

文章编号: 0254-5357(2013)01-0053-05

微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定茶园土壤中的铅

凤海元, 时晓露, 黄 勤

(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 样品用王水微波消解浸提, 氢化物发生-原子荧光光谱法测定茶园土壤中痕量铅的含量。对样品浸取方法、实验条件、增感剂和共存元素进行了条件实验。结果表明, 王水微波消解浸取, 铅浸出量最大, 减少了试剂用量和环境污染; 铁氰化钾-盐酸羟胺体系有显著的增感作用, 铁氰化钾在配制溶液时用米糠除去试剂中可能存在的铅, 降低了空白; 钴、锌、砷、镉等共存离子不干扰铅的测定, 通过加入邻菲罗啉-硫氰酸钠消除铁和铜的干扰, 提高了铅的回收率。方法检出限为 $0.65 \mu\text{g/L}$, 精密度 ($\text{RSD}, n=10$) 为 1.89% , 回收率在 $86.8\% \sim 110.4\%$ 之间。用土壤标准物质验证, 测定值与标准值相符, 方法快速准确, 适合于大批量样品的分析检测。

关键词: 茶园土壤; 铅; 微波消解; 氢化物发生-原子荧光光谱法

中图分类号: O614.433; O657.31

文献标识码: B

茶园土壤中铅含量是茶叶铅的一个主要来源^[1], 人体摄取的铅主要贮存在骨骼内, 部分取代磷酸钙中的钙, 不易排出, 中毒较深时引起神经系统损害, 严重时会引起铅毒性脑病。测定铅的分析方法有电化学法^[2]、氢化物发生-原子吸收光谱法^[3-4]、火焰原子吸收光谱法^[5-6]、石墨炉原子吸收光谱法^[7-8]等, 操作繁琐, 灵敏度低, 有基体干扰, 分析周期长。氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)是发展较快的一种痕量分析技术, 具有检测限更低、基体干扰更少、灵敏度更高等优点, 已广泛应用于各类样品中铅的测定^[9-11]。采用 HG-AFS 测定痕量铅时普遍使用铁氰化钾作为增感剂^[12-13], 但只用铁氰化钾时, 检测精密度较差, 对检出限有一定的影响^[14], 而且市售铁氰化钾试剂中含有一定量的铅, 使空白值极高而不能准确测定^[15]。

对土壤样品进行分解, 传统的方法有敞开体系的水王消解法和混合酸完全消解法, 试剂用量大, 耗时长, 污染严重, 在温度控制不当或在赶酸过程中易造成铅的流失而使测定结果偏低^[16]。本文在前人工作基础上^[17-19], 用王水微波消解、常规王水消解和四酸消解三种消解方法处理样品, 从中选择能够提高铅浸出量的消解方法; 对比分析了铁氰化钾、铁氰化钾-草酸体系、铁氰化钾-盐酸羟胺体系三种

增感剂的实验效果, 试验用米糠除去铁氰化钾试剂中的铅降低空白; 探讨了茶园土壤中主要干扰元素的干扰情况, 采用邻菲罗啉和硫氰酸钠作为混合干扰抑制剂消除铁和铜的干扰, 建立了微波消解 HG-AFS 测定茶园土壤中铅的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-2202 原子荧光分光光度计(北京海光仪器公司), 铅高强度空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。工作条件: 光电倍增管负高压 280 V, 灯电流 65 mA, 原子化器高度 8 mm, 原子化温度 200°C , 载气流量 0.40 L/min , 屏蔽气流量 1 L/min , 空白判别值为 5, 读数方式峰面积, 延迟时间 1 s。

WP700 型 Galanz 微波炉。

1.2 标准溶液和主要试剂

铅标准溶液: $1000 \mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心), 使用时逐级稀释成 10.00 mg/L 和 1.00 mg/L 标准工作溶液。

