doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2016.04.017

两种处理方式对测量土壤重金属元素含量结果的影响

史洪洲[1],刘永安[1],汪扬媚[2],周 倩[3],蔡光泽[3]
(1.凉山彝族自治州林业科学研究所,四川 凉山 61500;2.四川农业大学农学院,四川 雅安 625014;
3.西昌学院农业科学学院,四川 凉山 615014)

摘 要:为探讨不同处理方式对土壤中重金属含量测量结果的影响,本实验通过湿法消解和高压密封消解两种处理方法消解四川盆地标准土壤(GSS-14),利用原子吸收法测定标准土壤消解液中镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)和铬(Cr)含量。结果表明:(1)采用两种消解方法均能将土壤样品中的Cd、Pb、Cu和Cr重金属元素消解出来,样品检出线均低于0.05 μg·l^{-1};(2)高压密封消解法消解效果优于湿法消解,从试验结果看出,高压密封法测定结果的精密度和准确度相对湿法消解较高,测定结果准确可靠;(3)高压密封消解法可有效控制样品的损失及污染,且前处理操作过程较湿法消解简单、省时、省力,称样量和酸用量较少,环境污染小,能够满足土壤检测分析的要求,因此该法可以作为一种可行的土壤重金属元素分析方法。

关键词:湿法消解;高压密封消解;标准土;重金属;差异性
中图分类号:S714 **文献标识码**:A **文章编号**:1003-5508(2016)04-0079-05

The Influence of Two Digestion Methods on Measuring the Content of Heavy Metal in Soil

SHI Hong-zhou[1*] LIU Yong-an[1] WANG Yang-mei[2] ZHOU Qian[3] CAI Guang-ze[3]
(1. Liangshan Institute of Forestry, Liangshan 61500, Sichan; 2. College of Agriculture, Sichan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichan; 3. College of Agriculture, Xichang College, Liangshan 615014, Sichan)

Abstract: In order to explore the influences of the different digestion methods on measuring the content of heavy metal in soil, in this experiment, two different digestion methods, the wet-digestion and high pressure sealed digestion methods, were used to measure the content of Cd, Pb, Cu and Cr in the standard soil of Sichuan Basin by adopting atomic absorption spectrometry. The result showed that (1) the wet digestion and the high pressure sealed digestion methods were able to digest Cd, Pb, Cu and Cr. The sample detection was all below 0.05 μg·l^{-1}; (2) The effect of the high pressure sealed digestion methods was better than that of the wet digestion method, and the relative standard deviation or accuracy of high pressure hydrothermal decomposition was more trustful than that of the wet digestion; (3) the high pressure sealed digestion method was effectively able to control the sample loss and more simple, time-saving, even to reduce the using of acid and environmental pollution. Thus the high pressure hydrothermal decomposition method would be used as a practicable method of analyzing the content of heavy metal in soil.

Key words: Influence, Wet digestion, High pressure sealed vessels digestion, Soil Heavy metal

收稿日期:2016-05-11
基金项目:四川省林业厅林产品质量安全监测项目。
作者简介:史洪洲(1990-),男,在读博士生,主要从事林产品质量安全监测工作,E-mail:95547063@qq.com。

镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)和铬(Cr)等重金属元素是土壤中主要的无机污染物之一,随着工业的发展,大量未经处理的、含有重金属的农药、磷肥、污水及废弃物被排入环境当中,使得农田土壤环境和农作物遭受了不同程度的破坏。土壤是植物生长的载体,重金属污染可通过食物链危及人类的健康甚至生命[1,2]。重金属污染的多源性、隐蔽性和污染后果的严重性,决定了土壤,特别是农田土壤中重金属含量测定的迫切需求。在土壤中,重金属一般以化合态形式存在,在检测时需要对样品进行前处理消解过程,使得重金属以离子状态存在于试液中才能进行客观准确地检测分析。样品的前处理是为了去除干扰因素,保留完整的被测组分,或使被测组分浓缩。此外,不同的前处理方式对测定结果的准确性影响很大。目前,土壤中的测定都是使用国家标准分析方法,在适量的样品中加入硝酸、高氯酸、氢氟酸等氧化性强酸,结合加热来破坏有机物。但在消解过程中,酸的比例不当会导致产生大量的有害气体,存在爆炸的潜在危险;同时,在消解过程中酸的比例不当也可能引起较大的空白值,引起实验结果偏差。

