

文章编号:1005-0523(2018)02-0094-05

# 双硫脲显色分光光度法测定校园土壤中微量铅的含量

鲁秀国,过依婷

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

**摘要:**采用以双硫脲为显色剂的分光光度法测定土壤中铅的含量。将土壤消解,使其中的金属铅与双硫脲形成显色络合物,在最大波长 517 nm 处测定吸光度,并探讨了显色时间、PH 显色剂用量对测定结果的影响。铅浓度在 0~1 g/mL 范围内符合郎伯-比尔定律,制得线性回归方程为  $y=0.0928x+0.1592$ ,线性回归系数  $R^2=0.9991$ ,相关性较好。结果表明绿化带土壤铅含量为 42.17 mg/kg,道路一侧土壤铅含量为 77.73 mg/kg,基本没有污染。此法适用于土壤中铅的测定。

**关键词:**分光光度法;铅;土壤

**中图分类号:** O657.32

**文献标志码:** A

由于采矿、冶炼、金属加工工艺、肥料与农药的不合理施用、电厂运行及污水灌溉、污泥施肥及含铅汽油的使用等人类活动<sup>[1-2]</sup>,使土壤中通常含有危害性极高的重金属;因此人类活动被认为是土壤中重金属富集的首要因素<sup>[3]</sup>。随着时间的推移,重金属积累在土壤中难以分解,不仅使土壤肥力下降从而影响作物的产量和质量,而且通过食物链对人体健康构成极大威胁。

铅对人体的造血系统、神经系统、消化系统和循环系统造成损害,易诱发多种疾病。铅是自然界广泛存在的元素,但其作为一种具有生物毒性和神经毒性且非生物体必须的重金属,已成为土壤的重要修复对象之一<sup>[4-5]</sup>。

与水溶液系统相比,土壤具有更加复杂的性质;因此测定土壤中铅的方法更加复杂。首先需对土壤进行消解,常用的消解方法有湿式消解法、微波消解法及干灰化等<sup>[6]</sup>。而后再进行铅的测定,目前主要有分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法及气相色谱法<sup>[7-8]</sup>。本实验采用湿式消解法消解土壤。选择双硫脲作为显色剂,其在 PH=8.5~9.0 条件下下易与铅形成红色络合物,以三氯甲烷萃取,以分光光度法测定了土壤中的铅。此法具有灵敏度高、易操作等优点。

## 1 实验仪器与试剂

### 1.1 仪器

L5S 型紫外可见分光光度计、AL204 型电子分析天平、PHS-3E 型 pH 计、DB-1EFS 型石墨电热板、通风橱、容量瓶、移液管、梨形分液漏斗、烧杯等。

### 1.2 试剂

(1+1)HNO<sub>3</sub> 溶液:将 50 mL 硝酸缓慢加入 50 mL 蒸馏水中。

铅标准贮备液:准确称取 1.000 g 铅粉(99.99%),少量多次加入(1+1)HNO<sub>3</sub> 溶液(不超过 37 mL),加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,加水至刻度,混合均匀。此时溶液中铅的含量为 1 mg/mL。

收稿日期:2017-10-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51768018);国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03)

作者简介:鲁秀国(1964—),教授,博士,研究方向为水污染控制技术。

铅标准使用液:① 10 g/mL 铅标准使用液:用移液管移取 1 mL 铅标准贮备液于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度;② 0.10,0.20,0.40,0.80,1.00 g/mL 铅标准使用液:用移液管分别移取 1,2,4,8 mL 以及 10 mL 10 g/mL 铅标准使用液于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。

1% $\text{HNO}_3$  溶液:用移液管移取 10 mL 硝酸于 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。

20%柠檬酸铵溶液:准确称取 50 g 柠檬酸铵,以蒸馏水溶解,移入 250 mL 容量瓶,加水稀释至刻度。

20%盐酸羟胺溶液:准确称取 20 g 盐酸羟胺,以蒸馏水溶解,移入 100 mL 容量瓶,加水稀释至刻度。

1 g/L 酚红溶液:准确称取 0.1 g 酚红指示剂,少量多次加入 20%乙醇溶液溶解,移入 100 mL 容量瓶,加 20%乙醇溶液至刻度。

1:1 氨水:将 50 mL 氨水加入 50 mL 蒸馏水中。

10%乙二胺溶液:用移液管移取 10 mL 乙二胺于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度线。

