

原子吸收法测定土壤中铅的方法

李秀菊, 尤斌*, 加那尔别克·西里甫汗, 吴东峰
(新疆维吾尔自治区生态环境监测总站, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 通过湿法消解土壤样品, 利用石墨炉原子吸收分光光度法(GAAS)和火焰原子吸收分光光度法(FAAS)测定不同土壤样品中铅的含量, 以验证2种方法的有效性并加以对比。实验结果表明: 2种方法均满足土壤中铅含量的测定要求, 测定的标准土样含量均在标准值的不确定度范围内, GAAS方法测定结果更接近保证值。二者的相对标准偏差(RSD)值均低于1.5%, FAAS方法的精密度更高, 且具有快速简单等优势。

关键词: 土壤; 铅; 石墨炉原子吸收分光光度法; 火焰原子吸收分光光度法

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1007-1504(2020)01-0035-03

Comparison of Analytical Methods of Lead Content Determination in Soil

LI Xiu-ju, YOU Bin*, Jianaerbiekexilifuhan, WU Dong-feng(Xinjiang Ecological Environment Monitoring Centre, Urumqi Xinjiang 830011, China)

Abstract: Through wet digestion of soil samples, the graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GAAS) and flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) were used to determine the lead content in different soil samples to verify the effectiveness of the two methods and to compare with these two methods. As show by testing results: both methods meet the requirements for the determination of lead content in soil and all the values were within the limits of uncertainty values, the values measured by GAAS were nearer to the truth values. The relative standard deviation of the measured values (RSD) were less than 1.5%. In aspects of simplicity in operation and rapidity in analysis, FAAS has its superiorities.

Key words: soil; lead; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; flame atomic absorption spectrophotometry

研究优化土壤中铅的测定方法, 对于铅的污染防治、改善土壤环境质量具有非常重要的意义。众多研究^[1-9]表明, 关于土壤中铅含量的测定方法, 都存在不同方面或不同程度的缺陷, 不能得到较高的准确性或重复性。石墨炉原子吸收法和火焰原子吸收法是测定土壤中重金属的常用方法, 为验证2种方法的适用性, 并对比二者的准确性、精密度等, 本工作中使用这2种方法对3种不同铅含量的国家标准土壤及3个土壤实际样品中的铅含量进行测定, 并对测定结果

进行比较, 为土壤中铅含量的测定提供实验依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

ICE3000 原子吸收分光光度计(美国赛默飞世尔); TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(北京普析)、AL204-IC 电子天平(德国赛多利斯); EG20A plus 可调式电热板(Lab Tech)。

铅标准溶液(500 mg/L, 环境保护部标准样

收稿日期: 2019-08-01

作者简介: 李秀菊(1992-), 女, 山东潍坊人, 硕士, 主要从事环境监测分析工作。

品研究所);土壤成分分析标准物质(GSS-12, GSS-14, GSS-16, 地球物理地球化学勘查研究院);硝酸(色谱纯, 德国默克);盐酸(优级纯, 国药集团);高氯酸(优级纯, 北京南尚乐化工厂);氢氟酸(优级纯, 国药集团);磷酸氢二铵(优级纯, 国药集团);Milli-Q 超纯水。

根据元素分析要求,所有器皿均用 30% 的硝酸溶液浸泡 24 h。

1.2 样品分析

1.2.1 样品前处理

准确称取 0.500 0 g 标准土壤样(GSS-12、GSS-14、GSS-16)和实际土样(1#、2#、3#)以及加标土样(0.250 0 g + 0.250 0 g),于 50.0 ml 的聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿样品。在通风橱中,加入 10.0 ml 盐酸,于电热板上加热(90℃ ~ 100℃),样品初步分解,当消解液蒸发剩余约 3.0 ml 时,加入硝酸 20.0 ml,加盖加热回流 5 h,开盖加入 5.0 ml 氢氟酸,开盖,于 120℃ 飞硅 40 min,冷却后加入 2.0 ml 高氯酸于 180℃ 加热至冒白烟,过程中经常摇动坩埚。将坩埚壁上有黑色碳化物的坩埚,加入 1.0 ml 高氯酸,加盖继续加热至碳化物消失。开盖加热赶酸至样品呈现不流动液珠状^[10]。FAAS 方法直接加入 1.0 ml 硝酸溶液,温热溶解可溶性残渣,全量转移至 50.0 ml 容量瓶中,用 1% 的硝酸定容至容量瓶刻度,摇匀,保存至聚乙烯瓶中,待测。GAAS 方法中要加入基体改进剂,取 2.0 ml 的样品溶液于 25.0 ml 的比色管中,加入 3.0 ml 的磷酸氢二铵溶液(5%),用 0.2% 的硝酸溶液定容至刻度,摇匀,待测。