铁氰化钾溶液(100 g/L): 称取 10 g 铁氰化钾溶解, 加 2 g 米糠, 搅拌 30 min, 过滤于 100 mL 容量瓶中。

盐酸羟胺溶液(100 g/L): 称取 10 g 盐酸羟胺、

收稿日期: 2012-04-06; 接受日期: 2012-06-20

作者简介: 凤海元, 助理工程师, 主要从事地质实验测试和环境分析化学工作。E-mail: fenghaiyuan100@163.com。

1 g 邻菲罗啉、2 g 硫氰酸钠,溶于 100 mL 水中。

硼氢化钾溶液(20 g/L):称取 2.5 g 氢氧化钾于 500 mL 烧杯中,水溶,再加 10 g 硼氢化钾,稀释至刻度。现用现配。

载流:4% 的盐酸。

米糠:用水洗涤数次,过滤,自然风干,研磨,过 0.154 mm 孔径筛,备用。

所有试剂均为分析纯以上,用去离子水配制。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

样品来源于四川某风景区茶园,在实验室内自然风干,剔除植物残体和石块,用玛瑙研钵磨细,过 0.154 mm 孔径筛,混匀,室温下干燥贮存。

1.3.2 样品处理

王水微波消解法:准确称取 0.2000 g 样品于聚四氟乙烯双层消解罐中,加入 8 mL 王水摇匀,拧紧瓶盖,置于微波炉内,梯度升温消解样品(2 min 低火,10 min 中高火),用 0.45 μm 滤膜过滤于 50 mL 容量瓶内,2% 的硝酸定容。

常规王水消解法:准确称取 0.2000 g 样品于锥形玻璃瓶中,加入 15 mL 王水摇匀,盖上表面皿,置于电热板上,于 115℃ 加热 6 h,待土壤消解呈白色后冷却,过滤于 50 mL 容量瓶内,2% 的硝酸定容。

四酸消解法:准确称取 0.2000 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 5 mL 盐酸-硝酸-高氯酸混合酸(体积比 1.5:1.5:1),再加入 5 mL 氢氟酸,在 150℃ 电热板上加热,1 h 后升温至 250℃,1 h 后再

升温至 350℃,待白烟冒尽,趁热加 50% 的稀王水 3 mL 提取,过滤于 50 mL 容量瓶内,2% 的硝酸定容。

分别取消解后的溶液 5 mL 于 25 mL 容量瓶中,加 2 mL 铁氰化钾溶液、1 mL 盐酸羟胺溶液,2% 的硝酸定容,放置半小时,待测。同时做两份空白溶液。

1.3.3 标准曲线绘制

分别移取 1.00 mg/L 铅标准工作溶液 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 2 mL 铁氰化钾溶液、1 mL 盐酸羟胺溶液,2% 的硝酸定容,配制成 0.00、10.00、20.00、40.00、60.00、80.00、100.00 μg/L 的铅标准系列溶液。

2 结果与讨论

2.1 消解体系的选择

选择土壤标准物质 GBW 07401 和 GBW 07402,分别采用王水微波消解(方法 1)、常规王水消解(方法 2)、四酸消解(方法 3)三种消解体系进行消解实验,HF-AFS 测定试液中 Pb 的含量。三种消解体系比对结果(表 1)表明,常规王水消解的测定值明显低于标准值,回收率也较差,原因是王水不能将土壤矿物晶格(主要是含硅化合物)中的 Pb 完全释放出来。王水微波消解和四酸消解都能够提高土壤中 Pb 的溶出量;但四酸消解是在敞开体系中进行,造成了 Pb 的部分损失,且消消耗时约 4 h;而王水微波消解 Pb 的溶出量最大,消解只需 15 min,极大地提高了工作效率。因此,实验选择王水微波消解浸提茶园土壤中的 Pb,方法快速准确。

表 1 不同消解体系对铅测定的影响

Table 1 Analytical results of Pb with different digestion conditions

标准物质 编号	标准值 $w(\text{Pb})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定值 $w(\text{Pb})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			加标量 $w(\text{Pb})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			回收率/%		
		方法 1	方法 2	方法 3	方法 1	方法 2	方法 3	方法 1	方法 2	方法 3
GBW 07401	98 ± 6	96	80	93	50	50	50	95.2	80.1	93.1
GBW 07402	20 ± 3	20	15	18	15	15	15	93.1	78.1	89.8

2.2 硼氢化钾溶液的浓度

硼氢化钾浓度过低,还原能力差,反应速度慢,灵敏度低;浓度过高,产生过量的 H₂会稀释 Pb 的氢化物(铅烷),灵敏度下降,而且导致原子化器火焰不稳定,产生较大噪声。保持其他测定条件不变,分别采用不同浓度的硼氢化钾测定一定浓度的铅标准溶液,当硼氢化钾浓度在 15 ~ 20 g/L 时,荧光强度最高,趋于相对稳定。本文选择硼氢化钾浓度为 20 g/L,加入 5 g/L 氢氧化钾溶液提高稳定性。

