



王琦,李慧明,张朋,等.连续流动分光光度法测定农田土壤氰化物[J].黑龙江农业科学,2024(2):64-69.

连续流动分光光度法测定农田土壤氰化物

王琦,李慧明,张朋,张柳,曹蕴鸿,徐田田,姜雪辉,郭诗语

(长春生态环境监测中心,吉林 长春 130000)

摘要:为了监测土壤中日趋严重的氰化物污染,应对日益增多的监测任务和大批量监测样品,通过连续流动分光光度法对实际土壤样品及有证标准样品分析,对该方法的检出限、准确度和加标回收率等进行实际测定,针对该方法探究出合适的试验条件和仪器参数,并与传统分光光度法结果进行对比。结果表明,连续流动分光光度法测得的实际样品中氰化物结果与分光光度法无显著差异,并且通过实验室空白的多次平行测定,测得检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,检出下限为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;对高中低3种不同浓度的有证标准样品进行分析,测得标准偏差在 $1.437\% \sim 8.789\%$,相对标准偏差在 $0.283\% \sim 1.520\%$;对实际土壤样品的加标回收试验,回收率在 $94.2\% \sim 105.0\%$ 。该方法精密度和准确度高,检出限更小,准确度试验中具有较高的稳定性和重现性,回收率良好,与分光光度法相比,试验结果偏差较小;并且由于其全自动的进样及测试过程,能够在短时间内监测大批量样品,分析效率高,自动化程度高,在实际应用上具有广泛的前景。

关键词:农田;氰化物;连续流动分光光度法

氰化物属于剧毒物质,广泛存在于自然界^[1]。土壤中也普遍含有氰化物,并随土壤的深度增加而递减,天然土壤中的氰化物主要来自于土壤腐殖质^[2],人类活动包括制造业、采矿业等工业排放物中也存在大量氰化物,其通过各种途径进入土壤后自然降解速度缓慢,不仅对动植物生长存在影响,存在氰化物的土壤作为二次污染源^[3-5],对农田、地表水和地下水等都存在严重危害。当水中氰化物浓度达到 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水中生物便会死亡;土壤中氰化物达到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,小麦及水稻都将面临减产,氰化物的污染对渔业、农林都会造成不同程度的损失^[6]。农田土壤的安全性关系着农产品安全、环境安全,甚至人们的生命健康安全,因此环境保护监测工作尤为关键,对农田土壤的监测工作十分重要^[7]。

国外从2003年起就相继发布了土壤质量氰化物测定的标准,包括连续流动分光光度法^[8-9]。而国内土壤中氰化物的分析研究工作开展得相对较晚,环保部2009年立项,2015年发布了土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法(HJ 745—2015)。现阶段对于土壤氰化物的测定,主要是使用在2015年发布的国家标准中,异烟酸-吡啶酮分光光度法和异烟酸-巴比妥酸分光光度法^[10],例如冯思敏等^[11]在2018年发表了通过分

光光度法测定土壤中氰化物和总氰化物的相关研究,并探讨了该方法的可行性和可应用性。作为传统的分析方法,分光光度法虽被广泛应用,但操作相对繁琐,消耗人力、物力较多,尤其是在大批量分析时,人为误差较大^[12]。随着土壤污染情况日趋严重,对农田中氰化物的检测工作也显得尤为重要,现行方法难以满足日益增多的监测任务和大批量的监测样品,迫切需要高效率、高精密度、高准确性的分析方法来提高监测效率^[13-14]。

连续流动分析仪是一种全自动化连续进样,结合分光光度法检测技术的分析仪器,可将复杂的手工操作自动完成,具有分析速度快,效率高,样品和试剂消耗量少等特点,在科研工作中已普遍应用^[15-16]。自2017年“水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法”(HJ 823—2017)等水质项目连续流动分光光度法的标准相继发布,连续流动分析仪已在检验检测机构得到了推广使用^[17]。本研究选取酒石酸蒸馏法作为前处理,采用连续流动分析仪自主分析,获得一个操作简单、准确高效、绿色环保,能同一时间大批量测定农田土壤氰化物的测定方法和流程,并验证了其线性关系、精密度、准确度等相关要求,从而验证了连续流动分光光度法在测定农田土壤氰化物时的可行性。