表 2 标准曲线系列点浓度

方法	浓度系列点与测定值							线性回归方程
GAAS	浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0	$y = 0.01053x + 0.0066$
	吸光度	0.001	0.028	0.052	0.094	0.136	0.177	$r = 0.998$
FAAS	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.000	0.100	0.200	0.400	0.800	1.600	$y = 0.1241x + 0.0019$
	吸光度	0.000	0.013	0.029	0.051	0.104	0.199	$r = 0.9996$

2.2 精密度实验

1.2.2 标准曲线的配置

GAAS 方法中利用铅标准溶液(500 mg/L)逐级稀释得到 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铅的标准使用液,自动配置得到曲线点为 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准曲线;

FAAS 方法手动配置得到浓度为 0.0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 mg/L 的铅标准曲线。

1.2.3 仪器分析条件及参数

GAAS 最佳测试参数为:波长:283.3 nm,灯电流:7.0 mA,负高压:450 V,狭缝:0.5 nm,读数方式:峰面积。升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	名称	起始温度/℃	终止温度/℃	时间/s
1	干燥	40	120	30
2	干燥	120	120	30
3	灰化	120	800	15
4	原子化	800	1 800	3
5	清除	1 800	1 800	30

FAAS 最佳测试参数为:波长:283.3 nm,灯电流:4.0 mA,负高压:395 V,狭缝:2.0 nm,燃气流量:1.5 L/min,助燃气流量:1.5 L/min,火焰高度:8.0 mm,读数方式为积分。

2 结果与讨论

2.1 线性回归方程

通过 GAAS 和 FAAS 2 种方法对铅标准溶液测定,得到铅标准曲线的测定值及线性回归方程见表 2。可见,2 种方法的线性关系均满足测试要求,其中 FAAS 的标准曲线的相关系数(r)可达到 0.999 上,GAAS 可达到 0.995 以上。

选用 GAAS 和 FAAS 2 种方法,通过在相同

前处理方式及条件,重复测定标准土壤样品 (GSS - 12、GSS - 14、GSS - 16) 及环境土壤样品 (1#,2#,3#) 各 6 次,由计算公式 1 - 1 得到土壤样品的含量,见表 3。计算得到 GAAS 和 FAAS

两种方法测定标准土壤样品和环境土壤样品中铅的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.7% ~ 1.8%、0.5% ~ 1.2%,均小于 1.5%,二者都具有很好的精密度。

表 3 样品测定结果

方法	样品	测量值/(mg · kg ⁻¹)						平均值/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
GAAS	GSS - 12	19.0	18.9	18.3	18.6	18.2	18.3	18.6	1.8
	GSS - 14	30.7	30.9	30.9	30.6	30.3	30.5	30.7	0.8
	GSS - 16	60.9	60.9	61.0	60.5	60.0	60.1	60.6	0.7
	1#	16.3	16.6	16.5	16.6	16.5	16.4	16.5	0.7
	2#	15.6	15.9	15.8	15.9	15.6	15.8	15.8	0.9
	3#	12.2	12.3	12.3	12.2	12.6	12.5	12.4	1.5
FAAS	GSS - 12	18.7	18.6	18.3	18.4	18.5	18.1	18.4	1.2
	GSS - 14	30.3	30.2	30.6	30.6	30.5	30.5	30.5	0.5
	GSS - 16	59.9	59.6	60.3	60.1	60.1	60.3	60.0	0.6
	1#	16.4	16.3	16.2	16.4	16.4	16.5	16.4	0.6
	2#	15.7	15.8	15.7	15.6	15.6	15.7	15.7	0.5
	3#	12.3	12.3	12.5	12.4	12.5	12.4	12.4	0.7

2.3 准确度实验

值,并扣除水分,得到加标回收率,见表 4,2 种方法的回收率在 95.5% ~ 103.9%。

2.3.1 回收率实验

根据样品本底平均值,标准样品含量平均

表 4 回收率实验结果

方法	样品	样品本底平均值/(mg · kg ⁻¹)	加标测定平均值/(mg · kg ⁻¹)	测定值/(mg · kg ⁻¹)	回收率/%
GAAS	1#加标	16.5	9.300 0	17.3	98.5
	2#加标	15.8	9.300 0	16.8	97.8
	3#加标	12.4	9.300 0	14.8	95.5
FAAS	1#加标	16.4	9.200 0	17.3	99.3
	2#加标	15.7	9.200 0	16.9	99.1
	3#加标	12.4	9.200 0	16.0	103.9

