

土壤中重金属元素的原子荧光光谱法检测方法改进

刘 南 李 龙*

中国地质调查局牡丹江自然资源综合调查中心 吉林 长春 130000

摘 要:传统原子荧光光谱法测土壤重金属,常常消解不彻底、基体干扰大、检测误差大、效率也偏低。针对这些问题,本文从样品前处理、仪器参数、反应体系、抗干扰技术几个维度入手做方法优化。改进了消解工艺和酸体系配比,校准了仪器核心参数,优化了反应配比和标准曲线,还加上了纯化除杂流程。经过多组性能验证,优化后的方法精密度和准确度都不错,检出限更低、抗干扰能力更强,同时检测成本和时间也降下来了,能满足各类土壤样品精准高效的检测需求。

关键词:土壤;重金属元素;原子荧光光谱法;检测方法改进

引言:土壤重金属污染严重破坏生态环境,也威胁动植物和人体健康。精准检测土壤中的重金属含量,是土壤污染监测、治理和风险评估的基础。原子荧光光谱法是常用的土壤重金属检测技术,但传统方法存在消解效果差、试剂损耗大、基体干扰明显、微量检测精度不够等问题,影响了检测结果的可靠性和效率。为此,本文把检测全流程工艺系统地优化了一遍,从多个维度入手提升检测性能,给土壤重金属的规范化、精准化、高效化检测做个技术参考。

1 试验材料与研究方法

1.1 试验仪器与试剂

(1) 试验核心仪器:本次试验用到的主要设备有原子荧光光谱仪、全自动消解设备、十万分之一精密天平、超纯水机。所有仪器在试验前都完成了开机预热、基线校准和性能调试,确保精度和稳定性符合土壤重金属检测的要求。试验过程中设备运行参数保持恒定,尽量避免仪器误差对检测结果造成干扰。(2) 试验试剂:标准溶液用的是国家标准储备液;酸试剂选了优级纯硝酸和盐酸;还原剂用的是硼氢化钾溶液;掩蔽剂是硫脲-抗坏血酸混合溶液。所有试剂都按检测规范标准配比配制,统一用超纯水定容,避光低温保存,保证试剂的纯度和有效性。(3) 试验样品:选取国家标准土壤质控样品作为参照,同时设置空白对照。标准样品用来校准检测方法、验证试验准确性;空白样品用来剔除试剂、器皿和环境带来的系统误差。样品的选取贴合本次土壤检测试验的实际场景,符合环境检测试验规范要求。

1.2 传统检测方法流程

(1) 样品预处理:用传统土壤样品采集的方法,随机多点取样混匀,挑出石块、植物残体这些杂质,放到通风没尘的地方自然风干。再用研磨设备磨碎,依次过

尼龙筛,把筛下来的土壤样品密封存好,留着检测用。

(2) 样品消解:用常规湿法消解和王水消解这两种传统方式,把消解温度、升温速度、消解时间以及试剂用量都控制好,全程保持消解体系稳定。消解完了冷却定容,去掉杂质残渣,就得到待测的消解液^[1]。(3) 仪器检测与计算:调好原子荧光光谱仪的灯电流、负高压、载气流量这些核心参数,等仪器基线稳定后,依次检测空白样品、标准样品和待测样品的荧光强度,再结合标准曲线,用对应的公式算出土壤样品里目标物质的含量。

1.3 检测评价指标

(1) 方法精密度:多次平行检测同一样品,算出结果的相对标准偏差(RSD),用RSD数值高低来评判方法精密度。数值越低,说明检测重复性越好,符合土壤检测精密度方面的行业标准。(2) 方法准确度:用加标回收率试验和标准样品测定偏差两种方式一起评价。算一下加标回收率,再对比标准样品的实测值与标准值之间的偏差,来判断检测方法的准确度。偏差越小、回收率越接近标准区间,方法准确度就越高。(3) 核心性能指标:方法检出限和定量限作为微量物质检测的判定依据。另外,通过基体干扰试验,验证检测方法抗基体干扰的能力,综合评判传统检测方法的整体性能和适用范围。

2 土壤中重金属元素的原子荧光光谱检测方法优化改进

2.1 土壤样品前处理工艺改进

(1) 传统湿法消解加热费时、受热不均、样品消解不彻底,拖累了土壤重金属检测的效率和精度。本研究对比传统工艺,重点优化了石墨密封消解和微波消解两种体系。石墨密封消解密闭恒温、受热均匀;微波消解靠高频微波穿透加热,能让样品内外同步升温。通过调