收稿日期:2023-10-20

第一作者:王琦(1981—),女,硕士,工程师,从事环境监测研究。E-mail:17592595@qq.com。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试土壤 以长春市3个不同区域的玉米种植区、菜田和大豆种植区土壤为样本,分别命名为样品4[#]、样品5[#]和样品6[#]。面积均为1.0 m×1.0 m,取样深度均为20 cm。

1.1.2 主要仪器 Futura型连续流动注射分析仪,ALLANCE;ST106-3RW一体化蒸馏仪,济南盛泰;精度0.1 mg分析天平,SARTORIUS;40 kHz超声波仪,上海比朗。

1.1.3 主要试剂药品 50 mg·L⁻¹氰化物标准溶液,标准物质,中国计量研究院;150 g·L⁻¹酒石酸溶液,分析纯,国药集团;100 g·L⁻¹硝酸锌溶液,分析纯,天津市光复科技发展有限公司。

蒸馏试剂:柠檬酸,分析纯,西陇科学;氢氧化钠,分析纯,国药集团。

缓冲溶液:邻苯二甲酸氢钾,分析纯,国药集团;氢氧化钠,分析纯,国药集团。

10 g·L⁻¹氯胺T溶液:分析纯,麦克林。

异烟酸-巴比妥酸显色剂:氢氧化钠,分析纯,国药集团;异烟酸,分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;巴比妥酸,分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

1.2 方法

1.2.1 连续流动分光光度法测定土壤氰化物 预蒸馏步骤:将采集来的土样仔细研磨均匀,称取10 g于500 mL蒸馏烧瓶中,依次加入200 mL水、NaOH溶液、硝酸锌溶液,摇匀后,迅速加入酒石酸溶液,立即塞盖,保持pH约为3.8。取100 mL容量瓶,加入10 mL质量分数为1%的氢氧化钠溶液,作为吸收液。将冷凝管连接的细玻璃管插入液面以下,以防氰化物挥发。加热蒸馏,设置加热功率为500 W,设定量为85 mL,蒸馏结束后用去离子水定容至100 mL。

连续流动分析步骤:将进样针清洗管路放入蒸馏水中,关闭蠕动泵盖。按照顺序依次打开主机、稀释器、取样器、紫外消解器及循环冷却水机等,设置好方法、通道、温度控制、取样时间和清洗时间等参数,打开氮气管路,确认进样针清洗管路在蒸馏水中,清洗管路并观察是否漏液^[18]。约10 min后将各管路放入相应试剂瓶中,约30 min后待基

线平稳,准备开始仪器自主分析。将土壤样品前处理后得到的馏出液加入到10 mL样品管中,在封闭管路内,取样器自动进样,输入到连续流动的载液中,试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应^[19],在弱酸性条件下,馏出液中释放出的氰化物与氯胺T反应生成氯化氰,然后与异烟酸反应,经水解后生成戊烯二醛,最后与巴比妥酸反应生成紫蓝色化合物,进入流动检测池进行光度检测,于600 nm波长处测定其吸光度^[20-22]。

1.2.2 校准曲线的绘制 取6个500 mL蒸馏瓶,分别加入10.0 g石英砂用于模拟土壤基质(500℃烘5 h),各加离子水200 mL,再加入氰化物标准溶液,使质量浓度分别为0,0.02,0.04,0.06,0.08和0.10 mg·L⁻¹,按1.2.1的方法进行测定。设置连续流动注射分析仪取样时间为60 s,清洗时间为60 s,测得标准曲线及峰形图。以相对峰高 y 为纵坐标,氰化物质量浓度 ρ (mg·L⁻¹)为横坐标,测得标准曲线及峰形图。