2.3 载流盐酸的浓度

盐酸浓度过低,铅烷生成不完全,灵敏度低;盐酸浓度过高,废液中酸度较大,也会影响灵敏度。实验表明盐酸的浓度在 3% ~ 5% 时荧光强度基本稳定,灵敏度最高。本文选择 4% 的盐酸作为载流。

2.4 增感剂的选择及用量

对比了铁氰化钾、铁氰化钾-草酸体系、铁氰化钾-盐酸羟胺三种增感剂体系对标准溶液中 Pb 测定的影响,结果表明:仅用铁氰化钾作为增感剂,灵

敏度低,影响方法检测限,原因是铁氰化钾不是强氧化剂,铅烷的转化率较低,荧光信号较低;铁氰化钾-草酸体系空白值高,试验又测定了草酸溶液,荧光强度较高,由此可推测市售草酸受到了 Pb 污染,另外,草酸具有抑制铅烷发生效率的作用^[20];铁氰化钾-盐酸羟胺体系空白值低,精密度好,灵敏度高。本文选择铁氰化钾-盐酸羟胺体系作为铅烷发生增感剂。

在 100 μg/L 铅标准溶液中,随着铁氰化钾溶液用量的增加,铅的荧光强度先上升,再达到平衡,之后下降;用量为 1.75 ~ 2.5 mL 时,荧光强度最大(见图 1)。盐酸羟胺溶液用量为 0.75 ~ 1.25 mL 时,荧光强度最大(见图 2)。实验选择铁氰化钾溶液用量为 2 mL,盐酸羟胺溶液用量为 1 mL。

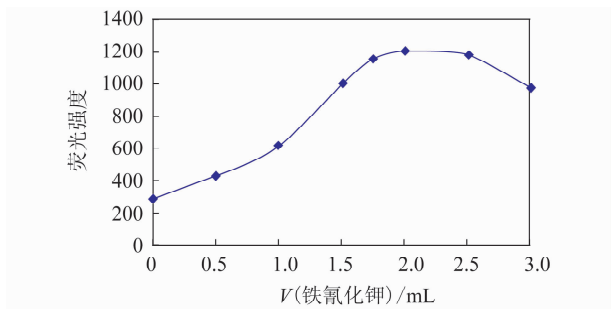


图 1 铁氰化钾对铅荧光强度的影响
Fig. 1 Effect of potassium ferricyanide on fluorescence intensities of Pb

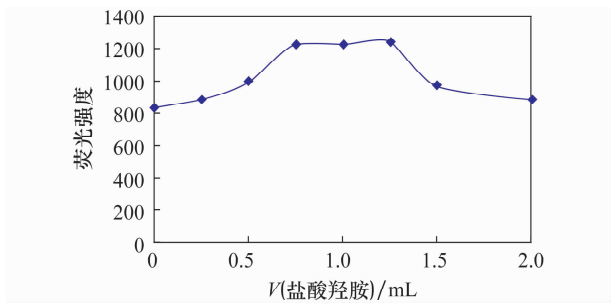


图 2 盐酸羟胺对铅荧光强度的影响
Fig. 2 Effect of hydroxylamine hydrochloride on fluorescence intensities of Pb

2.5 铁氰化钾处理方式的选择

实验中选择两份铁氰化钾溶液,一份未经过任何处理,一份用米糠吸附处理,测定相应的标准空白溶液。结果表明:铁氰化钾用米糠吸附处理后,标准空白的荧光强度降低了 30%。另外用米糠对

