

全自动石墨加热消解-FAAS法测定土壤中的铅

张秀丰¹, 翟硕莉², 付艳梅¹ (1. 衡水出入境检验检疫局, 河北衡水 053000; 2. 河北省衡水市衡水学院, 河北衡水 053000)

摘要 [目的]为了建立测定土壤中的铅含量的全自动石墨消解-FAAS法。[方法]利用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸作为消解液,经全自动石墨加热消解, KI-MIBK萃取, 采用火焰原子吸收光谱法测定土壤样品中的铅含量。[结果]铅(0.2~1.0 mg/L)的吸光度与浓度线性关系较好, r 为 0.999 5, 检出限为 0.18 mg/kg, 回收率为 97.8%~103.2%, RSD 为 2.68%~3.88%。[结论]该方法检测效率高, 操作简便, 准确性好, 是测定土壤中铅含量的理想方法。

关键词 石墨加热消解; 土壤; 铅

中图分类号 S151.9⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)36-031-02

Determination of Lead in Soil with Automatic Graphite Digestion Instrument by FAAS

ZHANG Xiu-feng¹, ZHAI Shuo-li², FU Yan-mei¹ (1. Hengshui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hengshui, Hebei 053000; 2. Hengshui University, Hengshui, Hebei 053000)

Abstract [Objective] The research aimed to establish a method with automatic graphite digestion instrument by using flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) for the determination of lead in soil. [Method] Using hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid as remove fluid, the soil samples were digested by automatic graphite digestion instrument, then the lead content in the soil was detected by KI-MIBK extraction automatic graphite digestion instrument. [Result] The linear relationship between values of absorbance and mass concentration of lead was kept in ranges of 0.2-1.0 mg/L, and r was 0.999 5 with the detection limit of 0.18 mg/kg. The recovery rate obtained by standard addition method was in the range of 97.8% - 103.2% with RSD of 2.68% - 3.88%. [Conclusion] The method is simple, rapid and accurate, which is an ideal method for the determination of lead contents in the soil.

Key words Automatic graphite digestion; Soil; Lead

随着经济的发展和社会的进步,人们对环境保护、食品安全的意识逐渐提高。伴随着工业化进程、城市污染的加剧以及农药和化肥种类、数量的增加,土壤重金属污染日益严重,污染程度加剧,面积逐年扩大,特别是近年来工业发展产生的“三废”日益严重,环境问题日趋严重。

土壤的质量尤其是土壤中金属元素的污染直接影响农作物质量,进而影响食品安全、人体健康等,因此准确检测土壤中金属元素的含量显得尤为重要。铅是一种对人体危害极大的有毒重金属,在人体内具有积蓄性,对神经系统、消化系统、造血系统等造成的危害巨大^[1]。目前,对土壤重金属元素的检测方法较多。前处理方法主要有干灰化法消解、湿法消解、高压消解等^[2-3]。干灰化法操作简便,但是样品用量大,可以同时处理多个待测样品,无硝酸等氧化试剂添加,所以外界引入的污染较小,样品空白较低,但由于干灰化法使用温度较高,几乎所有的重金属元素都有或多或少的损失,造成样品的测定结果与样品回收率均偏低,所以该方法适用于对大批量样品的筛选或调查项目,不适合针对样品的某种元素进行准确测定。湿法消解使用仪器简单,可根据不同的样品选择最有效的消解液组合如硝酸、硫酸、盐酸、高氯酸等可以混合使用,一般温度较低,被测元素损失较小,加标回收率较高,单外界引入的试剂较多,造成试剂空白较高,在样品中金属元素含量较低时,测量数据的相对标准偏差(RSD)较大,平行性较差,并且对仪器设备也带来损耗。该方法要求实验室使用高纯试剂和洁净容器,在密闭环境中消解,检测成本相对较高。高压消解法的消解速度快,效率高,

