

氢化物发生-原子荧光光谱法对土壤铅的测定研究

王 俊^{1,2}, 陈 欣¹, 史 奕¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:应用双道无色散原子荧光光谱仪, 采用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 体系消解土壤样品, 研究了光电管负高压、灯电流、载气和屏蔽气流量、硼氢化钾和铁氰化钾浓度对土壤铅测定结果的影响。在选定实验条件下, 铅的线性范围为 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为 1.25%, 加标回收率为 93.8% ~ 105.6%。测定表明该方法简便、快捷, 测定结果准确可靠。

关键词:氢化物发生-原子荧光法; 铅; 土壤

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2010)增刊-0219-03

Determination of Trace Lead in Soils by Hydride Generation - Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Jun^{1,2}, CHEN Xin¹, SHI Yi¹

(1. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A double-channel and dispersionless atomic fluorescence spectroscopy has been developed for determination of trace lead in soils after digestion using $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ system. The effect of the experimental conditions and instrumental operating parameters (e. g. negative voltage, current of lamp, KBH_4 concentration and $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ concentration, et al.) on the determination of Pb is investigated. Under the optimum conditions, the linear range of determination is $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the detection limit is $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The instrumental relative standard deviation is 1.25% and the recovery is about 93.8% ~ 105.6%. This method is simple and rapid. The testing results are accurate and reliable.

Keywords: Hydride generation - Atomic fluorescence spectrometry; lead; soil

铅是一种具有蓄积性并对人体有害的元素, 对人体中枢和周围神经系统、血液及造血系统和肾脏等都有严重危害, 随着工业的发展, 铅污染更加严重。总铅是土壤环境监测的重要项目, 在我国国家标准中, 铅检测的标准分析方法为原子吸收光谱法^[1]。原子荧光光谱法近些年发展迅速, 已广泛应用于水、食品和化妆品等行业对铅的测定, 但还少见用于检测土壤

中铅的报道。

本实验利用氢化物-原子荧光光谱法的原理, 对土壤铅进行检测。在发生铅的氢化反应的众多氧化剂体系中, 铁氰化钾体系引起铅烷产生效率高而备受重视, 但由于铁氰化钾在测定铅的酸性环境中不稳定, 放置一段时间后会生成蓝色沉淀, 影响铅烷的发生效率^[2], 本实验采用改进后的方法, 即将铁氰化钾加入到硼氢化钾碱性体系中, 与铅的酸性溶液进行反应, 铁氰化钾的稳定性提高, 铅烷的发生效果也很好。本实验还对原子荧光法测定铅的工作参数和基本反应条件进行了系统研究, 归纳出一套切实可行的测定土壤中铅的方法体系。

收稿日期: 2009-09-09

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAD89B03)

作者简介: 王 俊(1982—), 博士研究生, 主要研究土壤重金属污染。

E-mail: mikewangjun@163.com

通讯联系人: 陈 欣 E-mail: chenxin@iae.ac.cn

1 实验材料与仪器

1.1 主要仪器

SK-2002型双道无色散原子荧光光谱仪(西安索坤技术开发有限公司);铅空心阴极灯(北京曙光电子光源仪器有限公司);KJ-B II型无油空压机(天津市利迈豪工贸有限公司)。

1.2 主要试剂及样品

铅标准储备液:单元素国家标准溶液,浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

硝酸,高氯酸均为优级纯。硼氢化钾溶液($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) - 铁氰化钾($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) - 氢氧化钾($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.3 仪器工作条件

SK-2002型双道无色散原子荧光光谱仪,最佳运行条件为:光电管负高压为300 V,灯电流为75 mA,积分时间为15 s,延迟时间为6 s,载气流量为 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,辅气流量为 $800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 测定方法

1.4.1 标准曲线的绘制

标准曲线:制备系列浓度为0.0、25.0、50.0、75.0、100.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铅标准溶液,2%的硝酸介质。

