

艾士卡-离子色谱法测定植物叶片中含硫量

孙海涛,张颖

(泰州市环境监测中心站,江苏 泰州 225300)

摘要:建立了艾士卡-离子色谱测定植物中含硫量的方法,该法利用植物样品与艾士卡试剂的混合灼烧,将植物中的硫转化为硫酸盐进行测定,再根据硫酸根的含量计算植物中含硫量。经验证,该方法检出限为0.01%,精密密度为2.3%~3.9%,回收率为91.7%~104.3%,适用于植物中含硫量的测定。

关键词:植物;艾士卡-离子色谱法;硫酸根;含硫量

中图分类号:X657.7⁺⁵

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)04-0035-02

Derermination of Sulfur Content in Plant Leaves by Eschka-Ion Chromatography

SUN Hai-tao, ZHANG Ying

(Taizhou Environmental Monitoring Center Station, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: An Eschka-ion chromatography method for the detection of sulfur content in plants was establish. The sulfur in plants was converted to sulfate radical by burning a mixture of plant samples and Eschka mixture and then the sulfur content in plants was calculated according to the content of sulfate radical. The results showed that the detection limit was 0.01%, the precision was 2.3%~3.9%, the recovery rate was 91.7%~104.3%. The method were suitable for the detection of sulfur content in plants.

Key words: Plant; Eschka-ion chromatography; Sulfate radical; Sulfur content

近年来,随着工业化、城市化进程的推进和经济的快速发展导致大气中二氧化硫(SO₂)污染日益严重,SO₂已成为大气污染的主要气态污染物之一^[1-2]。而植物在一定程度上能抵抗SO₂的影响,且对其有显著的吸收能力,感应污染的敏感性也明显高于人和动物^[3]。研究显示,大气中SO₂主要通过叶片气孔进入植物体内,且绝大部分都积累在叶片中,在一定浓度范围内,大气中SO₂浓度越高,植物吸收的SO₂就越多,叶片中含硫量也越高^[4-7]。

因此,通过测定植物叶片中含硫量可以反映植物受SO₂污染的程度,并对区域大气环境受SO₂污染状况进行评价。

目前测定植物中含硫量的方法有硫酸钡比浊法、库伦滴定法、燃烧法等。库伦滴定法具有分析成本低、自动化程度高、操作简便、分析快速等优点,但电解池易污染,需要经常清洗,电解液需要经常更换,仪器稳定性差^[8];硫酸钡比浊法是传统经典方法,但所需试剂较多,消解过程烦琐、耗时长,测定结果易受人因素为影响,对试验人员的要求高,不利于大批量样品的分析^[9-10];燃烧法中应用较好的是氧瓶燃烧-离子色谱法,该法比较简便,

分析周期短,具有较好的重复性和回收率^[11]。利用艾士卡-离子色谱法测定植物中含硫量还未见报道。

现尝试建立测定植物中含硫量的艾士卡-离子色谱法,为植物中含硫量的测定提供一个简单、快速、准确的测定方法。

1 实验部分

1.1 方法原理

将植物样品与艾士卡试剂混合灼烧,植物中的硫转化为硫酸盐,硫酸盐随碱性淋洗液进入阴离子色谱柱,以硫酸根(SO₄²⁻)形式分离出来,用电导检测器检测,根据硫酸根质量计算植物中含硫量。

1.2 主要仪器和试剂

881型离子色谱仪(Metrohm公司,瑞士),配881 Compact IC pro1型电导检测器和A7-250型色谱柱;BF51794C-1型马弗炉(Thermo公司,美国);30 mL瓷坩埚;0.45 μm醋酸纤维微孔滤膜,

收稿日期:2017-02-14;修订日期:2017-03-17

作者简介:孙海涛(1985—),女,工程师,硕士,主要从事生物监测工作。

10 mL 注射器。

艾士卡试剂: 轻质氧化镁(分析纯)与无水碳酸钠(分析纯)以质量比 2:1 混匀, 并研磨至粒度 < 0.2 mm, 保存在密闭容器中; 对氨基苯磺酸溶液: 称取 1.500 0 g 无水对氨基苯磺酸(分析纯)溶于烧杯中, 定容至 100 mL, 所得溶液含硫质量浓度为 2.77 g/L; 硫酸根标准贮备液 500 mg/L。

1.3 样品准备

1.3.1 样品的采集和制备

于 08:00—10:00 采集新鲜的植物嫩叶(雪松叶片)装入干净的布袋中, 叶片用自来水淋洗, 去除上面的灰尘杂物, 然后用去离子水冲洗 3 次, 阴凉处自然沥干后, 置于烘箱中 65 °C 烘干水分(约 12~24 h)。烘干的植物样用粉碎机粉碎, 过 60 目筛后, 放在密封容器中, 置于阴凉处保存。

