

文章编号: 0254-5357(2013)05-0775-05

浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态钴

杨琳, 李雪蕾, 王相舒, 王晓燕, 王文涛, 韩华云*
(郑州大学化学与分子工程学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 重金属的毒性和迁移性不仅取决于总量,而且取决于特殊的化学形态,其中有效态容易被植物吸收,对人体的危害更严重,因此准确测定土壤中的重金属有效态含量非常重要。但土壤中有有效态金属的含量通常很低,而且干扰组分多,直接进行仪器分析测定比较困难。本文以0.1 mol/L 盐酸为浸提剂,甲基红为螯合剂,Triton X-114为表面活性剂,建立了一种浊点萃取-火焰原子吸收光谱测定土壤中有有效态钴的新方法,提高了测定的选择性和灵敏度。在最佳实验条件下,钴的线性范围为0.10~2.00 $\mu\text{g/mL}$,方法检出限为0.03 $\mu\text{g/mL}$,方法回收率为94.0%~104.0%,应用于分析0.5 $\mu\text{g/mL}$ 钴标准溶液,9次平行测定的相对标准偏差为3.3%。通过测定发现不同地区土壤中有有效态钴占钴总量的比例差别很大,土壤中重金属有效态含量更能直观地传递出重金属在土壤中的迁移能力、存在状态以及危害程度等信息。

关键词: 土壤;有效态钴;浊点萃取;火焰原子吸收光谱法

中图分类号: S151.93; O614.812; O657.31 **文献标识码:** B

重金属元素在土壤中的总量不能直接用来评估环境效应^[1-2],土壤中重金属离子的毒性和迁移性不仅取决于总量,而且取决于特殊的化学形态^[3]。重金属在土壤中只有少部分以水溶态和离子交换态存在,这部分在土壤中具有较大的活性,容易被植物吸收^[3-4],通常被称为有效态。有效态金属对人体的危害严重,因此准确测定土壤中的有效态金属具有很重要的意义^[5]。

对土壤中有有效态重金属的提取方法已有很多研究^[6],使用的浸提剂主要有三类:弱(稀)酸类、络合剂类和中性盐类。我国环境保护行业标准规定DTPA、0.1 mol/L 盐酸和水作为土壤中有有效态金属的提取剂^[7]。文献[8]报道0.1 mol/L 盐酸提取效果比DTPA好,原因可能是各类提取剂本身的pH有较大差异,DTPA放置一段时间后pH值有变小的趋势,而0.1 mol/L 盐酸的pH值没有变化,比较稳定;另外,其浸提机制也不同,DTPA对土壤中重金属的浸提机制可能主要是缓冲条件下的络合作用和阳离子交换作用,但是阳离子的浓度较低,交换作用较弱,而盐酸主要是 H^+ 的交换作用^[9]。不论应用

哪一类提取剂获得的土壤中有有效态金属的含量通常很低,而且浸出液中浸出的共存干扰组分多,直接进行仪器分析测定很困难。因此,分离和富集技术用于测定土壤中痕量有效态金属是非常必要的。已有文献报道的分离富集方法主要有:共沉淀法、液-液萃取法、离子交换色谱法、吸附法、液膜萃取法及固相萃取法等^[10-12]。浊点萃取法(cloud point extraction,简称CPE)是近年来出现的一种新兴的环保型液-液萃取技术。它是以表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础,通过改变实验参数而引发相分离,将亲水性物质与疏水性物质分离^[13]。与传统的液-液萃取技术相比,它最主要的优点在于不使用有毒有害的有机溶剂,适应绿色分析技术的发展需要^[14]。

钴是人体和动植物所必需的微量元素之一,但人体中钴含量过高或过低都会对健康造成危害,对土壤中有有效态钴的研究十分必要。本文采用0.1 mol/L 盐酸对土壤中有有效态钴进行浸提,以甲基红为络合剂,Triton X-114为非离子表面活性剂,应用浊点萃取技术与火焰原子吸收光谱联用的方法测