1 g/L 双硫脲-三氯甲烷贮备液:准确称取 0.1 g 双硫脲粉末溶解于三氯甲烷,移入 100 mL 容量瓶,加三氯甲烷至刻度线。

0.01 g/L 双硫脲-三氯甲烷使用液:用移液管移取 1 mL 双硫脲-三氯甲烷贮备液于 100 mL 容量瓶中,加三氯甲烷至刻度线。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸。

以上药品均为分析纯。

土壤样品:江西省南昌市华东交通大学校园内土样。

## 2 实验方法

### 2.1 土壤样品消解

本实验采用湿法消解,加入具有强氧化性的有机酸在高温条件下破坏土壤有机成分,使土壤中的无机物释放。

准确称取 0.5 g 土壤样品于聚四氟乙烯坩埚内,加入少量蒸馏水湿润,防止土壤漂浮导致的消解不充分。将石墨电热板置于通风处内,向坩埚内加入 10 mL 盐酸,在电热板上进行低温(110  $^{\circ}\text{C}$ )加热,样品得到初步分解。当溶液蒸发至 5 mL 左右时取下,稍冷后加入 5 mL 硝酸,置于电热板上中温(180  $^{\circ}\text{C}$ )消解,20 min 后再次取下,稍冷后加入 5 mL 氢氟酸以及 3 mL 高氯酸,加盖置于电热板上加热 1 h,此时温度调至 220  $^{\circ}\text{C}$ 。而后开盖,加热除硅。当坩埚冒出白烟时加盖,使黑色有机物分解,待溶液无色透明且倾斜坩埚呈粘稠状时,停止加热。视消解情况可重复上述步骤,加入 3 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸以及 1 mL 高氯酸以达到良好的消解效果。最后加入 1 mL 硝酸,利用余热进行温热。将溶液转移至 50 mL 容量瓶中定容,待测。

### 2.2 土壤样品中铅的测定

pH 为 8.5~9.0 时,铅离子能与双硫脲形成浅红色螯合物,并溶于三氯甲烷。在铅的测定中有许多干扰离子( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ 等),故加入盐酸羟胺、柠檬酸铵等掩蔽剂防止干扰。本实验以此方法在最大波长处测定土壤样品中铅的含量。

取消解后的样品溶液 5 mL 于 125 mL 分液漏斗中,加入 15 mL 1%硝酸溶液、2 mL 20%柠檬酸铵、1 mL 10%盐酸羟胺。滴入 2 滴酚红指示剂,以 1:1 氨水调整至 8.5。加入 5 mL 10%乙二胺,再加入 5 mL 0.01 g/L 双硫脲-三氯甲烷溶液,剧烈摇晃 1 min,静置 15 min。而后取下层浅红色螯合物滤入比色皿,以空白溶液作对照,在最大波长处测定吸光度,利用标准曲线求得土壤样品中铅的含量。做 3 组平行实验,结果取平均。

## 3 结果与分析

### 3.1 吸收光谱

取 5 mL 10g/L 铅标准使用液于分液漏斗中,加入 15 mL 1%硝酸溶液、2 mL 20%柠檬酸铵、1 mL 10%盐酸羟胺。滴入 2 滴酚红指示剂,以 1:1 氨水调整至 8.5。加入 5 mL 10%乙二胺,再加入 5 mL 0.01 g/L 双硫脲-

三氯甲烷溶液,剧烈摇晃 1 min,静置 15 min。而后取下层浅红色螯合物滤入比色皿,在波长为 400~700 nm 范围内进行扫描。如图 1,可知最大吸收波长为 517 nm,故本实验将 517 nm 作为测量波长。

### 3.2 实验最佳条件确定

影响最终测定结果的因素有显色时间、反应 pH 以及显色剂用量。采用正交试验,并对 6 因素 5 水平正交表  $L_{25}(5^6)$  稍作调整,确定最佳反应条件。分别以显色时间、反应 pH 以及显色剂用量为 A,B,C,正交试验的因素及水平见表 1,结果见表 2。