1.3.2 样品的前处理

称取烘干的植物样品 1.000 0 g, 艾士卡试剂 2.00 g, 置于 30 mL 瓷坩埚内混匀后, 再覆盖 1.00 g 艾士卡试剂; 将瓷坩埚放入马弗炉, 在 1~2 h 内由室温逐渐加热至 800~850 °C, 并保持 1 h, 断电后自然降温至 200 °C 以下, 取出坩埚, 冷却至室温; 将坩埚中的灼烧物全部转移至 150 mL 烧杯中, 加入 50 mL 刚煮沸的蒸馏水, 热水冲洗坩埚 3 次的液体一并转入烧杯, 充分搅拌后用中速定性滤纸过滤, 过滤液冷却至室温后定容至 250 mL, 过 0.45 μm 醋酸纤维微孔滤头后进样分析。同时做过程空白。

1.3.3 仪器分析条件

淋洗液为 Na₂CO₃ (3.6 mmol/L); 淋洗液流速为 0.7 mL/min; 进样量为 20 μL。

1.4 硫含量的计算

根据以下公式计算植物中的硫含量:

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times F \times 0.3337}{m} \times 10^{-3} \times 100$$

式中: ω —植物中的含硫量, %; ρ —校准曲线查得试样中硫酸根的质量浓度, mg/L; ρ_0 —校准曲线查得空白试样中硫酸根的质量浓度, mg/L; m —植物样品的质量, g; V —定容体积, L; F —稀释倍数; 0.3337—由硫酸根换算成硫的系数。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围和检出限

硫酸根的离子色谱图见图 1。配置硫酸根质

量浓度为 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 和 40.0 mg/L 的标准溶液系列, 从低浓度到高浓度依次进样, 以硫酸根质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线, 得标准回归方程为 $y = 0.1232x - 0.0239$, 相关系数 $r = 0.9999$, 即在硫酸根质量浓度 2.5~40.0 mg/L 范围内方法具有良好的线性。

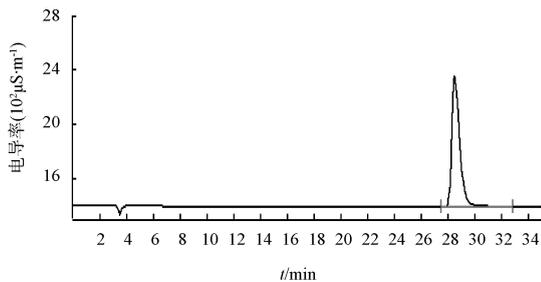


图 1 硫酸根离子色谱图

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010) 重复 7 次空白试验, 计算其标准偏差(S), 根据 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限, 以 4 倍检出限作为测定下限。其中 $t_{(6, 0.99)} = 3.143$, 得检出限为 0.01%, 测定下限为 0.04%。

2.2 方法的精密度

选取 3 个实际样品(雪松叶片), 按照样品分析步骤, 测定其含硫量, 每个样品平行测定 6 次, 结果显示方法的相对标准偏差为 2.3%~3.9% (表 1), 满足分析测定要求。

表 1 精密度测定结果

样品	含硫量测定值/%						平均值 /%	RSD /%
	1	2	3	4	5	6		
1#	0.32	0.32	0.32	0.33	0.31	0.31	0.32	2.3
2#	0.23	0.23	0.24	0.23	0.24	0.23	0.23	2.3
3#	0.13	0.14	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	3.9

2.3 方法的回收率

称取某植物样品 1.000 0 g 于瓷坩埚内, 加入 2.00 g 艾士卡试剂混匀, 将 1 mL 对氨基苯磺酸溶液均匀地滴到艾士卡试剂上, 再用 1.00 g 艾士卡试剂覆盖, 按照样品分析过程进行分析, 重复该样品分析过程 6 次, 测定其回收率, 结果见表 2。由表 2 可知, 方法的回收率为 91.7%~104.3%, 满足分析测定要求。

(下转第 48 页)

间带沉积物环境要优于除福建海坛海峡外的其他几个潮间带,但也存在着轻度的有机质污染。

【参考文献】

[1] 王海博,蔡文倩,林岩璇,等. 环渤海潮间带秋季大型底栖动物生态学研究[J]. 环境科学研究, 2011, 24(12): 1339-1345.

[2] 董贯仓,李秀启,刘峰,等. 黄河三角洲潮间带底栖动物群落结构分析及环境质量评价[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 370-374.

[3] 韩庆喜,袁泽铁,陈丙见,等. 烟台潮间带大型底栖动物群落组成和结构研究[J]. 海洋科学, 2014, 38(9): 59-68.