整两种消解方式的升温梯度、恒温时间和压力阈值,有效缩短了消解时长,避免了传统消解局部过热、消解残留的问题,大幅提升了土壤样品中重金属组分的消解完全度,保证待测组分没有损耗、没有残留。(2)传统王水强酸体系试剂用量大、腐蚀性强、空白干扰高、试验损耗大。本试验对消解酸体系的配比做了优化,结合土壤基质特点,调整了硝酸、盐酸以及辅助酸的比例,在保证重金属完全溶出的前提下,减少强酸试剂的整体用量。优化后的酸体系更适合新型消解工艺,不仅能降低试剂本身的空白基线干扰,减少系统误差,还能减少设备腐蚀和废液处理压力,让检测方法更环保、更经济^[2]。

(3)土壤基质成分复杂,有机质、可溶性盐分、黏土胶体这些杂质会严重干扰荧光检测信号,让检测结果跑偏。本研究建了一套样品预处理纯化流程,在消解前后都增加了纯化步骤,用低温氧化、静置沉淀、离心过滤等方法,有针对性地去除了土壤里的有机质、可溶性盐分等基体干扰物。同时规范纯化操作参数,避免纯化过程造成重金属组分损失,最大程度消除基体干扰对原子荧光检测的影响,提高样品待测液的纯度。

2.2 仪器工作参数优化

(1)空心阴极灯电流和光电倍增管负高压是影响荧光信号强度的关键参数,这两项调不好,信号不是太弱就是饱和失真。本研究做了多梯度参数调试,设置不同的灯电流和负高压进行平行检测,对比不同参数下的荧光信号强度、稳定性和重复性。通过数据分析,选出最适合土壤重金属检测的参数组合,既防止灯电流过大造成光源老化、信号漂移,又避免负高压太低导致灵敏度不足,保证光源输出稳定、信号采集精准。(2)载气和屏蔽气流量直接影响原子化环境的稳定性,进而影响荧光信号。载气负责把待测原子蒸气送进原子化器,屏蔽气用来隔绝外界空气、抑制荧光猝灭。本试验通过梯度流量优化,平衡这两项气体参数,找出气体流量对检测灵敏度和信号稳定性的影响规律。确定最优流量后,有效规避流量太高稀释待测原子浓度、流量太低导致原子化不充分的问题,使荧光信号更稳,降低检测波动误差^[3]。(3)原子化器的高度和温度决定待测样品的原子化效率,参数偏差容易引起信号漂移、基线噪声过大。本研究对原子化器的高度和温度做了精准校准,通过调整高度梯度、设定恒温区间,优化样品的原子化环境,保证待测重金属组分充分、均匀地原子化。同时消除温度波动、高度偏移带来的基线噪声和信号漂移,提高检测基线的稳定性,给低浓度重金属的精准检测打好基础。

2.3 反应体系与抗干扰技术改进

(1)还原剂和预还原剂的浓度配比,直接关系到氧化还原反应的效率。传统配比容易反应不充分或者还原过头。本研究优化了硼氢化钾还原剂、硫脲-抗坏血酸预还原剂的浓度配比,结合土壤待测液的基质特点,设置多组浓度梯度试验,挑出最优配比方案。优化后的反应体系能高效地把高价重金属离子还原成可检测的原子态,提高还原反应的效率和完成度,减少未反应组分对检测体系的干扰,让荧光响应信号更一致^[4]。(2)土壤里的钙、镁、铁、铝等共存离子,容易跟荧光检测体系发生反应,产生干扰,降低检测准确度。本研究引入专用的高效掩蔽剂,有选择地络合土壤中的干扰离子,阻断它们与检测体系的反应路径。通过对比加掩蔽剂前后的检测数据,验证抗干扰效果,确定最佳掩蔽剂添加量和反应时间,有效消除共存离子带来的基体荧光干扰,提升检测方法的抗干扰能力和适用性。(3)标准曲线是重金属定量检测的核心依据。传统配制方法容易在低浓度段出现线性偏差大的问题。本研究优化了标准曲线配制体系,调整标准溶液的梯度配比,把低浓度区间的梯度设置得更细,匹配土壤微量重金属检测的实际场景。同时统一曲线配制的试剂、环境和操作条件,减少系统误差,有效提高低浓度重金属检测的线性相关系数,保证定量检测的精准度,让方法的检出性能和定量可靠性都得到优化。