收稿日期: 2013-03-01; 接受日期: 2013-03-12

基金项目: 郑州大学大学生创新训练计划基金项目(2012cxxy080)

作者简介: 杨琳,硕士研究生,研究方向为光谱学与光谱分析。E-mail: yanglin.0314@163.com。

通讯作者: 韩华云,副教授,研究方向为分析化学。E-mail: ryan@zzu.edu.cn。

定有效态钴含量,通过研究影响浊点萃取的主要因素,建立了测量土壤中有效态钴的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

日立 Z-8000 偏振塞曼原子吸收分光光谱仪、钴空心阴极灯(日本日立公司),工作条件为:采用塞曼偏振效应扣背景,测定波长 240.7 nm,灯电流 7.5 mA,狭缝宽度 0.2 nm,空气流量 1.5 kg/cm²,乙炔气流量 0.2 kg/cm²。

RM-220 超纯水仪(台湾艾柯公司);79-1 磁力加热搅拌器(金坛市华峰仪器有限公司);PHS-3C型精密酸度计(上海大普仪器有限公司),E-331 型pH 复合电极;电热板(浙江省嘉兴市新腾电器厂)。

钴标准储备液 GBW 08613(1.0 mg/mL):中国计量科学研究院国家标准物质研究中心提供。

钴标准溶液:由钴标准储备液逐级稀释而得。

Na₂CO₃-NaHCO₃缓冲溶液(pH=10.1):分别移取 30 mL 0.1 mol/L Na₂CO₃ 溶液和 20 mL 0.1 mol/L NaHCO₃ 溶液混合在一起,混匀,即得到 Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲溶液。

1.0 g/L 甲基红-乙醇溶液:准确称取 0.1000 g 甲基红(固体),用 60% 乙醇溶解并定容至 100 mL 容量瓶中。

0.1 mol/L 硝酸-乙醇溶液:8 mL 浓硝酸用乙醇定容至 1000 mL。

52.9 g/L Triton X-114 溶液,2% 氨水,0.1 mol/L 盐酸。

实验用水均为二次去离子水,其他试剂均为分析纯及以上。

1.2 样品采集与前处理

土壤采自郑东新区、郑州高新区规划绿地和四川烟草地。将采集的土壤样品用四分法缩分,缩分后的土壤样品在自然状态下风干,以陶瓷或玛瑙研钵轻轻碾压,拣出大颗粒岩块、根茎等杂物,全部过 100 目分样筛,以备分析用。处理前研钵、分样筛等工具要用酒精清洗干净,以免样品污染,影响测定结果。

参照 LY/T 1260—1999^[15],称取 2.5 g 上述土壤样品,以土液比 1:10 加入 0.1 mol/L 盐酸,混匀,恒温振荡 1.5 h,静置,干过滤,滤液转入 100 mL 容量瓶中保存,即得到酸浸提土壤溶液。

1.3 土壤样品中钴总量的测定

参考国家标准 GB/T 17138—1997^[16] 消解土壤

样品,然后将溶液转移至 10 mL 比色管中,定容,用原子吸收光谱法测定钴的总量。

1.4 浊点萃取方法

分别移取不同量的 Co 标准溶液和样品溶液于 10 mL 刻度离心管中,加入 0.9 mL 甲基红溶液,摇匀,用 2% 氨水调至恰好由红色变为黄色,然后依次加入 1.5 mL Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲溶液(pH=10.1)、1.2 mL Triton X-114,最后用去离子水定容至刻度,摇匀后置于 80℃ 恒温水浴中加热 100 min 后取出,迅速放入冰水浴中冷却,使表面活性剂相成为黏滞的浓缩相,与水相有明显的分层,倾倒出水相,在表面活性剂相中加入 0.1 mol/L 硝酸-乙醇溶液并定容至 1.0 mL,放入热水中 5 min,取出混匀,用火焰原子吸收分光光谱仪测定。同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 缓冲溶液用量及 pH 的选择