[4] 张虎,汤晓鸿,郭仲仁,等. 江苏中南部潮间带大型底栖动物时空分布特征[J]. 海洋渔业, 2014, 36(3): 208-215.

[5] 陈强,郭行磐,周轩,等. 长江口及其邻近水域滩涂底栖动物多样性的研究[J]. 大连海洋大学学报, 2016, 31(1): 103-108.

[6] 吕小梅,方少华,张跃平,等. 福建海坛海峡潮间带大型底栖动物群落结构及次级生产力[J]. 动物学报, 2008, 54(3): 428-435.

[7] 姜晟. 滨海湿地环境评价方法研究[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(5): 52-56.

[8] 高爱根,杨俊毅,曾江宁,等. 海州湾潮间带大型底栖动物的分布特征[J]. 海洋学研究, 2009, 27(1): 22-29.

[9] 季相星,姜毅,李军,等. 连云港市泥砂质潮间带大型底栖动物群落调查[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 41-44.

[10] 国家质量监督局. 海洋调查规范 第6部分: GB/T 12763.6—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 41-44.

[11] 国家质量监督局. 海洋监测规范 第7部分: GB 17378.7—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 12-22.

[12] PINKAS L, OLIPHANT M S, IVERSON I L K. Food habits of albacore, bluefin tuna, and bonito in california waters [J]. California Department of Fish and Game Fish Bulletin, 1971 (152): 1-105.

[13] SHANNON C E, WEAVER W. The mathematical theory of communication [J]. Urbana: University of Illinois Press, 1949.

[14] MARGALEF R. Temporal succession and spatial heterogeneity in phytoplankton. In: Buzzati ~ Traverso A A. ed. Perspectives in marine biology [J]. University of California, press, 1958: 323-349.

[15] PIELOU E C. Ecological diversity [M]. New York: John Wiley, 1975: 16-51.

[16] 蔡立哲,马丽,高阳,等. 海洋底栖动物多样性指数污染程度评价标准的分析[J]. 厦门大学学报, 2002, 41(5): 641-646.

[17] 陈志宁,张红高,周岚,等. 漏湖大型底栖动物群落分布和氮磷因子的相关分析[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(1): 41-44.

(上接第36页)

表2 回收率测定结果

样品	样品中硫质量测定值/mg		加标量/mg	回收率/%
	加标前	加标后		
1	2.33	4.91	2.77	93.1
2	2.35	5.00	2.77	95.7
3	2.42	4.98	2.77	92.4
4	2.32	5.21	2.77	104.3
5	2.49	5.03	2.77	91.7
6	2.31	5.01	2.77	97.5

3 结语

利用植物样品与艾士卡试剂混合灼烧,将植物中的硫转化成硫酸盐,用离子色谱法测定硫酸根,再根据硫酸根的含量换算获得植物的含硫量。经验证,这种检测植物中含硫量方法的检出限、精密度、回收率各项指标均能满足测定要求,并能快速准确地实现植物中含硫量的测定,适用于大批量植物样品的分析。

【参考文献】

[1] 袁良,王成林,刘华强,等. 长江三角洲地区低层大气污染

物 O₃、NO_x、SO₂ 的数值模拟[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(1): 34-37.

[2] 吴福全,薛媛媛,郁蕾,等. 苏州市十年酸雨变化趋势分析研究[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(4): 40-42.

[3] 刘清丽. 植物对 SO₂ 的伤害反应及生化抗性研究[D]. 太原:山西农业大学, 2003.

[4] 蒋高明. 植物硫含量法监测大气污染数量模型[J]. 中国环境科学, 1995, 15(3): 208-214.

[5] 刘艳菊,丁辉. 植物对大气污染的反应与城市绿化[J]. 植物学通报, 2001, 18(5): 577-586.

[6] 潘洁,谢尉法. 比浊法间接测定植物中的含硫量[J]. 环境科学动态, 2002, 3(3): 35-36.

[7] 郁梦德. 植物叶片中含硫量测定方法的改进[J]. 植物生理学通讯, 1983(3): 49-58.

[8] 韩艳芳. 库伦滴定法影响测定煤中全硫的探讨[J]. 煤质技术, 2009(5): 28-32.

[9] 周慧. 关于用硫酸钡比浊法测定叶片中硫化物的探讨[J]. 生物技术世界, 2013(4): 12-14.

[10] 杨璐,依丽米努尔,朱苗苗,等. 植物叶片中硫含量测定方法研究[J]. 应用化工, 2015, 44(3): 575-579.

[11] 连军,刘志轩,文丽青,等. 氧瓶燃烧-离子色谱法测定植物叶片中的硫[J]. 河北林果研究, 2003, 18: 282-284.