3 改进方法性能验证与结果分析

3.1 方法线性关系与检出限分析

(1)本研究用优化后的检测方法,对土壤中几种目标重金属元素做了标准曲线绘制和线性回归分析。按梯度浓度配好标准系列溶液,在优化好的仪器参数和反应体系条件下测荧光强度,建立浓度和信号强度之间的线性回归方程,统计各元素的线性相关系数。通过回归结果分析改进方法的线性拟合效果,判断标准曲线在设定检测浓度范围内的线性稳定性,给后续样品定量检测提供可靠的数据基础。(2)通过空白样品的多次平行试验,算出改进方法对各重金属元素的最低检出限和定量限,精准判断方法对微量重金属的识别和检测能力。同时把测试结果跟传统消解方法、国家现行标准方法做横向对比,分析改进方法在灵敏度和微量检测能力上的提升效果,把优化工艺在降低检出阈值、提升低浓度检测性能上的技术优势摆清楚。

3.2 精密度与准确度验证试验

(1)为了验证改进方法的重复性和运行稳定性,选了典型土壤样品,设置多组平行试验,严格按照优化后

的前处理工艺和仪器参数完成全程检测。根据各组检测数据算出相对标准偏差,按检测标准评判方法精密度,验证试验操作、仪器运行和反应体系的稳定性,确保改进方法在重复检测中数据波动小、结果稳定可靠。(2)设置低、中、高三种不同浓度梯度的重金属加标回收试验,对不同基质土壤样品做加标处理,走完完整检测流程。统计各组样品的加标回收率,分析不同浓度水平下方法的检测准确度,验证改进方法在微量、中高含量重金属检测中的适用性,判断优化工艺是否有效降低了检测误差、提高了定量检测精度。(3)选用国家认证的标准土壤质控样品作为参照,用改进方法做比对测试,把样品实测数值跟标准证书上的参考数值进行对比,算出偏差。通过标准样品验证试验,进一步检验整套优化方法的可靠性,证明该方法能满足土壤重金属检测规范化、精准化的要求^[5]。

3.3 基体干扰与适用性分析

(1)为了探究改进方法的普适性,选了农田、矿区、建设用地三类典型土壤样品做适应性检测试验。不同土壤类型的基质特点和重金属含量范围差别挺大,通过对比各类土壤的检测效果、数据稳定性和误差水平,分析改进方法在不同场景下的适配能力,验证方法的广泛适用性。(2)针对高有机质、高盐分这类复杂污染的土壤基质,开展专项抗干扰性能测试。这类土壤很容易产生基体干扰,造成检测结果跑偏。通过复杂基质样品的检测试验,分析改进后的预处理纯化工艺和抗干扰体系的实际效果,验证优化方法在复杂土壤环境中的抗干扰能力和检测稳定性。(3)从检测精度、灵敏度、抗干扰能力、重复性几个维度,把改进方法和传统方法的综合性能做系统对比。总结优化工艺在消解效果、仪器响应、干扰控制等方面的提升亮点,把改进方法相对于传统方法的核心技术优势和性能突破讲清楚。

3.4 检测成本与效率分析

(1)结合整个试验过程,从试剂耗材、仪器能耗、人工操作三个角度统计检测成本。改进方法优化了酸体系配比,大幅减少了强酸试剂的用量,降低了耗材成本和设备腐蚀损耗;简化了预处理流程,减少了人工操作步骤,有效压低了人工成本。跟传统方法做成本对比,综合评估改进方法在经济性上的优势。(2)统计单批次土壤样品的完整检测时长,包括前处理、消解、仪器检测、数据计算整个流程。对比传统方法的批次检测时间,改进工艺大幅缩短了消解和纯化的耗时,简化了操作流程,明显提升了检测效率,能满足大批量土壤样品快速检测的需求,有不错的实际应用价值。

结束语

本文把原子荧光光谱法检测土壤重金属的工艺和参数都优化了一遍,把传统方法消解不彻底、抗干扰差、数据波动大这些短板补上了。优化后的检测方法线性关系好,检出限、精密度、准确度都比传统方法强,能用在农田、矿区等不同复杂基质的土壤检测上。这个方法简化了操作流程,减少了试剂用量和检测时间,经济性和实操性都更好,有不错的推广价值,能给土壤重金属常态化监测做个技术参考。

参考文献

- [1]王颖臻,李秀超.食品重金属元素的检测现状及发展方向[J].食品界,2021,14(11):94-97.
- [2]庄知佳,英世明,茅力.环境中重金属分析检测研究进展[J].贵州师范大学学报,2021,39(6):83-90.
- [3]郑伟.土壤中重金属检测方法的应用研究[J].江西化工,2021,37(2):100-102.
- [4]石江莲.土壤中重金属检测前处理方法选择的实例研究构建[J].中国金属通报,2021,18(24):167-169.
- [5]方明月,张寅龙,盛华杰,等.土壤重金属检测方法的应用及发展趋势研究[J].魅力中国,2023,20(23):293-296.