1.2.3 检出限和测定下限 检出限为用特定方法在给定的置信区间内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度和最小量。最低检出限MDL= $t \times SD$,其中, t 表示置信度为99%时和采用 $n-1$ 自由度时估计的标准偏差(7次重复测量时 $t=3.143$),SD表示重复测量得到的标准偏差^[4]。以石英砂作为实验室空白土壤样品,按1.2.1的方法重复测定7次,测得检出限及测定下限。

1.2.4 准确度试验 根据对有证标准物质的测定来判断本试验方法准确度。选取3个不同浓度的标准土壤样品1[#]、样品2[#]、样品3[#],分别取5.0,0.5和0.5 g,使其浓度分布在高中低3个范围,并且测定值不超出曲线范围。经过酒石酸蒸馏法进行前处理后,馏出液用连续流动注射仪自动测定氰化物含量,按1.2.1的方法3个样品各平行测定7次,测定本方法的准确度。

1.2.5 加标回收 以1.1.1所取土壤样本,样品4[#]、样品5[#]和样品6[#],按1.2.1的方法,对每个土壤样品分别平行测定7次,并在各土壤中加入不同浓度(低、中、高)的标准溶液,样品4[#]加标量为1 μ g,样品5[#]加标量为2 μ g,样品6[#]加标量为4 μ g,每种加标土壤样品同样平行测定7次,进行加标回收试验,计算其回收率。

1.2.6 精准性验证 以 1.1.1 所取土壤样本,样品 4[#]、样品 5[#] 和样品 6[#],按土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法(HJ 745—2015)标准分别平行测定 7 次,计算平均值及其标准偏差,并将该样品土壤结果平均值与 1.2.5 中连续流动分光光度法测得的未加标土壤结果平均值对比,且计算两结果相对偏差。

2 结果与分析

2.1 校准曲线结果

使用空白石英砂基质和氰化物标准溶液所做校准曲线如图 1 所示,回归方程为 $y=2.247\ 3x-0.000\ 7$,相关系数 r 为 0.999 7, r 值大于 0.999,显示曲线线性良好,同时也满足分光光度法测定标准的 r 值要求。图 2 是以吸光度(OD)为纵坐标,