浊点萃取金属离子的关键步骤是形成金属螯合物,而 pH 值是影响金属螯合物形成的重要因素。本文试验了不同 pH 值时钴的萃取效果,如图 1 所示。随着 pH 值的增大,吸光度逐渐增大,这是因为在酸性条件下,形成的螯合物很少。对两相中钴浓度进行测定并计算分配系数 D_M ,结果表明当 pH < 8 时, $D_M < 7$;增大 pH 值, D_M 逐渐增大,形成的螯合物也趋于稳定;当 pH = 10.1 时,吸光度最大, D_M 达到 32;继续增大 pH 值,吸光度和 D_M 又下降。实验选用 pH = 10.1 的 Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲溶液。

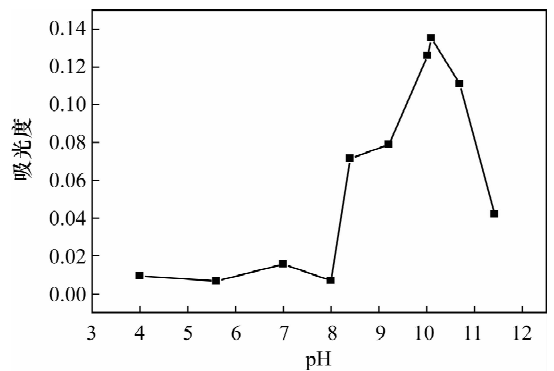


图 1 pH 对吸光度的影响

Fig. 1 Effect of pH on absorbance

试验了 pH = 10.1 的 Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲溶液不同用量对 Co 吸光度的影响。随着缓冲溶液体积的

增大,吸光度逐渐增大;在缓冲溶液体积达到 1.5 mL 时,吸光度达到最大值;进一步增大缓冲溶液体积,吸光度变化较小。实验选用缓冲溶液用量为 1.5 mL。

2.2 络合剂浓度的选择

甲基红和 Co^{2+} 络合形成螯合物,将 Co^{2+} 萃取到有机相中,达到富集的目的。由图 2 所示,在甲基红浓度为 0.05 ~ 0.08 g/L 时,Co 吸光度很低;当甲基红浓度增加至 0.09 g/L 时,吸光度达到最大;继续增大甲基红浓度,吸光度明显下降。说明在甲基红浓度为 0.09 g/L 时,形成稳定的络合物。实验选用络合剂甲基红浓度为 0.09 g/L。

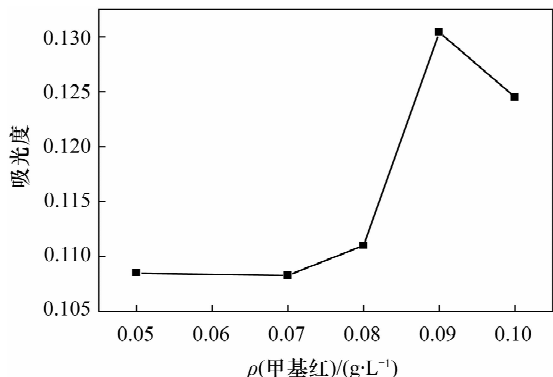


图 2 甲基红浓度对吸光度的影响

Fig. 2 Effects of methyl red concentration on absorbance

2.3 表面活性剂 Triton X-114 浓度的选择

表面活性剂的浓度对浊点萃取效率和仪器的分析测定都有一定的影响。表面活性剂浓度过大,会导致相分离时间延长,并影响萃取后样品的处理;表面活性剂浓度过小,会使相分离不完全,萃取效率降低。为了保证待测金属离子萃取完全,提高萃取效率和富集能力,应选用适当浓度的表面活性剂。

