

铅的氢化物—原子荧光测定方法研究 及土壤中痕量铅的测定

王 琰, 付学起, 刘凤枝, 杜道灯, 战新华

(农业部环境监测总站, 天津 300191)

摘要: 在大量实验研究的基础上, 探索了用氢化物——原子荧光法测定土壤中痕量铅的方法体系, 并对理想实验条件的选择、共存元素的干扰及样品分析结果进行了探讨。

关键词: 铅; 原子荧光; 氢化物发生法

中图分类号: O657. 31, X502 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2002)03 -

Atomic Fluorescent Determination of Trace Lead in Soil as Its Hydride

WANG Zeng, FU Xue-qi, LIU Feng-zhi, DU Dao-deng, ZHAN Xin-hua

(Agro - Environment Monitoring Center, Tianjin 300191)

Abstract: An atomic fluorescent determination of trace lead in soil using its hydride has been developed in the present study. The development of the method included optimization of operation conditions, removal of co - existence of elements, and comparison of analytical results.

Keywords: lead; atomic fluorescence; creation of hydride

用氢化物发生——原子吸收光谱法测定铅, 因其较高的灵敏度和选择性已经被广泛应用于冶金、地质、环保、生化等领域。而采用原子荧光光谱法的试验研究近年来才逐渐开展, 有关报道也相对较少。

与原子吸收光谱法相比, 采用原子荧光光谱法测定铅主要有以下两点优势: (1) 灵敏度较原子吸收法高。随着原子荧光光谱研究的不断开展, 仪器设备的不断完善, 所能测定元素的灵敏度也在不断提高。以本实验为例, 在我们所选定的实验条件下, 测定铅的检出限达到 $0.159 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而氢化物发生——原子吸收光谱法测定铅, 一般检出限在 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右; (2) 原子荧光光谱仪结构简单, 价格较原子吸收光谱仪便宜许多, 在环境样品、食品、化妆品等需要检测 As、Hg、Pb、Cd 等有毒有害元素含量的领域中, 可以发挥很大的作用。

与氢化物——原子吸收法相同的是, 由于铅的氢化物生成困难且极不稳定, 土壤中共存元素的干扰较难消除, 因此选择合适的氧化剂体系及有效的掩蔽剂, 是测定所面临的主要问题。此外, 选择合适的土壤

消解方法, 也是影响测定结果的关键因素。

在发生铅的氢化反应的众多氧化剂体系中, 铁氰化钾体系因其铅烷发生效率高而倍受重视, 但由于铁氰化钾在测定 Pb 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。本实验中采用了改进后的方法, 即将铁氰化钾加入到硼氢化钾的碱性体系中, 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。本实验还对消除共存元素干扰的掩蔽剂体系进行了研究, 探索了适宜的土壤前处理方法, 并对原子荧光法测定铅的基本反应条件和工作参数进行了系统的研究, 拟定了一套切实可行的测定土壤中痕量铅的方法体系。

1 仪器与主要试剂

AF—610A 原子荧光光谱仪; 铅双电极空心阴极灯; 铅标准储备液 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 1.5% 硼氢化钾 (0.1% NaOH) 溶液, 含 0.8% 铁氰化钾, 现用现配; 50% HCl 溶液, 5% 硫氰酸钠, 10% 草酸。

2 实验方法

2.1 工作曲线

取铅标准溶液($0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)0.00、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,用少量水稀释,加入 1.5 mL 盐酸(50%)、2 mL 草酸(10%)、2 mL 邻菲罗啉(1%)、2 mL 硫氰酸钠(10%),用去离子水稀释到刻度摇匀。