以样品类型(I:忽略,R:标液)为横坐标,测得的校准曲线峰形图,曲线峰高特异性较强,说明连续流动分光光度法同分光光度法一样,具有较高的准确度和灵敏度。

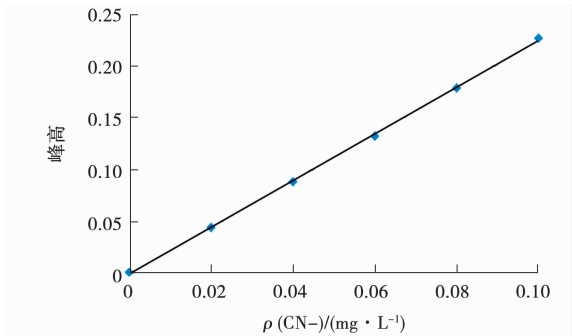


图 1 标准曲线图

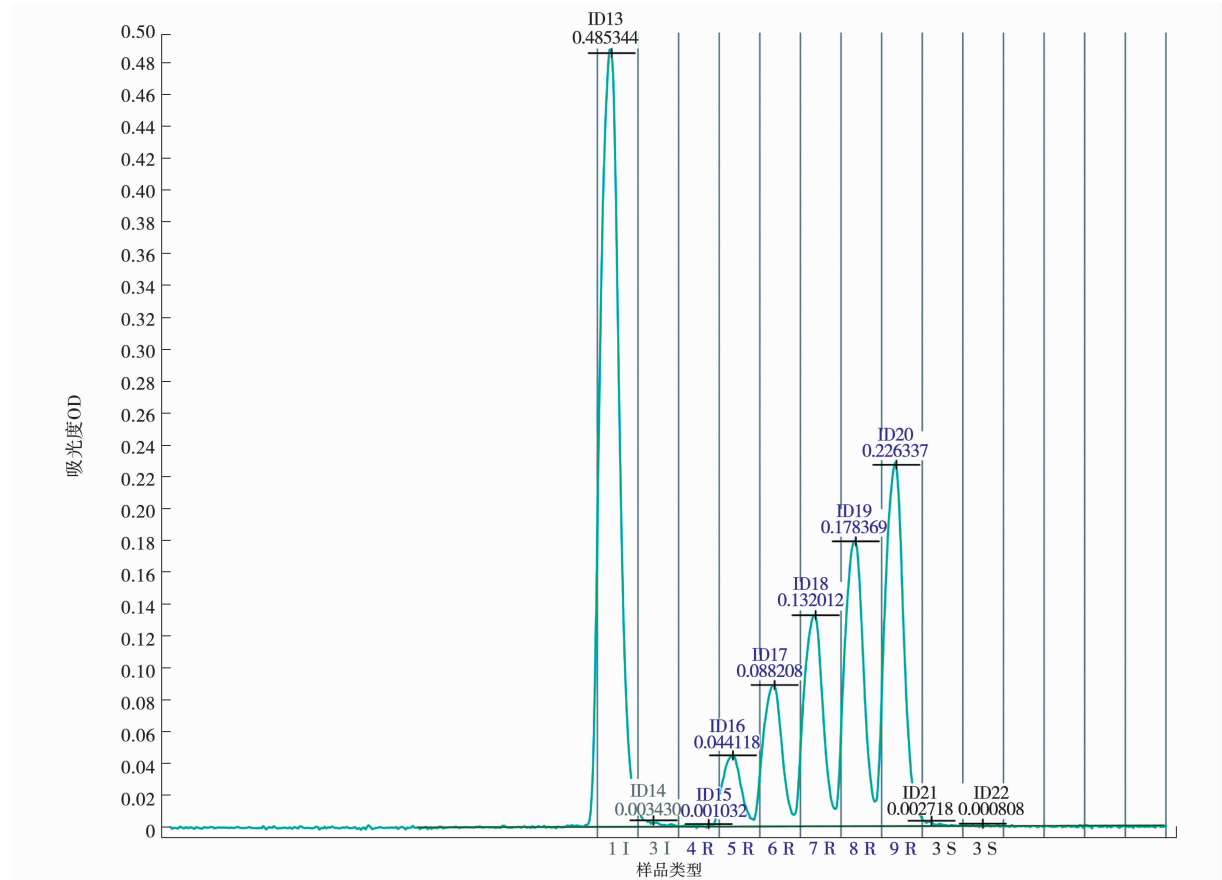


图 2 标准曲线峰形图

2.2 方法检出限和检出下限

以石英砂作为试验空白土壤样品,通过测定,并计算方法检出限及测定下限。如表 1 所示,通过连续流动方法测得土壤氰化物检出限为 0.010 mg·kg⁻¹,检出下限为 0.040 mg·kg⁻¹。该检

出限与近年同类方法测得的检出限 0.013 mg·kg⁻¹相比精密度更高^[23],检出限更小,与土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法中的检出限和检出下限没有区别,说明连续流动法同样能够满足常规土壤氰化物的监测要求。

表 1 检出限及检出下限

项目	空白氰化物/(mg·kg ⁻¹)
平行样品 1	0.012
平行样品 2	0.008
平行样品 3	0.013
平行样品 4	0.011
平行样品 5	0.005
平行样品 6	0.007
平行样品 7	0.012
平均值	0.010
标准偏差/%	0.323
t	3.143
检出限	0.010
检出下限	0.040

2.3 准确度试验

通过 1.2.4 的方法对有证标准物质进行测定,来判断方法准确度。如表 2 所示,3 个标准样品平行测定 7 次,标准偏差在 1.437%~8.789%,相对标准偏差在 0.283%~1.520%,偏差较小,说明通过连续流动分光光度法测定土壤氰化物含量