图 3 是 Triton X-114 浓度在 1.06 ~ 9.52 g/L 范围内对 Co 吸光度的影响。吸光度随着 Triton X-114 浓度的增加,呈增大趋势;Triton X-114 浓度为 6.35 g/L 时,吸光度最大;Triton X-114 浓度大于 6.35 g/L 时,吸光度下降,这是由于有机相体积增大,导致体系黏度增大,吸光度下降。为了保证最大萃取效率,且提高测定的灵敏度,实验选择 Triton X-114 浓度为 6.35 g/L。

2.4 平衡温度和平衡时间的选择

试验了不同温度对钴萃取效率的影响,结果见图 4。当温度低于 80℃ 时,吸光度随着温度的升高而增大;当温度达到 80℃ 时吸光度最大;进一步提

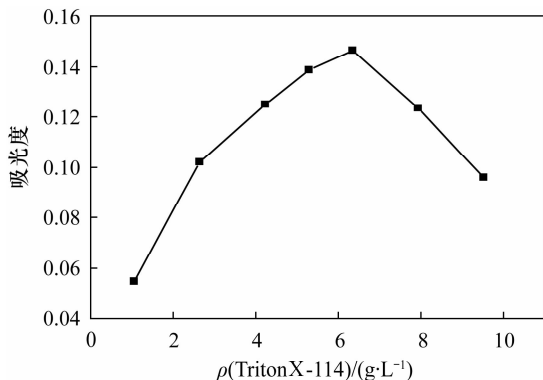


图 3 Triton X-114 浓度对吸光度的影响

Fig. 3 Effects of Triton X-114 concentration on absorbance

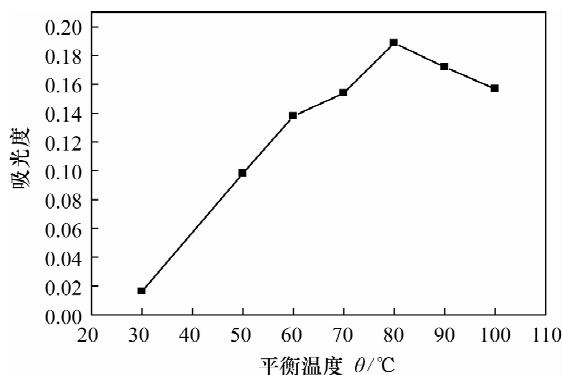


图 4 平衡温度对吸光度的影响

Fig. 4 Effects of equilibrium temperature on absorbance

高温度,吸光度稍有下降,可能是温度过高使金属螯合物分解,萃取效率变低。所以平衡温度选择 80℃。

分别选取 20、40、60、80、100、120、140、160、180 min 进行平衡时间试验,当平衡时间超过 80 min 时,钴的吸光度基本达到一个平台。实验选择平衡时间为 100 min。

2.5 共存离子的影响

试验了常见的阳离子和阴离子对钴萃取效率的影响,结果见表 1。大多数离子都不干扰钴的测定。在 pH = 10.1 条件下, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 等阳离子在浓度很高时会形成絮状沉淀,冰水浴中冷却后,悬浮在表面活性剂相上层,倾倒出水相时,与水相一起和表面活性剂相分开。即使与甲基红发生络合反应的低浓度金属离子进入到表面活性剂相,由于火焰原子吸收光谱法的高选择性,并不影响钴的测定。

2.6 标准曲线、方法精密度和检出限

在上述选定的最佳实验条件下,按照实验方法配制浓度为 0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00

μg/mL的钴标准溶液,浊点萃取测定其吸光度,测得Co的线性范围为0.10~2.00 μg/mL,线性回归方程 $A = -9.045 \times 10^{-4} + 0.1454\rho$,线性相关系数 $R = 0.9993$ 。对0.50 μg/mL钴标准溶液用本法富集后进行9次测定,得到相对标准偏差(RSD)为3.3%。