1.4.2 样品处理

准确称取(0.2000 ± 0.0020) g土样于聚四氟乙烯坩埚中,加入几滴水润湿后,加6 mL硝酸($1.42 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)和2 mL高氯酸($1.67 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。先低温消煮约1 h,接着提高消煮温度,至坩埚内的溶液连续出现小气泡逸出,蒸至坩埚内融物呈糊状时取下,用2%的硝酸定容至100 mL容量瓶中。

2 结果与讨论

2.1 仪器最佳工作条件的选择

2.1.1 负高压对测定铅的影响

使用铅标准操作液在负高压为250~350 V之间测定荧光值。由图1可知,随着负高压的增大,荧光强度显著升高($P < 0.01$),但信号和噪声同时增加,因此当灵敏度满足要求时,应尽可能采用较低的负高压,这样也有助于延长光电倍增管的使用寿命。故本实验选择负高压为300 V。

2.1.2 灯电流对测定铅的影响

使用铅标准操作液在灯电流50~100 mA之间测定荧光值。由图2可知,灯电流显著影响荧光值的测定($P < 0.01$),考虑到阴极灯的使用寿命^[3],本实验选择灯电流为75 mA。

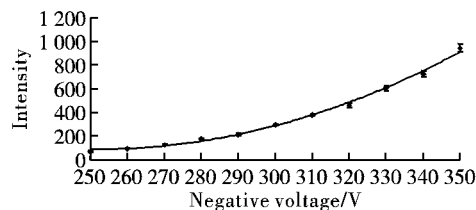


图1 光电管负高压对测定的影响

Figure 1 Effect of negative voltage on fluorescence signal of Pb

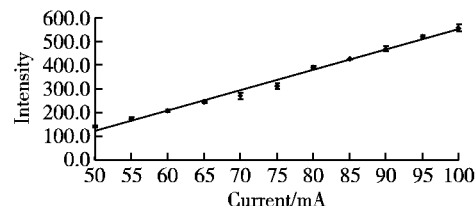


图2 光电管灯电流对测定的影响

Figure 2 Effect of lamp current on fluorescence signal of Pb

2.1.3 载气流量对测定铅的影响

在载气流量为400~1200 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间测定荧光强度,当载气流量为600 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,荧光强度达到最大值(表1),故本实验选择载气流量为600 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表1 载气流量对铅的影响

Table 1 Effect of carrier gas flux on fluorescence signal of Pb

载气流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	400	600	800	1 000	1 200
荧光强度(IF)	323	430	420	376	347

2.1.4 屏蔽气流量对测定铅的影响

在屏蔽气流量为400~1200 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间测定荧光强度,当屏蔽气流量为800 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,荧光强度趋于稳定(表2),故本实验选择屏蔽气流量为800 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表2 屏蔽气流量对铅的影响

Table 2 Effect of shield gas flux on fluorescence signal of Pb

屏蔽气流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	400	600	800	1 000	1 200
荧光强度(IF)	262	318	417	462	497

2.2 硼氢化钾(KBH_4)溶液浓度的影响

硼氢化钾可以将铅还原为气态,由载气带到原子化器进行原子化。 KBH_4 对铅的测定影响较大,结果见图3。本实验选择 KBH_4 浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,此时反应模块中反应剧烈,有大量气泡产生,荧光值较大且稳定。

2.3 铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)溶液浓度的影响

铁氰化钾对铅有氧化和螯合作用^[4-5],使铅被还原成铅烷,同时又可以抑制 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子的干扰^[6]。由于铁氰化钾溶液的不稳定性,将其加入待测液中,放置时间稍长就会有

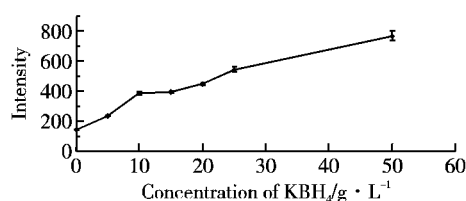


图3 硼氢化钾浓度对测定的影响

Figure 3 Effect of KBH_4 concentration on fluorescence signal of Pb 蓝色沉淀生成, 不仅会污染容器, 还会使燃烧发生效率降低。因此, 本实验将铁氰化钾加入硼氢化钾溶液中, 然后与铅的酸性溶液进行氢化反应, 获得较好效果。由图4可知, 当 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度在 10 和 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光值最大, 本实验选择 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