的方法,具有较好的稳定性和重现性。

表 2 不同样品氰化物含量准确度试验

项目	样品 1 [#]	样品 2 [#]	样品 3 [#]
标样范围	0.97±0.20	13.20±3.2	18.20±4.2
平行样品 1	0.94	13.31	17.76
平行样品 2	0.93	13.23	17.81
平行样品 3	0.93	13.19	17.64
平行样品 4	0.94	13.22	17.85
平行样品 5	0.95	13.26	17.71
平行样品 6	0.96	13.22	17.67
平行样品 7	0.97	13.27	17.90
平均值	0.94	13.24	17.76
标准偏差/%	1.437	3.753	8.789
相对标准偏差/%	1.520	0.283	0.495

2.4 实际土壤样品加标回收试验

以 1.2.5 中的实际土壤样品进行加标回收的测定,并计算其回收率,结果如表 3 所示,高、中、低 3 种浓度加标回收率在 94.2%~105.0%之间,加标回收率良好。

表 3 实际土壤加标回收试验氰化物含量

项目	样品 4 [#]			样品 5 [#]			样品 6 [#]		
	加标前/ (mg·kg ⁻¹)	加标后/ (mg·kg ⁻¹)	加标回收率/ %	加标前/ (mg·kg ⁻¹)	加标后/ (mg·kg ⁻¹)	加标回收率/ %	加标前/ (mg·kg ⁻¹)	加标后/ (mg·kg ⁻¹)	加标回收率/ %
平行样品 1	0.090	0.190	100.7	0.182	0.392	105.0	0.320	0.738	104.4
平行样品 2	0.089	0.187	98.3	0.182	0.386	102.1	0.315	0.714	99.9
平行样品 3	0.089	0.189	100.2	0.187	0.393	103.4	0.317	0.710	98.2
平行样品 4	0.090	0.187	96.8	0.186	0.388	101.0	0.324	0.700	94.2
平行样品 5	0.090	0.190	100.5	0.187	0.381	97.2	0.323	0.709	96.4
平行样品 6	0.090	0.195	104.3	0.188	0.381	96.8	0.323	0.715	97.8
平行样品 7	0.090	0.192	101.4	0.189	0.393	101.9	0.319	0.715	98.9
平均值	0.090	0.190	100.3	0.186	0.388	101.1	0.320	0.714	98.5
标准偏差/%	0.052	0.256	—	0.268	0.468	—	0.323	1.062	—

2.5 精准性验证试验

根据标准方法土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法对实际农田土壤样品 4[#]、样品 5[#]和样品 6[#]进行测定。如表 4 所示,样品氰化物含量平均值结果与连续流动分光光度法相比无明显差异,标准偏差较小,精密度较高。将连续流动分光光度法与传统分光光度法所测 3 组样品的平均值进行相对偏差计算,样品 4[#]、样品 5[#]和样品 6[#]两种方法结果相对偏差分别为 0.55%、0.00%和 0.16%,偏差较小,进一步证明了连续流动法具有和分光法同等的精准性。

表 4 分光光度法测定农田土壤氰化物含量

单位:mg·kg⁻¹

项目	样品 4 [#]	样品 5 [#]	样品 6 [#]
平行样品 1	0.090	0.189	0.329
平行样品 2	0.090	0.182	0.312
平行样品 3	0.090	0.185	0.317
平行样品 4	0.090	0.187	0.323
平行样品 5	0.092	0.186	0.330
平行样品 6	0.092	0.187	0.323
平行样品 7	0.091	0.184	0.300
平均值	0.091	0.186	0.319
标准偏差/%	0.106	0.220	0.992
相对偏差/%	0.550	0.000	0.160

3 讨论

连续流动分析仪具有分析速度快,效率高,样品和试剂消耗量少等特点,在科研与监测中也已广泛应用。目前国内尚未制定土壤氰化物连续流动分光光度法的相关标准^[24],但对于连续流动测定土壤氰化物的方法其实早有研究。例如在2012年殷伟庆等^[4]通过流动注射测定土壤氰化物并与传统分光光度法对比,结果表明,流动注射法的精密度和准确度均满足监测要求,并且与传统法相对标准偏差小于1%;林休休等^[6]在2014年同样验证了连续流动法的准确性和回收率。以上研究均通过模拟土壤标准样品或实际土样加标等形式验证方法准确度,存在可能的人工操作误差情况。