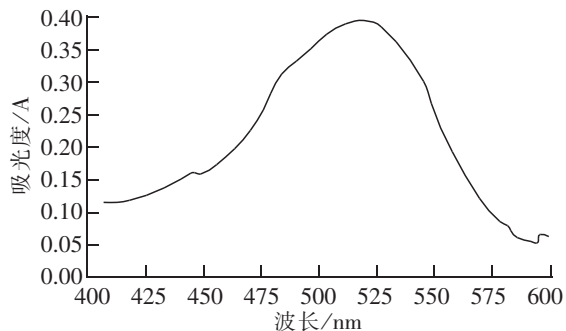


图 1 吸收光谱图

Fig.1 Absorption spectrogram

表 1 正交试验因素及水平

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A/min	B	C/mL
1	5.0	8.0	3.0
2	10.0	8.5	4.0
3	15.0	9.0	5.0
4	20.0	9.5	6.0
5	25.0	10.0	7.0

表 2 正交试验结果

Tab.2 Results of orthogonal experiment

实验序号	A/min	B	C/mL	吸光度	实验序号	A/min	B	C/mL	C/mL
1	5	8.0	3.0	0.364	19	20	9.5	4.0	0.326
2	5	8.5	4.0	0.367	20	20	10.0	5.0	0.291
3	5	9.0	5.0	0.343	21	25	8.0	7.0	0.340
4	5	9.5	6.0	0.329	22	25	8.5	3.0	0.352
5	5	10.0	7.0	0.291	23	25	9.0	4.0	0.341
6	10	8.0	4.0	0.377	24	25	9.5	5.0	0.331
7	10	8.5	5.0	0.377	25	25	10.0	6.0	0.298
8	10	9.0	6.0	0.342	K1	1.690	1.467	1.347	
9	10	9.5	7.0	0.341	K2	1.710	1.816	1.714	主次因素
10	10	10.0	3.0	0.273	K3	1.779	1.725	1.732	影响力度:
11	15	8.0	5.0	0.390	K4	1.671	1.689	1.689	C>B>A
12	15	8.5	6.0	0.368	K5	1.662	1.456	1.680	
13	15	9.0	7.0	0.356	k1	0.338	0.293	0.269	
14	15	9.5	3.0	0.362	k2	0.342	0.363	0.343	最佳水平:
15	15	10.0	4.0	0.303	k3	0.356	0.345	0.346	A3B2C3
16	20	8.0	6.0	0.359	k4	0.334	0.338	0.338	
17	20	8.5	7.0	0.352	k5	0.332	0.291	0.336	
18	20	9.0	3.0	0.343	R	0.023	0.072	0.077	

由表 2 可知,各因素对于测定结果的影响大小为显色剂用量>pH>显色时间。最佳反应条件为  $A_3B_2C_3$ ,即显色时间为 15 min、pH 为 8.5、显色剂用量为 5.0 ml 时测定结果最佳。此后的实验均在此条件下进行。

### 3.3 标准曲线

在最佳实验条件下根据吸光度与铅标准使用液浓度绘制标准曲线。铅标准使用液浓度在 0~1 g/mL 范围内符合郎伯-比尔定律,制得线性回归方程为  $y=0.0928x+0.1592$ ,线性回归系数  $R^2=0.9991$ ,表明相关性较好。绘制标准曲线,如图 2。

### 3.4 土壤样品分析及评价

按照实验方法对土壤样品分别进行处理,并测定其中金属铅的含量。测定结果见表3。

由测定结果可知,道路一侧土壤铅含量较绿化带土壤铅含量高一些。由于含铅汽油的使用,汽车尾气通常含有金属铅,经排放后落入道路两侧土壤中,因此道路两侧土壤中含铅量较远离道路的土壤中铅含量会更高。《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中将土壤环境质量标准分为三级:一级标准 Pb35 mg/kg;二级标准根据土壤值不同,Pb 最高限制范围为 250~350 mg/kg;三级标准 Pb500 mg/kg。由此可见实验所取土壤样品中铅含量完全满足二级标准,说明基本没有污染。