2.2 样品分析

称取 0.3 g 左右的土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿。加入 8 mL 王水(3:1)盖上盖,放置过夜。第 2 d 置于电热板消化,因王水易喷溅出来,消化时温度不宜过高,一般 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右即可,为使消化完全,应盖上盖消化。在王水消化到较少量时,取下坩埚,稍凉后加入 2 mL 氢氟酸,盖上盖继续消化。在酸已消耗至近干时,加入高氯酸 3 mL,开盖高温消解,待白烟量减少,坩埚内残余酸已近干,混合物呈现粘稠滚动状态时,消化即基本完全。取下坩埚,用水将样品转移至 25 mL 容量瓶中,定容,此溶液可放置于冰箱中保存。测定时,根据所选定的标准曲线之若干标样的浓度情况,适量稀释一定的倍数后测量。测量时所加入的酸和各种掩蔽剂的量与标准曲线的方法相同。

2.3 工作条件

实验过程中的主要工作参数见表 1。

表 1 主要工作参数列举

Table 1 List of operative working parameters

PMT 电压	270V	载气流量	$800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
HCL 主阴极电流	90mA	进样体积	1.0mL
分析信号	峰面积	采样泵速	$100\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$
读数时间	17.0 s	采样时间	8 s
延时时间	1.0 s	停泵时间	4 s
		注入泵速	$100\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$
原子化器高度	7 mm	注入时间	22 s
原子化器温度	室温	停泵时间	5 s

3 结果与讨论

3.1 最佳实验条件的选择

3.1.1 氧化剂的选择及加入方法

以前的研究表明,一些常用的氧化剂如 $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 体系,加入适宜的酸介质,均能将铅的灵敏度提高到 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级。其中,灵敏度最高的是 $\text{HCl} - \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 及 $\text{HCl} - \text{亚硝基 R 盐}$ 两个体系。

由于亚硝基 R 盐溶解度较小,且试剂较贵,因此,现在的研究多选用 $\text{HCl} - \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 体系,其灵敏度高,配置简单,是一个理想的氧化剂体系。但由于在

酸性介质中,铁氰化钾中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 易与 Cl^- 等阴离子生成普鲁士兰色络合物,因此,将铁氰化钾直接加入标准溶液和样品溶液中,放置一段时间后会产蓝色沉淀,影响铅烷的发生效率。本实验的结果表明,直接加入铁氰化钾的标液,在放置 1.5 h 后,溶液颜色由黄色开始逐渐加深,显现黄绿色,2 h 之后,完全转变为绿色溶液。在主阴极电流 60 mA,辅助阴极电流 40 mA(加入辅助阴极电流以增大灵敏度)的条件下,测得不同时间间隔的信号变化如图 1 所示。

图 1 加入铁氰化钾不同时间间隔的信号值比较

Figure 1 Comparison of signals from addition of potassium ferricyanide with time intervals

实验结果表明,铁氰化钾加入后约 0.5 h 测得的荧光信号值最强,间隔的时间对低浓度 Pb 标液的影响要大些。

为了消除这种不利影响,我们将铁氰化钾直接加入硼氢化钾碱性溶液中,铁氰化钾在碱性溶液中较稳定,在试验延续的时间内不会发生变化。但相同浓度的 Pb 标准溶液,直接加入铁氰化钾溶液的信号值要比加入硼氢化钾中大 40% 左右,这种灵敏度的差异对低浓度 Pb 溶液的测量会有影响。

3.1.2 体系酸度的选择

锡与铅的氢化物发生与 pH 的关系较大。在实际经常使用的各种酸中,只有氢氟酸在较低的浓度下产生干扰,因此应在测定前尽量挥发除去,而盐酸、硝酸和硫酸只有在较高的浓度时才抑制信号。我们对不同酸度的盐酸和硝酸介质中的铅进行了试验,结果如图 2 所示。盐酸和硝酸介质中,均在 1%—3% 浓度范围内有最大的灵敏度,故在实际测量中,我们选用的是 1.5% 的盐酸浓度。