本研究通过有证标准样品先一步验证试验准确度,再通过实际土样加标的形式计算本方法的加标回收率,多角度证明了连续流动方法测定农田土壤氰化物的可行性。选取回收率、高稳定性强的酒石酸蒸馏法作为前处理措施,操作相对简单,并且在连续流动分析中测得检出限较低、重复性好,准确度和回收率都相对较高,分析速度快,且通过分光光度法测定相同样品结果对比,该方法具有与分光法同样的精准性。整个过程由仪器自主测定分析,自动化程度高,提供了安全、便捷、高效率的分析方法^[25],减少了人工操作分析带来的误差和不确定因素^[26],提高了测定结果的准确性,适合大批量样品的连续快速分析。本文通过连续流动分光光度法测定农田土壤氰化物的验证试验,可以为土壤氰化物的检测工作提供更多有益的监测依据,以便更好更高效地为环境保护及环境管理工作提供真实可靠的科学支撑。但近年来流动分析分光光度法测定土壤氰化物的研究中,土壤前处理的流程仍然相对复杂,没有完全实现自动化测试过程,简化前处理方法的问题亟待解决,未来将有计划地进行针对性研究。

4 结论

本研究通过连续流动分光光度法测定农田土壤氰化物含量分析其试验条件及可应用流程。通过酒石酸蒸馏法制备馏出液,经过连续流动仪自主分析测定土壤中氰化物含量。结果表明,通过

连续流动分光光度法绘制的校准曲线线性良好,相关系数达到0.999以上,检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相应检出下限为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;对有证标准样品的平行测定试验得到标准偏差为1.43%~8.79%,相对标准偏差为0.28%~1.52%;对3种实际土壤进行加标回收试验,分别加标高、中、低3种浓度,回收率在94.2%~105.0%,表明方法的重现性和稳定性良好。与分光光度法测得结果对比,相对偏差均在1%以下。连续流动分光光度法测定农田土壤氰化物流程简单,自动化程度高,适宜对大批量样品快速测定。

参考文献:

- [1] 黄燕平. 含氰土壤污染治理技术综述[J]. 智能城市, 2021, 7(3): 107-108.
- [2] 郑倩倩, 马彩娟, 黄诚. 连续流动在线蒸馏法测定木薯淀粉中氰化物[J]. 公共卫生与预防医学, 2021, 32(4): 55-58.
- [3] 梁娜. 氢氧化钠在土壤氰化物与总氰化物测定中的影响[J]. 科技风, 2018(3): 174-175.
- [4] 殷伟庆, 郭蕾, 许后芳, 等. 流动注射仪测定农村土壤中氰化物[J]. 环境科技, 2012, 25(6): 54-56.
- [5] 葛仲义, 陈永红, 王菊, 等. 含硫化物、硫酸盐水质中易释放氰化物测定方法研究[J]. 黄金, 2021, 42(2): 90-93.
- [6] 林休休, 蔡晔, 李月娥. 连续流动分析法测定土壤和底泥中总氰化物的方法研究[J]. 环境科技, 2014, 27(3): 58-61.
- [7] 张健, 梁斐斐, 付彤. 连续流动注射分析法测定总氮研究[J]. 山东化工, 2022, 51(7): 130-132, 135.
- [8] ZHI Z, RÍOS Á, VALCÁRCEL M. Continuous-flow method for the determination of phenols at low levels in water and soil leachates using solid-phase extraction for simultaneous preconcentration and separation[J]. Analyst, 1996, 121: 1-6.
- [9] HANSEN E H, WANG J H. The three generations of flow injection analysis[J]. Analytical Letters, 2004, 37(3): 345-359.
- [10] 徐月梅, 李晶, 黄瑞东. 土壤中总氰化物分析方法的研究[J]. 山东环境, 1998(5): 17-18.
- [11] 冯思敏, 孙文, 孙绪博. 异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定土壤氰化物和总氰化物方法研究[J]. 南方农业, 2021, 15(34): 74-78.
- [12] 崔洪波, 朱兆海, 方肇伦. 土壤和水质中氰化物的流动注射分析[J]. 环境化学, 1984, 3(1): 48-52.
- [13] 马海丽, 孙军, 邓保军. 流动注射仪在线测定水中总氰化物的应用[J]. 中国卫生工程学, 2006, 5(4): 229-230.
- [14] 李永立, 张晓, 刘俊妙, 等. 全自动水汽蒸馏-流动注射分析仪联用测定土壤中的氰化物[J]. 广州化工, 2022, 50(4): 100-102.
- [15] VILA M M D C, SALOMÃO A A, TUBINO M. Flow injection analysis of vancomycin[J]. Ecletica Química, 2008, 33(2): 67-72.