目前四川省内各级林产品监测站多采用湿法消解和高压密封消解两种消解方式对土壤样品进行前处理,确立合适的消解方法不仅可以准确测定重金属含量,还可以节省时间,提高消解效率及工作效率[3,4]。因此本研究采用湿法消解和高压密封消解两种消解方式对 Cd 、Pb、Cu 和 Cr 4 种重金属元素测定结果的影响,以四川盆地典型土壤(国家标准土壤 GBW07428(GSS - 14))为消解受体,通过探讨、比较分析,旨在建立一种精密度好、消耗少,可快速、大批量检测四川盆地土壤重金属含量的方法,为评价土壤的环境质量、优化农林业产业结构、科学管理提供技术保障,为土壤污染治理和修复工作提供理论支撑,为促进农业生态环境的合理保护及利用提供技术支撑[5,6]。

1 实验材料与方法

1.1 实验地点:

本实验于凉山州林科所林产品监测站中进行。

1.2 实验仪器与试剂

1.2.1 主要仪器

GHP600 型石墨消解仪,奥谱勒仪器有限公司;AA-6880 型原子吸收分光光度计,日本岛津公司;ESS20A 型电子分析天平,瑞士 Precisa 公司;UPH-I-10T 型超纯水器,四川优普超纯科技有限公司;PF200 型烘箱,英国 Carbolite 公司。

1.2.2 试剂

分析试剂:硝酸(HNO_3),盐酸(HCL),高氯酸($HCLO_4$),氢氟酸(HF)。实验过程中所用试剂均为优级纯;实验用水均为去离子水;玻璃量具,塑料移液管,50 mL 聚四氟乙烯坩埚,高压消解罐内罐均用硝酸(1∶4)浸泡过夜,使用前用清水清洗一遍,蒸馏水清洗一遍,去离子水清洗两遍。

1.2.3 标准溶液及标准土样

标准溶液:Cd 元素标准溶液,GSB 04-1721-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心;Pb 单元素标准溶液 GSB 04-1742-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心;Cu 元素标准溶液 GSB 04-1725-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心;Cr 元素标准溶液 GSB 04-1723-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心(以上标准溶液标准值均为 1000 μg/mL)。标准土壤样品:国家土壤成分分析标准物质 GBW07428(GSS-14)。

2 实验方法

2.1 标准土壤消解方法

2.1.1 湿法消解

称取标准土样于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中(用马克笔标号 1 - 5 及 CK_1,CK_2)。样品土壤重量见表 1;滴入 8 滴去离子水润湿土样后加入 10 mL 浓盐酸(HCL),将坩埚置于石墨消解仪上 140 ℃加热,使样品初步分解,待蒸发至约 2 mL ~ 3 mL 时取下稍冷;加入 10 mL 浓硝酸(HNO_3),10 mL 氢氟酸(HF),5 mL 高氯酸($HCLO_4$),摇晃均匀后加上坩埚盖,置于石墨消解仪上 180 ℃ 加热 1 h 后揭开坩埚盖;升高温度至 220℃继续加热除硅,为达到良好的飞硅效果,期间应经常摇动坩埚;加热至冒浓厚白烟时,加盖分解坩埚壁上黑色有机碳化物;待坩埚壁上黑色有机物消失后开盖,取下坩埚;用去装有去离子水的洗瓶冲洗内盖表面于坩埚内,将坩埚放回石墨消解仪继续加热至内容物黏稠状;取下稍冷后,加入 1 ml(1 + 1) HNO_3,并用去离子水少量多次冲洗坩埚,用滴管吸净全部消解液并转移到 25 ml 容量瓶定容摇匀。

表 1　两种消解方法处理所称土样质量

Tab. 1　The quality of soil sample by two methods of digestion process

编号	1	2	3	4	5	CK_1	CK_2
湿法重量(g)	0.5002	0.5003	0.5005	0.5004	0.5005	0	0
高压密封重量(g)	0.5003	0.5004	0.5000	0.5004	0.5005	0	0