3.1.3 土壤前处理方法的选择

土壤的前处理方法主要包括干法消解和湿法消解。目前应用最多的是湿法消解,包括酸分解法和碱熔法。因为 Pb 包藏在土壤矿物晶格中,较难溶出,因此我们在实验中采取的是土壤试样的全分解方法,即

图 2 不同酸的酸化曲线

Figure 2 Acidification curve with different acids

加入氢氟酸,彻底破坏矿物晶格,使土壤中的待测元素全部进入试样溶液中。氢氟酸是唯一能分解 SiO_2 和硅酸盐的酸类,其它如 $\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HClO}_4$ 等体系都不能达到这种目的。

比较消解后残余酸对测定结果的影响来看, HNO_3 、 H_2SO_4 和 HClO_4 只要浓度不太高 (<3%),对测定结果都不会产生太大影响,但氢氟酸在较低浓度下会干扰测定结果。因此,应尽量将残余氢氟酸挥发掉,并且最好采用将样品稀释后再测试的办法,以排除残留酸的干扰。

3.1.4 工作参数的选择

(1) 载气流量

载气将产生的氢化物带入加热石英管中,它的流量加大,对氢化物稀释作用也就相应增大,使生成的荧光信号值减弱,谱线则因载气流速增大,波动减少而变得平滑。一般而言,在可以达到测量所要求的灵敏度的前提下,适当改变载气流量并无太大影响,但是由于原子荧光光谱法灵敏度很高,这种变化引起的低浓度和高浓度的溶液的信号值改变往往并不完全合乎比例,这就引起了标准曲线线性的微小变化。在对不同流量的载气的测量效果做了实验后,我们发现,综合来看, $800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右的载气流量测量效果最为理想。

(2) 灯电流

我们对不同浓度的铅标准溶液,在改变灯电流强度的条件下进行了测试(图 3)。结果表明,在灯电流小于 90 mA 时, Pb 的荧光信号值随灯电流的增大而增大;灯电流大于 90 mA 后,荧光信号值略有下降。这对低浓度的 Pb 标液测试影响较大。

3.2 共存元素的干扰及消除

在选定的工作条件下,大部分碱金属、碱土金属、稀有元素不干扰铅的测定,部分过渡金属及能生成氢

图 3 灯电流对不同浓度铅标液的影响

Figure 3 Effects of electric currents of lamp on lead standard solutions at various concentrations

化物的金属对铅有不同程度的干扰。其中,以铜、铁的干扰最为严重。为了消除干扰,我们试验了多种铜铁的掩蔽剂,其中,以草酸-硫氰酸钠-邻菲罗啉(或苯)的掩蔽效果最好,对铅测定的抑制作用也较小。我们以 0.4% 草酸-0.02% 邻菲罗啉-0.2% 硫氰酸钠为掩蔽剂,并比较了加与不加掩蔽剂条件下信号值的大小(参见表 2)。

表 2 掩蔽剂对主要共存元素影响的消除

Table 2 Removal of co-existence elements using testudo reagents

共存元素	共存量($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%	
		无掩蔽剂	有掩蔽剂
Fe	100	—	99.5%
Cu	10	—	92.3%
Co	30	—	101.2%
Ni	50	—	103.5%
As	10	—	100.0%
Sb	10	—	103.0%
Bi	10	—	96.0%
Cd	3	—	94.0%
Ge	5	—	93.1%
Se	3	—	99.2%

3.3 检出限和精密度

本实验测定了 11 次样品空白,其标准偏差值与标准曲线斜率的比值的 3 倍为检出限的结果,测得检出限为 $0.159 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。精密度结果如表 3 所示。

表 3 土壤样品测定结果($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 Contents of elements determined by the present method

土壤样品	标准值	测定平均值	测定次数	RSD/%
ESS-1	23.6 ± 1.2	22.5	11	9.6
ESS-2	23.6 ± 2	22.1	11	7.4
ESS-3	33.3 ± 1.3	32.1	11	8.5
ESS-4	22.6 ± 1.7	20.9	11	8.1