

污染土壤中铅的测定方法比对

陈素兰^{1,2}, 王霞^{1,2}, 陈波^{1,2}

(1. 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏 南京 210036; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:采用原子吸收光谱法(AAS法)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES法)和X-荧光光谱法(XRF法)分别测定污染土壤中的铅,并对检出限、精密度、准确度等指标进行了比对。结果表明,3种方法均能满足质量控制的要求,测定结果之间无显著性差异;3种方法中ICP-OES法和XRF法可同时测定多元素,但XRF法更快速简便。

关键词:铅;土壤;原子吸收光谱法;电感耦合等离子体发射光谱法;X-荧光光谱法

中图分类号:X833;O657.3

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)05-0033-03

Comparison of Methods for Determination of Lead in Polluted Soil

CHEN Su-lan, WANG Xia, CHEN Bo

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) and X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) were used for determining lead in polluted soil. As compared to the detection limit, precision and accuracy. The results showed that, the three methods could meet the requirement of quality control, there was no significant difference among the determination results. Compared with the method of AAS, ICP-OES and XRF, ICP-OES and XRF method can simultaneously determine multiple elements, but XRF is more rapid and simple.

Key words: Pb; Soil; Atomic Absorption Spectrometry; Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometry; X-Ray Fluorescence Spectrometry

铅常被用于蓄电池、电线电缆、铅管铅板、颜料涂料、汽油添加剂、采矿和冶炼等行业中,由此产生的废水排入水体、大气、土壤中会造成污染。《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)等土壤标准中铅被列为常规监测项目。铅的测定方法主要有石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS法)^[1-3]、KI-MIBK萃取火焰原子吸收分光光度法(KI-MIBK-FAAS法)^[4]、X-荧光光谱法(XRF法)^[5]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES法)^[6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS法)^[7]等。GFAAS法、KI-MIBK-FAAS法、ICP-OES法和ICP-MS法均须将固体样品消解转化成溶液试样,火焰法还须萃取处理,操作较繁琐,测定铅含量高的污染土壤须多次稀释,大大影响了结果准确度。ICP-OES法和ICP-MS法由于较宽的测定范围,可简化稀释操作等步骤。而XRF法在测定

土壤时显示了较好的优势,样品无须湿法消解,压片后可直接上机测定,大大节约了分析时间。现采用原子吸收光谱法(AAS法)[包括火焰原子吸收光谱法(FAAS法)和石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS法)]、ICP-OES法和XRF法测定污染土壤中铅,通过检出限、精密度、准确度等试验比对,分析3种方法的显著性差异。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

Varian 55B 原子吸收光谱仪(美国瓦里安公司); IRIS ADVANTAGE DUO 电感耦合等离子体发射光谱

收稿日期:2018-07-03; 修订日期:2018-07-19

基金项目:2007年度国家环境保护标准制修订项目(1056)

作者简介:陈素兰(1965—),女,研究员级高级工程师,本科,从事环境监测与管理工作。

仪(美国热电公司);S4 Pioneer 顺序式 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克 AXS 公司)。铅标准贮备液(1 000 mg/L),购于国家钢铁材料测试中心;硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)、盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)、氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)、高氯酸($\rho = 1.68 \text{ g/mL}$),均为超纯,购于苏州晶瑞化学股份有限公司。

1.2 试验方法

土壤样品为某污染场地样品,按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)进行样品采集和保存,样品研磨后,过 200 目筛^[8]。火焰原子吸收光谱法(FAAS 法)和 ICP-OES 法分析样品经硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸体系消解,XRF 法分析用样品用硼酸包边压片。按仪器操作说明调节仪器最佳测定条件和参数,测定样品。

2 结果与讨论

2.1 3 种方法检出限比对

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术

导则》(HJ 168—2010)附录 A,按照样品分析的全部步骤对空白样品进行 7 次平行测定,计算 FAAS 法和 ICP-OES 法的检出限,XRF 法一般取 3 倍背景的标准偏差为最低检出限(表 1)。由表 1 可见,FAAS 法、ICP-OES 法及 XRF 法的检出限分别为 0.02,0.04 及 1.7 mg/kg,能够满足污染土壤中铅测定的技术要求。

2.2 3 种方法精密度比对

测定了 3 个不同质量比的实际样品,分别用四酸体系消解 6 份样品,用 FAAS 法和 ICP-OES 法测定,另取样品进行压片处理,用 XRF 法进行测定(表 2)。由表 2 可见,3 种方法测定值的相对标准偏差(RSD)均 < 10%,在质量控制的要求允许误差范围内。

3 种方法中,不同质量比的样品测定值的重现性以 XRF 法为最佳;高质量比样品测定值的重现性 ICP-OES 法优于 FAAS 法。

表 1 3 种方法检出限比对

方法	测定结果							平均值	相对偏差	检出限
	1	2	3	4	5	6	7			
FAAS 法	0.026	0.035	0.028	0.024	0.034	0.022	0.041	0.03	0.006	0.02
ICP-OES 法	0.047 4	0.064 5	0.072 0	0.057 1	0.063 1	0.049 9	0.073 8	0.061	0.010	0.04
XRF 法										1.7

表 2 3 种方法精密度比对

样品	方法	测定结果/(mg · kg ⁻¹)						平均值/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
1	FAAS 法	148	157	166	170	154	155	158	4.1
	ICP-OES 法	150	154	162	164	152	161	157	5.8
	XRF 法	169	156	172	176	154	150	163	2.5
2	FAAS 法	579	568	562	567	573	546	566	1.4
	ICP-OES 法	550	553	541	554	553	546	550	0.73
	XRF 法	564	552	547	550	553	546	552	0.79
3	FAAS 法	5 848	5 887	5 859	5 838	5 851	5 826	5 852	0.24
	ICP-OES 法	5 797	5 781	5 773	5 799	5 785	5 788	5 787	0.13
	XRF 法	5 750	5 757	5 761	5 759	5 740	5 749	5 753	0.11