2.3.2 标准样品的测定

为比较 2 种方法测定铅的准确度,我们测定了 3 种标准土壤样品的含量,比较测定值与保证值的相对误差。从表 5 可以看出,GAAS 和 FAAS 2 种方法的测定值均在标准土壤的认定值不确定范围内,与保证值计算的相对误差均低于 3.5%,说明 2 种方法在测定铅含量方面的准确度均足够可靠。从相对误差数值来看 2 种方法测定含量均为负偏差。其中,GAAS 方法的相对误差更小,准确度相对更高。

表 5 不同测定方法的准确度

方法	样品	6 次平均值/ (mg · kg ⁻¹)	标准值/ (mg · kg ⁻¹)	相对误差/ %
GAAS	GSS - 12	18.6	19 ± 2	2.1
	GSS - 14	30.7	31 ± 1	1.0
	GSS - 16	60.6	61 ± 2	0.2
FAAS	GSS - 12	18.4	19 ± 2	3.2
	GSS - 14	30.5	31 ± 1	1.6
	GSS - 16	60.0	61 ± 2	0.7

(下转第 48 页)

quatic life ambient water quality criteria nonylphenol[S].

[8] Ma M, Rao K, Wang Z. Occurrence of estrogenic effects in sewage and industrial wastewaters in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2007, 147: 331 — 336.

[9] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R, Guwy A. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters [J]. Water Research, 2009, 43: 363 — 380.

[10] Zhao J, Ying G, Wang L, et al. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-neg-

ative chemical ionization – mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407: 962 — 974.

[11] Hohenblum P, Gans O, Moche W, et al. Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria [J]. Science of the Total Environment, 2004, 333: 185 — 193.

[12] Sun Q, Deng S, Huang J, et al. Contributors to estrogenic activity in wastewater from a large wastewater treatment plant in Beijing, China [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2008, 25: 20 — 26.

(上接第 37 页)

3 结论

1) 通过对 3 种土壤标准物质(GSS-12, GSS-14, GSS-16)及 3 种环境土壤样品(1#, 2#, 3#)测定结果进行分析,表明 GAAS 与 FAAS 均适用于土壤样品中铅含量的测定,精密度和准确度都满足国家标准的要求。

2) 比较二者来看,GAAS 的优势在于其更高的灵敏度,较低的检出限(ppb 级别)原子化效率高,更适合测定低含量样品,缺点是通常需要稀释数倍,背景干扰大,测试所需时间更长;FAAS 的优势在于背景干扰小,测样耗时短,维护简单,更适合测试基体复杂的土壤样品,缺点在于检出限较高(ppm 级别),对个别低含量土壤样品不适用。

参考文献:

[1] 李琪光,杨秋明,刘香.关于土壤中铅测定方法改进的分析[J].科技展望,2016,26(2):70.

[2] 方亚敏,朱圆圆,茅建人.国标测定土壤中铅测定方法改进的探讨[J].广东微量元素科学,2012,19(2):55 — 59.

[3] 杨启霞,韩吉衡,杜旭昌.土壤中铅、镉测定的试验预处理方法的改进[J].理化检验-化学分册,2007,43(12):1024 — 1026.

[4] 白茹.火焰原子吸收法测定土壤中的铅和铜[J].分析实验室,2010,29(5):213 — 214.

[5] 徐学笛.火焰原子吸收法测定土壤中的铜铅[J].当代化工,2008,37(3):333 — 335.

[6] 胡存杰.氢化物发生-原子吸收光谱法测定土壤中铅[J].冶金分析,2013,33(9):61 — 64.

[7] 李其林,李传义,张冬梅,等.火焰原子吸收法和原子荧光法比较测定土壤中铅[J].农业环境与发展,2003,20(5):40 — 41.

[8] 宋国辉,宋彦辉,范晓华.土壤中铅的测定方法研究[J].中国卫生工程学,2013,12(2):160 — 161.

[9] 张黎黎.王水回流消解法测定土壤中的铅[J].中国西部科技,2010,9(14):29.

[10] GB/T 17141-1997,土壤质量铅、镉的测定[S].

* 通讯作者:尤斌,男,工程师,本科,主要从事环境监测分析和水环境监测评价工作。