[16] 闵巍,周红霞.连续流动注射分光光度法测定白酒中氰化物[J].实用预防医学,2018,25(2):246-248.

[17] 曾嘉.异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定水中总氰化物的探讨[J].环境监测管理与技术,2012,24(3):72-74.

[18] 王媛,汪小丰.流动注射分析法测定生活饮用水中氰化物[J].江苏预防医学,2006,17(1):62-63.

[19] 连正豪.SKALARSAN⁺⁺连续流动分析法测定水中总氰化物的比对研究[J].环境科技,2013,26(4):42-45.

[20] 杨琳.流动注射测量氰化物的方法[J].陕西水利,2021(3):81-82,85.

[21] 张侗琳,屈海英,徐德江,等.流动注射-分光光度法测量总氰化物的研究[J].山东化工,2023,52(2):132-134.

[22] 黄红,蔡慧,高月华.流动注射分析测定总氰[J].环境研究与监测,2006,19(3):30-31.

[23] 裴玲芳,肖美玲,吴政,等.SKALARSAN⁺⁺连续流动注射仪测定土壤中的氰化物应用研究[J].工程技术,2020(2):291-293,296.

[24] 王炜,朱晓丹,魏君,等.气液分离吸收-异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定固体废物浸出液中氰化物[J].理化检验-化学分册,2021,57(2):183-186.

[25] 房彬,张建,李玉庆,等.土壤氰化物污染生物修复技术研究进展[J].化工环保,2016,36(4):375-380.

[26] 徐晓宇,陈任翔,王钊.一种新型蒸馏收集器提取土壤中的总氰化物[J].理化检验-化学分册,2016,52(6):669-671.

Continuous Flow Spectrophotometry for Determination of Cyanide in Farmland Soil

WANG Qi, LI Huiming, ZHANG Peng, ZHANG Liu, CAO Yunhong, XU Tiantian, JIANG Xuehui, GUO Shiyu

(Changchun Ecological Environment Monitoring Center, Changchun 130000, China)

Abstract: In order to monitor the increasing cyanide contamination in soil, and in response to the increasing monitoring tasks and the large number of monitoring samples, the actual soil samples and certified reference samples were analyzed by continuous flow spectrophotometry. The detection limit, accuracy and recoveries of the method were measured, and suitable experimental conditions and instrument parameters were found. The results were compared with those of traditional spectrophotometer, showed that the actual samples measured by the continuous flow spectrophotometry were not much different from the spectrophotometer ones, and the detection limit was 0.01 mg·kg⁻¹ by multiple parallel measurements in a blank laboratory, the detection limit was 0.04 mg·kg⁻¹, and the standard deviation and relative standard deviation were 1.437%—8.789% and 0.283%—1.520%, respectively. The recoveries of soil samples were from 94.2% to 105.0%. The results of the study on continuous flow spectrophotometry for the determination of cyanide in farmland soils showed that the method was of high precision and accuracy with lower detection limits and higher stability and reproducibility in accuracy experiments, because of its automatic sampling and testing process, it can monitor a large number of samples in a short time, and the analysis efficiency is high and the degree of automation is spectrophotometer, it has a broad prospect in practical application.

Keywords: farmland soil; cyanide; continuous flow spectrophotometry

欢迎关注本刊微信公众号