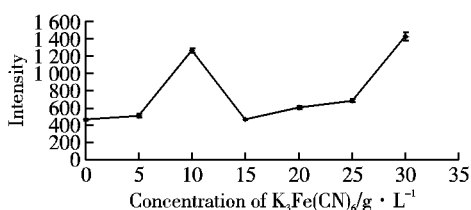


图4 铁氰化钾浓度对测定的影响

Figure 4 Effect of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ concentration on fluorescence signal of Pb

2.4 线性范围与检出限

实验表明, 铅在 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的线性关系良好, 其标准曲线相关系数在 0.999 3 以上, 若要得到更宽的线性范围, 须适当减小负高压和灯电流以获得合适的荧光强度值。连续 11 次测定空白溶液和标准溶液, 以 3 倍空白的标准差除以标准曲线斜率, 得出检出限为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 精密度和准确度

对地球物理化学勘查研究所提供的土壤标样 (GSS-3) 进行精密度和准确度试验, 5 次测定平均值如表 3 所示, 在标示值范围内。

表3 精密度和准确度试验结果

Table 3 Determination results of standard samples with the method of AFS

标准物质	标示值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	RSD/%
GSS-3	26 ± 3	26.32 ± 0.33	1.25

2.6 加标回收实验

本方法的加标回收实验结果如表 4 所示, 回收率为 93.8% ~ 105.6%, 令人满意。

3 结论

将铁氰化钾直接加入硼氢化钾碱性溶液中, 用氢

表4 加标回收实验结果

Table 4 Results of recovery test of soil samples

试样	原始值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	测定总量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				回收率/%
			1	2	3	平均值	
土样 1	35.36	10	44.88	44.06	45.27	44.74	93.8
土样 2	38.71	10	49.01	48.47	48.89	48.79	100.8
土样 3	44.08	10	54.14	54.02	53.79	53.98	99.0
土样 4	21.27	10	32.11	31.39	32.00	31.83	105.6
土样 5	28.65	10	39.27	38.77	38.56	38.87	102.2

化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中铅, 不仅灵敏度高, 而且成本低, 操作简便易行, 因此可作为土壤中铅的测定方法。

参考文献:

- [1] 陈秀娟, 洪涛, 沈方祥. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的铅[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 1098-1011.
CHEN Xiu-juan, HONG Tao, SHEN Feng-xiang. Determination of trace lead in soils by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005, 22(5): 1098-1011.
- [2] 刘铭, 刘凤枝, 蔡彦明. 土壤中总汞铅的氢化物发生-原子荧光法的研究[J]. 农业环境与发展, 2004, 6: 42-44.
Liu Ming, Liu Fengzhi, Cai Yanming. Studies on the determination of Hg, As and Pb in soils by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Agricultural Environment and Development, 2004, 6: 42-44.
- [3] 张锦茂, 陈浩, 张勤. 用氢化物原子荧光光谱法中特种空心阴极灯的某些性能的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(4): 89-96.
ZHANG Jin-mao, CHEN Hao, ZHANG Qin. Studies on some features of special hollowcathode lamps hydride generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1994, 14(4): 89-96.
- [4] 石杰, 龚雪云, 朱永琴. 氢化物发生-原子荧光法测定中药(党参, 黄芪, 巴戟天)中的铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11): 1451-1453.
SHI Jie, GONG Xue-yun, ZHU Yong-qin. Determination of trace Lead in the traditional chinese medicine using hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(11): 1451-1453.
- [5] Zhenli Zhu, Jixin Liu, Sichun Zhang, et al. Determination of Se, Pb and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63: 431-436.
- [6] 时岚, 叶国英. 流动注射-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中铅[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(3): 26-27.
SHI Lan, YE Guo-ying. To detect lead in soil by flow injection-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2006, 18(3): 26-27.