2.3 3 种方法准确度比对

采用 3 种分析方法测定了有证参考物质,对照有证参考值,其相对误差见表 3。由结果可知,采用 GFAAS 法分析低质量比的样品为佳,ICP-OES 法适用于高质量比样品的分析,而 XRF 法对于高、低质量比样品的分析均适用。

2.4 实际样品分析

分析了多个实际样品,结果见表 4。由表 4 可见,3 种方法的相对偏差为 -11.9% ~ 4.2%,满足

土壤环境质量监测规范中的质控要求。

表 3 3 种方法准确度比对

有证参考物质及有证参考值/(mg · kg ⁻¹)	方法	测定结果/(mg · kg ⁻¹)	相对误差/%
ESS-1 (23.6 ± 1.2)	GFAAS 法	22.7	-3.8
	ICP-OES 法	20.9	-11.4
	XRF 法	22.0	-6.8
GSS-9 (25 ± 3)	GFAAS 法	25.6	2.4
	ICP-OES 法	23.9	-4.4

续表

有证参考物质及有证参考值/(mg·kg ⁻¹)	方法	测定结果/(mg·kg ⁻¹)	相对误差/%
GSD-12 (285 ± 11)	XRF法	24.1	-3.6
	FAAS法	292	2.5
	ICP-OES法	281	-1.4
	XRF法	283	-0.7

表4 3种方法实际样品分析结果

样品	测定结果/(mg·kg ⁻¹)			ICP-OES法与AAS法比较的相对偏差/%	ICP-OES法与XRF法比较的相对偏差/%
	AAS法	ICP-OES法	XRF法		
1	90.6	89.2	101	-1.6	-11.9
2	122	125	131	2.2	-4.9
3	566	550	552	-2.8	-0.4
4	158	157	163	-0.6	-3.7
5	141	144	150	1.9	-3.7
6	5852	5787	5753	-1.1	0.6
7	47.7	47.9	49.7	0.4	-3.7
8	37.0	36.8	38.5	-0.5	-4.5
9	45.2	46.7	51.3	3.3	-9.4
10	96.0	98.6	104	2.7	-4.9
11	68.8	69.2	77.0	0.6	-10.7
12	243	238	259	-2.2	-8.6
13	278	249	243	-11.1	2.4
14	63.5	66.2	67.3	4.2	-1.6
15	44.0	43.1	46.2	-2.2	-6.9

3 结语

采用AAS法、ICP-OES法和XRF法测定污染土壤中铅,3种方法检出限、精密度、准确度均满

足规范要求。3种方法中,不同质量比的样品测定值的重现性以XRF法为最佳;高质量比样品测定值的重现性ICP-OES法优于AAS法。GFAAS法和XRF法分析低质量比的样品为佳,采用ICP-OES法和XRF法适用于高质量比样品的分析。3种方法中ICP-OES法和XRF法可同时测定多元素,但XRF法更快速简便。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:GB/T 17141—1997[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [2] 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):160-161,163.
- [3] 曹恩伟,王宾,王敏,等. 再生铅企业土壤-地下水中重金属污染迁移特征[J]. 环境监控与预警,2016,8(5):54-58.
- [4] 国家环境保护局. 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK萃取火焰原子吸收分光光度法:GB/T 17140—1997[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [5] 环境保护部. 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法:HJ 780—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [6] 环境保护部. 土壤和沉积物 22种无机元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体发射光谱法(征求意见稿)[Z]. 2018.
- [7] 江治,陈素兰. 电感耦合等离子体质谱法分析土壤及沉积物中的32个微量元素[J]. 地质学刊,2010,34(4):415-418.
- [8] 陈素兰,陈波,章勇. X-荧光光谱法在土壤调查中的应用[J]. 中国环境监测,2007,23(1):19-21,22.

栏目编辑 周立平

(上接第32页)

- [2] JENNIFER J W, MICHAEL E, ROBERT E M, et al. Hypospadias and maternal exposure to atrazine via drinking water in the National Birth Defects Prevention study[J]. Environmental Health, 2016,15(1):76.
- [3] 孟顺龙,胡庚东,瞿建宏,等. 阿特拉津在水环境中的残留及其毒理效应研究进展[J]. 环境污染与防治,2009,31(6):64-68,83.
- [4] 叶新强,鲁岩,张恒. 除草剂阿特拉津的使用与危害[J]. 环境科学与管理,2006,31(8):95-97.
- [5] 乐洋. 气相色谱法测定水中六种有机磷农药和阿特拉津[J]. 净水技术,2013,32(1):52-54,78.
- [6] 卜伟,陈军. 水中除草剂阿特拉津的测定[J]. 安全与环境工程,2007,14(3):22-24.
- [7] 王春燕,袁悦,王倩,等. 分散液相微萃取联合气相色谱质谱

检测水中11种有机磷农药和阿特拉津方法的建立[J]. 四川大学学报(医学版),2017,48(5):763-767.

- [8] 王艳丽,周阳. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中痕量有机磷和阿特拉津农药[J]. 中国环境监测,2013,29(1):112-115.
- [9] 冯媛,杨丽丽,周静博,等. 液液萃取-高效液相色谱法同时测定水中甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术,2013,25(5):38-40.
- [10] 贺小敏,葛洪波,李爱民,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(4):46-48.
- [11] 王乔,李鱼,徐自力. 高效液相色谱法测定水体中的阿特拉津[J]. 生态环境,2006,15(6):1160-1164.