各种酸用量少,污染小,试剂空白低,但仪器价格高,难以普及推广,且操作起来带有一定的危险性^[4]。

重金属检测方法较多,有比色法、试纸法、酶学法、电化学法、原子吸收法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体法等,但随着科学技术的发展和检测精度要求的提高,目前常用的检测方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[5-6]。原子吸收光谱法是基于被测元素基态原子,在蒸气状态对其原子共振辐射的吸收进行元素定量分析的一种方法,分为火焰原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱。火焰原子吸收光谱法具有分析速度快、精密度高、重现性较好、操作简单等优点。原子吸收石墨炉法绝对灵敏度高,所用的样品少,但重现性较差,分析速度慢,基体干扰大,耗材价格昂贵。原子荧光光谱法是介于原子发射光谱和原子吸收光谱之间的光谱分析技术,主要用于分析汞、砷等元素,方法的灵敏度高、检出限低、线性范围宽、谱线比较简单,仪器价格便宜、分析速度快、操作简便,但存在荧光淬灭效应、散射光的干扰和测定的元素种类少等电感耦合等离子体质谱法具有分析元素覆盖面广、多元素快速检测、检出限较低、线性范围宽等优点,但运行费用高,具有特殊的环境要求,日常维护成本相对较高,难以普及^[7]。

笔者采用莱伯泰科公司的全自动石墨加热消解仪进行土壤样品的消解处理,避免传统湿法消解用酸量大、效率低等缺点,使用火焰原子吸收分光光度法进行测定。结果表明该方法操作安全、简便、快速、试剂用量少、重现性较好,适合大批量土壤样品检测。

1 材料与方法

1.1 样品采集 测试土壤样品采自当地典型的耕作用地。取耕种层土壤,采样深度为 0~20 cm;剔出样品中砾石、肥料团块等杂物后,装入洗涤过的布样袋中,将采集的土样放在

基金项目 河北出入境检验检疫局资助项目(HE2014K049)。

作者简介 张秀丰(1981-),男,河北邯郸人,工程师,硕士,从事分析化学方面的研究。

收稿日期 2015-11-25

阴凉、干燥、通风、无特殊气味和灰尘污染的室内风干。在土壤半干时,将土样捏碎,以免完全干后结成硬块,难以磨细,并且要剔除枯枝落叶、根茎、动物残体等杂物,摊成薄层,经常翻动,加速干燥,过200目筛后备用。

铅火焰原子吸收法仪器条件为:波长283.3 nm,狭缝宽度0.7 nm,等电流10 mA,信号类型AA-BG,助燃气(空气)流量17.0 L/min,燃气(乙炔)流量4.0 L/min。

1.2 标准曲线的绘制 用浓度0.5%硝酸溶液对铅标准储备液1 000 mg/L进行逐级稀释,配制铅的标准溶液,绘制铅的标准曲线。

1.3 试验方法 准确称取过200目筛的土壤样品0.3 g(精确至0.000 1 g)于聚四氟乙烯消解管中,向1 ml水润湿样品中加入10 ml盐酸,100℃加热30 min,冷却,然后依次加入5 ml硝酸,5 ml氢氟酸,2 ml高氯酸;全自动消解仪程序设置为:100℃消解30 min,升温至160℃,消解60 min,升温至180℃进行赶酸至剩余约1 ml,冷却至室温后用去离子水定容至25 ml,混匀,备测;若在消解过程中出现样品未完全消解,则可视情况加入适量硝酸、氢氟酸、高氯酸,继续加热消解直至样品完全消解,最终呈现黄色或淡黄色液体。

试剂空白、系列标准溶液、处理后的样品溶液均经MIBK萃取、静置分层,取上清液进行测定。

2 结果与分析

2.1 称样量的选择 由图1可知,若称样量太少,则有利于样品的消解,减少试剂使用量,但可能会导致测定结果数据误差增大;若称样量太大,则增加了试剂使用量,消解时间长,费时费力,易造成消解不完全,数据偏低。因此,选择合适的称样量,不仅有利于样品的消解,而且有利于减少对环境的污染。当样品量为0.3~0.4 g时,样品回收率较好。

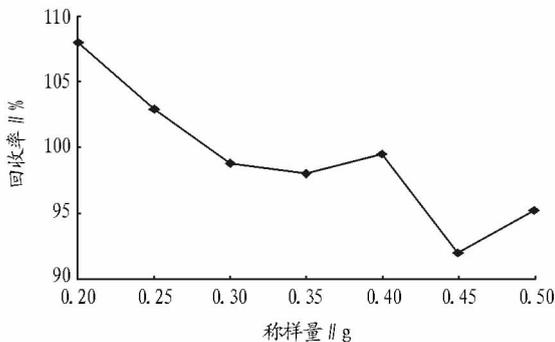


图1 称样量试验结果

2.2 消化液的选择 按试验方法要求,称取样品0.3~0.4 g,加入不同量的盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸,对样品进行消