表1 共存离子对钴测定的影响

Table 1 Effects of foreign ions on the preconcentration and determination of Co

共存离子	共存离子与Co的浓度比	回收率/%	共存离子	共存离子与Co的浓度比	回收率/%
K ⁺	1000	106.0	Cr ⁶⁺	100	100.0
Na ⁺	500	95.0	Ni ²⁺	10	92.0
Mg ²⁺	50	90.0	Fe ³⁺	50	96.0
Pb ²⁺	1000	108.0	SO ₄ ²⁻	5000	109.0
Ca ²⁺	500	106.0	I ⁻	5000	100.0
Cu ²⁺	300	108.0	Br ⁻	5000	102.0
Zn ²⁺	300	104.0	NO ₃ ⁻	5000	96.0
Ba ²⁺	500	101.0	Cl ⁻	3000	100.0
Al ³⁺	100	110.0	Cd ²⁺	50	94.0

用本法对空白溶液富集后进行9次测定,空白溶液的标准偏差为0.01 μg/mL,用空白溶液标准偏差的3倍计算,得到方法检出限为0.03 μg/mL。

2.7 实际土壤样品的有效态钴含量及回收率测定

采集郑州郑东新区、高新区规划绿地、四川烟草地的土壤,按照实验方法进行测定($n = 3$)并做加标回收试验。表2结果表明,样品的加标回收率在94.0%~104.0%范围内,该方法的准确度较高,结果可靠。

表2 土壤样品中有效态钴的测定及回收率试验

Table 2 Determination of available cobalt in soil samples and recovery tests

实际土壤样品	$w(\text{Co})/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		回收率/%
	加标量	平均测定值	
郑东新区规划绿地	0	0.13	100.0
	0.50	0.63	
郑州高新区规划绿地	0	未检出	104.0
	0.50	0.52	
四川烟草地1	0	0.12	102.0
	0.50	0.63	
四川烟草地2	0	0.14	94.0
	0.50	0.61	

3 实际土壤样品中钴总量及有效态钴占钴总量的比例

土壤中有有效态钴占钴总量的比例结果见表3($n = 3$)。各地土壤中有有效态钴占钴总量的比例相差较大。例如,郑东新区规划绿地的钴总量并不高(7.36 μg/g),但有效态钴占钴总量的比例最高是58.8%,而郑州高新区规划绿地的钴总量是13.71 μg/g,有效态钴却未检出。有效态钴含量相近的郑东新区规划绿地(有效态钴4.33 μg/g)和四川烟草地1(有效态钴4.00 μg/g),由于钴总量相差较大导致有效态钴的比例相差较大,分别是58.8%和22.6%。可见,即使土壤中钴总量很高,如果有效态钴含量很低,那么其活性及对人体的危害也就很低。重金属污染土壤,有效态含量更能反映污染的危害程度,更能直观地传递出重金属在土壤中的迁移能力、存在状态以及植物吸收的有效性等信息。

表3 土壤样品中钴总量及有效态钴占钴总量的比例

Table 3 Total quantity of Co and available cobalt ratio in soil samples

实际土壤样品	$w(\text{Co})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		有效态钴占
	钴总量	有效态钴含量	钴总量的比例/%
郑东新区规划绿地	7.36	4.33	58.8
郑州高新区规划绿地	13.71	未检出	-
四川烟草地1	17.71	4.00	22.6
四川烟草地2	16.69	4.67	30.0

4 结语

浊点萃取是一种绿色、环保、简便的分离富集技术,与火焰原子吸收光谱法联用,克服了直接仪器分析灵敏度较低的不足,在金属离子的分离富集方面应用广泛。本文利用甲基红络合-浊点萃取火焰原子吸收光谱法测定土壤中有有效态钴,该方法准确度较高,精密度好,结果可靠,但是在更快速的分析测定方面仍需进一步研究。通过测定发现不同地区土壤中有有效态钴占钴总量的比例差别很大,钴对人体的危害程度以有效态钴的含量进行评估更为合理。

5 参考文献

[1] Han H Y, Zhou J, Xu Y Y, Jia C L, Xia H. Determination of water-soluble and acid-soluble zinc in soils by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. *Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43(18): 2389-2399.

