸带土壤重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学研究, 2013, 26(1): 88-96.