解。结果表明,当加入盐酸10 ml、硝酸5 ml、氢氟酸10 ml、高氯酸2 ml时,样品消耗时较短,测定结果较稳定,回收率较好。

2.3 仪器条件的优化 经反复试验,当仪器条件为使用波长283.3 nm,狭缝宽度0.7 nm,助燃气(空气)17 ml/min,燃气(乙炔)3.2 ml/min时,灵敏度较高,燃烧器上无明显积碳现象,且数据稳定,重现性较好。

2.4 标准曲线的绘制 在最佳仪器工作条件下绘制铅标准溶液的标准曲线,铅标准溶液的标准曲线回归方程为: $y = 0.006 3x + 0.005 2$,线性相关系数(r)为0.999 8。

2.5 加标回收试验 为考察方法的可靠性,向已知含量的样品中加入一定量的标准溶液,开展加标回收试验。经多次反复试验,加标回收率在98.10%~103.25%之间,相对标准偏差在0.35%~325%之间,结果较理想,表明该方法具有良好的准确度和精密性。

2.6 线性范围与检出限 在最佳仪器工作条件下,按试验方法测定铅标准溶液系列。结果表明,当线性范围在0.2~2.0 mg/L时线性回归方程较好,相关系数在0.999 0~0.999 8之间;同时,测定试剂空白溶液11次,以3倍标准偏差计算该方法的检出限,检出限为0.002 mg/L。

3 结论

该研究建立了全自动石墨加热消解-FAAS法测定土壤中铅含量的方法,并且优化了称样量、消解液用量、消解时间、仪器方法等最佳条件。结果表明,用盐酸10 ml、硝酸5 ml、氢氟酸10 ml、高氯酸2 ml能在较短时间内将0.3~0.4 g样品消解完全;当仪器条件为波长283.3 nm,狭缝宽度0.7 nm,助燃气(空气)17 ml/min,燃气(乙炔)3.2 ml/min时,线性回归方程较好,相关系数为0.999 8,加标回收率在98.10%~103.25%之间,相对标准偏差在0.35%~325%之间。该方法具有检出限低、检测周期短,精密度良好等优点。

参考文献

- [1] COOPER R L. Development of short-statured soybean cultivars[J]. Crop science, 1981, 21: 127-131.
- [2] 王士贺,王忠伟. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅、镉含量[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(1): 30-31, 36.
- [3] 魏向利,雷用东,马小宁,等. 微波消解-AAS法测定土壤中铅镉元素的研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(11): 3243-3244, 3247.
- [4] 贺东霞. 不同消解方法对食品样品中Pb、Cd等重金属测定的影响[J]. 河南预防医学杂志, 2010, 21(5): 334-335, 337.
- [5] 中国环境监测总站. 土壤质量铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17140-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [6] 刘静,王利红,王霞,等. 全自动消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中Pb和Cd[J]. 山东科学, 2013, 26(5): 14-17, 28.
- [7] 范新峰,张飞,刘海霞. 重金属检测方法研究进展[J]. 环境与发展, 2014, 26(3): 68-71.

(上接第30页)

- [3] 黎冰,解启来,廖天钟,等. 扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2): 347-353.
- [4] 班睿,李玉美,黄荣茂. 气相色谱法测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯农药残留的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(4): 1410-1411, 1415.
- [5] 马健生,胡璟珂,沈加林. 长江入海口浅层沉积物中典型有机氯农药分布特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 606-610.
- [6] 桂建业,魏福祥,齐继祥,等. 加速溶剂萃取-在线衍生-气相色谱-

质谱法同时分析土壤中有机氯农药和酸性除草剂[J]. 分析化学, 2011, 39(12): 1877-1881.

- [7] 张建平. 超声波溶剂提取-气相色谱法测定烟草及烟草制品中19种有机氯农药残留[J]. 分析科学学报, 2012, 28(3): 377-380.
- [8] 马健生,王鑫,王海娇,等. 气相色谱法测定土壤中21种有机氯农药和4种有机磷农药[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(6): 740-744.
- [9] 李薇,雷雨萍,徐照丽,等. 玉溪烟叶有机氯拟除虫菊酯类杀虫剂农药残留分析[J]. 西南农业学报, 2012, 25(1): 173-178.