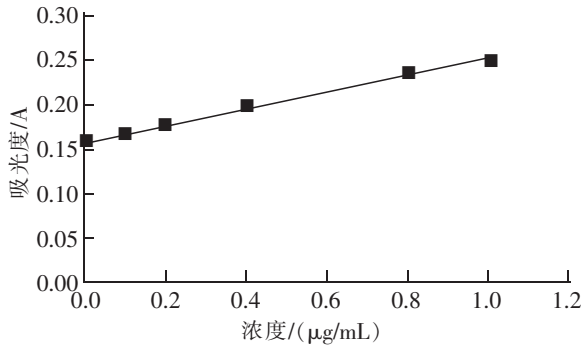


图2 铅标准曲线

Fig.2 Standard curve of lead

表3 土壤样品测定结果

Tab.3 Measurement result of soil sample

样品序号	绿化带土壤铅含量/ (mg/kg)	道路一侧土壤铅含量/ (mg/kg)
1	40.73	79.53
2	41.81	77.37
3	43.97	76.29
平均值	42.17	77.73

## 4 结论

1) 采用以双硫脲-三氯甲烷溶液为显色萃取剂的紫外分光光度法测定土壤中铅的含量,得到线性回归方程  $y=0.0928x+0.1592$ ,线性回归系数  $R^2=0.9991$ ,可知此法具有线性关系好、操作方便等优点。同时,此方法也可用于除土壤以外其他对象(如食品等)中铅含量的测定。

2) 由正交试验得,实验最佳反应条件为  $\text{pH}=8.5$ 、显色时间为 15 min 及显色剂用量为 5 mL,且各因素对于测定结果的影响大小为显色剂用量> $\text{pH}$ >显色时间。

3) 测定结果表明绿化带土壤铅含量为 42.17 mg/kg、道路一侧土壤铅含量为 77.73 mg/kg,根据《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)可判断校园内土壤基本无铅污染。

## 参考文献:

- [1] JEON J L M A. Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and as mobility in contaminated soil[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(1): 11-20.
- [2] USMAN A R A, LEE S S, AWAD Y M, et al. Soil pollution assessment and identification of hyperaccumulating plants in chromated copper arsenate (CCA) contaminated sites, Korea[J]. Chemosphere, 2012, 87(8): 872-878.
- [3] SOARES M A R, QUINA M J, QUINTA-FERREIRA R M. Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 164, 137-145.
- [4] 宋波, 曾炜铨. 外源铅在不同类型土壤的形态转化[J]. 环境工程学报, 2016(1): 410-414.
- [5] 何霄嘉, 许伟宁, 段静波. 造纸污泥作为铅固定剂修复重金属污染土壤的试验[J]. 应用基础与工程科学学报, 2017(2): 246-257.
- [6] 蔺凯, 刘建利, 王舒婷, 等. 土壤中重金属消解方法的比较[J]. 安徽农业科学, 2013(22): 9259-9260.
- [7] 开启余. 双硫脲分光光度法测定盐城市区土壤铅含量[J]. 辽宁化工, 2015(5): 620-622.
- [8] 马哈亚·艾斯江, 巴哈尔古丽·别克吐尔逊. 双硫脲显色分光光度法测定矿样中的重金属铅[J]. 伊犁师范学院学报, 2016, 10(1): 57-62.

# Detection of the Content of Lead in Soil by Spectrophotometry

Lu Xiuguo, Guo Yiting

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** The content of lead in soil was detected by spectrophotometry with dithizone as color reagent. The soil was digested to make lead in soil and the dithizone a color complex. The absorbance was measured at the maximum wavelength of 517 nm and the effects of the coloration time, and the amount of the color reagent on the measurement were investigated. The concentration of lead complied with the Lambert-Beers Law when it was in the range of 0 ~ 1  $\mu\text{g/mL}$ . Then the linear regression equation, and the linear regression coefficient with good correlation were obtained. The research results show that only slight pollution exists as the lead content in the soil of the green belt is 42.17 mg/kg, and the lead content in soil along a major road is 77.73 mg/kg. This method is applicable to the detection of lead in soil.

**Key words:** spectrophotometry; lead; soil