10 μg/L 铅标准溶液进行吸附处理,测定值为 4.85 μg/L, Pb 的去除率为 51.5%。可见米糠可以去除铁氰化钾中的 Pb,降低空白值。

2.6 共存离子的干扰及消除

茶园土壤中可能存在的 Fe、Co、Cu、Zn、As、Cd 等元素,对 Pb 的测定产生干扰。本文对 10 μg/L 铅标准溶液进行测定,试验各干扰元素的干扰情况(见表 2)。Fe、Cu 干扰较为严重,且为负干扰。在盐酸羟胺溶液中加入少量的邻菲罗啉和硫氰酸钠,有效地消除了 Fe、Cu 的干扰,极大地提高了 Pb 的回收率,且不抑制溶液中 Pb 的荧光信号;不加抑制剂时,10 mg/L 的 Co、Zn、As 和 Cd 等共存离子不干扰 Pb 的测定,回收率在 88.3% ~ 93.1% 之间。茶园土壤中上述共存元素在样品消解处理后的溶液中含量的均可小于 10 mg/L,不干扰 Pb 的测定。

表 2 共存元素的影响及消除
Table 2 The influence and elimination of interference elements

共存元素	共存量 $\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$	铅的回收率/%	
		无抑制剂	有抑制剂
Fe	50	80.2	101.5
Co	10	93.1	89.5
Cu	10	75.3	95.1
Zn	10	90.1	92.1
As	10	90.5	93.5
Cd	10	88.3	89.5

2.7 方法检出限和精密度

按实验方法平行测定空白溶液 10 次,其 3 倍的标准偏差除以曲线的斜率为检出限(3s/k),结果为 0.65 μg/L,样品最低检测浓度为 0.81 mg/kg。同时对 60 μg/L 铅标准溶液连续测定 10 次,方法的精密度(RSD)为 1.89%。

3 实际样品分析

按实验方法对 5 件茶园土壤样品进行分析,同时进行加标回收试验,结果见表 3,回收率为 86.8% ~ 110.4%。实际样品中测定的 Pb 含量均小于 250 mg/kg,符合国家二级土壤标准^[21],说明此四川某风景区的茶园土壤未受到 Pb 的污染。

4 结语

采用王水微波消解方法浸出茶园土壤中的铅,提高了铅的溶出量,减少了试剂用量和环境污染。铁氰化钾-盐酸羟胺体系提高了铅烷的生成率,米

表 3 实际样品分析结果

Table 3 Analytical results of Pb in real samples

样品编号	$w(\text{Pb})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			回收率/%
	试样铅含量	铅标准加入量	测得总铅量	
T091001	100.1	50	143.5	86.8
T091002	80.2	50	128.9	97.4
T091003	50.9	50	96.0	90.2
T091004	60.2	50	113.1	105.8
T091005	35.3	50	90.5	110.4

糠可以降低空白值,邻菲罗啉和硫氰酸钠消除了铁和铜的干扰。在这些实验条件下,建立了微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱测定土壤中铅的方法,具有灵敏度高、检出限低、精密度高、快速准确等优势,适合于大批量样品的检测,提高了工作效率。

5 参考文献

[1] 陈宗懋,吴洵. 关于茶叶中的铅含量问题 [J]. 中国茶叶,2000,22(5): 3-5.

[2] 徐金瑞,庄秀润. 邻氨基苯甲酸电化学修饰电极及其铅的测定[J]. 环境科学,1991,12(1): 59-62.

[3] 区红,何华焜. 氢化物发生/原子吸收分光光度法测定食盐中铅 [J]. 分析试验室,2002,21(4): 96-98.

[4] 梁宇宁,黄智,何星存,陈孟林. 氢化物原子吸收法测定高纯度碳酸钙中铅 [J]. 分析试验室,2007,26(Z1): 21-22.

[5] GB/T 17140—1997, 土壤质量铅、镉的测定; KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法[S].

[6] 欧阳玉祝,吴道宏,舒庆敏,李勇,陈功锡. 火焰原子吸收分光光度法测定路边青中重金属含量[J]. 分析科学学报,2011,27(4): 516-518.

[7] GB/T 17140—1997, 土壤质量铅、镉的测定; 石墨炉原子吸收分光光度法[S].

[8] 张卫锋,洪振涛,邓香连,刘颖琪. 微波消解、石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的铅[J]. 光谱实验室,2005,22(6): 1204-1206.

[9] 李达,杭义萍,吴彩云. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定出口芳香油中痕量铅[J]. 分析科学

学报,2009,25(6): 738-740.

[10] 杨敬金,张加玲. 浊点萃取-氢化物发生-原子荧光光谱法测定水样中痕量铅[J]. 理化检验: 化学分册,2011,47(3): 275-277.