- [2] 查立新,马玲,刘文长,刘洪青,陈波,冯玲玲. 振荡提取和超声提取用于土壤样品中元素形态分析[J]. 岩矿测试,2011,30(4): 393-399.
- [3] Han H Y, Xu Y Y, Zhang C. Determination of available cadmium and lead in soil by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. *Soil Science and Plant Analysis*,2011,42(14): 1739-1751.
- [4] 尹君,刘文菊,谢建治,肖崇彬. 土壤中有态镉、汞浸提剂和浸提条件研究[J]. 河北农业大学学报,2000,23(20): 25-28.
- [5] 靳霞. 土壤中重金属有效态的联合测定及其植物修复研究[D]. 临汾: 山西师范大学,2012.
- [6] 王畅,郭鹏然,陈杭亭,舒永红. 土壤和沉积物中重金属生物可利用性的评估[J]. 岩矿测试,2009,28(2): 108-112.
- [7] HJ/T 166—2004,土壤环境监测技术规范[S].
- [8] 李亮亮,张大庚,李天来,依艳丽,臧健,胡睿. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. 土壤,2008,40(5): 819-823.
- [9] 熊礼明,鲁如坤. 土壤有效 Cd 浸提剂对 Cd 的浸提机制[J]. 环境化学,1992,11(3): 41-47.
- [10] 梁沛,李春香,秦永超,胡斌,江祖成. 纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水样中 Cr(VI)/Cr(III) [J]. 分析科学学报,2000,16(4): 300-303.
- [11] Hosseini M S, Sarab A R R. Cr(VI)/Cr(III) speciation in water samples by extractive separation using Amberlite CG 50 and final determination by FAAS [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2007,87(5): 375-385.
- [12] Marques M J, Salvador A, Morales-Rubio A, de la Guardia M. Chromium speciation in liquid matrices: A survey of the literature [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*,2000,367(7): 601-613.
- [13] Balcerzak M, Swiecicka E. Determination of ruthenium and osmium in each other's presence in chloride solutions by direct and third order derivative spectrophotometry [J]. *Talanta*,1996,43: 471-478.
- [14] Keith L H, Gron L U, Young J L. Green analytical methodologies [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2695-2708.
- [15] LY/T 1260—1999,森林土壤有效铜的测定[S].
- [16] GB/T 17138—1997,土壤质量;铜、锌的测定;火焰原子吸收分光光度法[S].

Determination of Available Cobalt in Soils by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Cloud Point Extraction

YANG Lin, LI Xue-lei, WANG Xiang-shu, WANG Xiao-yan, WANG Wen-tao, HAN Hua-yun*
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Toxicological studies have shown that available heavy metals is critical for risk assessment purpose since their transformations and potential toxicity depends, not only on total content, but also on the special chemical forms of the heavy metals. It is very difficult to measure heavy metals in soil by direct instrumental analysis due to the low contents of available metals in soil samples and interference components. In the present paper, a novel procedure was proposed for the determination of available cobalt in soils by flame atomic absorption spectrometry with Cloud Point Extraction (CPE). In the proposed approach, 0.1 mol/L hydrochloric acid (HCl) was used as the extraction agent and methyl red as a chelating agent, with Triton X-114 being selected as the surfactant. The method improved the selectivity and sensitivity of determination. Under optimized conditions, the linear range is from 0.10 to 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the detection limit is 0.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the recoveries of the procedure ranged from 94.0% to 104.0%, and the relative standard deviation is 3.3% ($\rho = 0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$, $n = 9$). It was found that the proportion of available cobalt is very different in soils from different areas. The contents of available heavy metals better reflected the information concerning the migration ability of heavy metals in soil, occurrence status and risk assessment.

Key words: soil; available cobalt; cloud point extraction; Flame Atomic Absorption Spectrometry