[11] 蒋倩,韩勇,华建峰,钱薇,陆国兴. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定大米与圆白菜中痕量铅[J]. 光谱实验室,2012,29(2): 658-662.

[12] 高舸,陶锐. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(4): 509-512.

[13] 彭俊,杨淞,朱光辉,杨蕾,叶红利. 氢化物-原子荧光光谱法检测生活饮用水中的痕量铅[J]. 光谱实验室,2011,28(3): 1388-1392.

[14] 高舸,陶锐. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究(I) 铁氰化钾试剂的影响[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(3): 282-284.

[15] 李锋格,全晓盾,李世雨,王成. 氢化物原子荧光法测定食品中痕量铅[J]. 理化检验: 化学分册,2006,42(4): 260-264.

[16] 李海峰,王庆仁,朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法比较的研究[J]. 环境化学,2006,25(1): 108-109.

[17] 胡珊珊,钱秀芳. 微波消解技术在土壤重金属元素测定中的应用[J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版,2010,33(4): 363-366.

[18] Sin S N, Chua W, Lo W, Ng L M. Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong [J]. *Environmental Geochemistry in the Tropics and Subtropics*,2001,26(5-6): 297-301.

[19] Wong K K, Lee C K, Low K S, Haron M J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk [J]. *Process Biochemistry*,2003,39(4): 437-445.

[20] Castillo J R, Mir J M, Val J. Study of interference in the determination of lead by hydride generation-direct flame atomic absorption spectrometry when oxidizing agents employed to increase the sensitivity [J]. *Analyst*,1985,110(10): 1219-1221.

[21] GB 15618—1995, 土壤环境质量标准[S].

Determination of Lead in Tea Garden Soil by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with Microwave Digestion

FENG Hai-yuan, SHI Xiao-lu, HUANG Qin

(Anhui Geological Research Laboratory, Hefei 230001, China)

Abstract: The microwave digestion system with aqua regia was developed for the determination of trace lead in tea garden soil using Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS). The leaching methods, experimental conditions, booster and coexisting element were optimized. The largest amount of lead was leached out by microwave digestion with aqua regia, which has the advantages of less usage of reagent and less environmental pollution. An appropriate amount of potassium ferricyanide and hydroxylamine hydrochloride improved the hydride generation efficiency of Pb. The lead blank was reduced significantly when Potassium ferricyanide solution was treated with rice husk to remove Pb in the reagent. It was found that Co, Zn, As, and Cd did not interfere with the determination of lead. The addition of 1,10-phenanthroline monohydrate and sodium hydrosulfide could effectively eliminate the interferences from Fe and Cu, which improved the recovery rate of lead. The limit of detection was $0.65 \mu\text{g/L}$ and the precision was 1.89% ($n=10$) with recoveries of 86.8% – 110.4% for Pb. The reliability of the method has been tested by determination of Pb in the Soils Standard Reference Materials and the results are in agreement with the certified values. The method has been applied to the determination of Pb in tea garden soil with satisfactory results. It was also particularly suitable for large batches of samples.

Key words: tea garden soil; lead; microwave digestion; Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

《岩矿测试》被美国《地质学参考及预览数据库》收录

根据中国科学技术期刊编辑学会国际检索系统咨询部确认,2012 年度《岩矿测试》被美国《地质学参考及预览数据库》(GRP, GeoRef Preview Database)收录。《地质学参考及预览数据库》是由美国地质学会出版的大型数据库,是地学领域里最具权威的国际数据库。特别指出的是,截至 2012 年 11 月 30 日,我刊在美国《科学引文索引(扩展版)》(SCIE)施引文献数 532 篇,总被引频次 1065 次,比较突出。

被国际检索是衡量学术期刊水平和出版质量的主要标准。我刊先后已被美国《化学文摘》、《剑桥科学文摘》、《乌利希期刊指南》、《地质学参考及预览数据库》,俄罗斯《文摘杂志》,英国《皇家化学学会系列文摘》的《分析文摘》和《质谱学通报-增补》,波兰《哥白尼索引》等 8 种国际重要检索系统收录,更加方便了国外读者阅读,提升了学术声誉和影响力。

今后我刊仍将积极遵循国际标准和惯例,进一步强化中英文摘要的质量,推动我刊与优秀国际期刊接轨,增长在文献领域的学术地位。