2.1.2　高压密封消解步骤

称取标准土样于压力消解罐内罐中(用马克笔标号 1 ~5 及 CK_1,CK_2),样品土壤重量见表 2;滴入 8 滴去离子水润湿土壤后加入 6 mL HNO_3,浸泡 30 min;加入 5 ml HF,2 ml $HCLO_4$,充分浸润;盖紧罐盖,安装好消解罐;将消解罐放入烘箱中,于 170℃进行密闭消解 5 h;关闭电源,打开烘箱门,稍冷后取出消解罐放于通风橱降温,冷却至室温后取出内罐;打开罐盖,将内罐置于石墨消解仪上 120℃进行赶酸至内容物呈黏稠状;取下稍冷后,加入 1 ml(1 + 1) HNO_3,用去离子水少量多次冲洗压力消解罐内罐后用滴管吸净消解液并全部转移到 25 ml 容量瓶定容摇匀。

2.2　标准液的配制

根据标准土各元素含量范围,设置不同标准液浓度梯度(如表 3)。

2.3　上机检测

待测液通过原子吸收分光光度计进行测定,其中 Pb、Cu、Cr 采用火焰法进行测定,测定 Cd 时,采用石墨炉法进行检测。

按照表 2 和表 3 的条件设置仪器条件,待完成仪器性能检查及优化,使之进入最佳测试状态后,绘制工作曲线,然后测定样品消解液,根据标准曲线计算出试样含量。

3　结果与分析

3.1　标准曲线的绘制

在仪器工作条件下,对各元素的标准溶液系列进行测定,以吸光度为纵坐标,各元素的浓度为横坐标绘制标准曲线,其线性回归方程及相关系数(见表 4)。

表 2　火焰法测定时的工作条件

Tab. 2　The working condition of atomic absorption spectrometry

元素	波长(nm)	I233(mA)	I2433(mA)	狭缝(nm)	火焰类型	流量($L \cdot min^{-1}$)	燃烧器高度(mm)
Cu	324.8	8	8/100	0.7	空气 - 乙炔	1.8	7
Pb	283.3	10	8/300	0.7	空气 - 乙炔	2.0	7
Cr	357.9	10	10/600	0.7	空气 - 乙炔	2.8	9

表 3　石墨炉法测定时的工作条件

Tab. 3　The working condition of graphite furnace atomic absorption spectrometry

元素	波长(nm)	灯电流(mA)	狭缝(nm)	干燥(℃/s)	蒸发(℃/s)	灰化(℃/s)	原子化(℃/s)	清洁(℃/s)	进样量(μL)
Cd	228.6	6	0.7	150/20	250/20	350/23	1700/2	2500/2	20

表 4　原子吸收光谱的线性、灵敏度、检出限

Tab. 4　Linearity, sensitivity and detection limit of atomic absorption spectrometry method

元素	标准液浓度($ng \cdot mL^{-1}$)	回归方程	相关系数	最低检出限($ng \cdot mL^{-1}$)
Cd	0,1,2,4,6,8	$y = 0.14975x + 0.0271$	$R = 0.9990$	0.0028
Pb	0,100,200,300,400	$y = 0.00002x + 0.00251$	$R = 0.9994$	0.0101
Cu	0,100,200,400,500,600,700	$y = 0.00013x + 0.00399$	$R = 0.9993$	0.0158
Cr	0,500,1000,1500,2000,2500	$y = 0.00002x - 0.00061$	$R = 0.9997$	0.0017

3.2　检出限和精密度

对湿法消解和高压消解两种前处理方法的全流程试剂空白溶液连续平行测定 20 次,以 3 倍标准偏差作为方法检出限。从表 5 结果可以看出,两种分解方法的检出限差异不大,一般来说,检出限相差两倍以内均无显著性差异。

通过比较 Cd、Pb、Cu 和 Cr 4 种元素分别采用两种消解方法结果的相对标准偏差,可以评价两种消解方法的精密度。从表 5 可得,Cd 和 Pb 两种元素在采用高压密封消解时相对标准偏差较湿法消解

小,说明采用湿法消解测定土壤样品中 Cd 和 Pb 元素的精密度低于高压密封消解。

表 5 两种消解方法的检出限和精密度

Tab. 5 The relative standard deviation and accuracy by two methods of digestion process

元素	检出限($\mu g \cdot l^{-1}$)		精密度(RSD%)	
	湿法消解	高压密封消解	湿法消解	高压密封消解
Cd	0.032	0.031	5.03	1.88
Pb	0.026	0.024	1.44	1.37
Cu	0.042	0.036	0.67	0.87
Cr	0.102	0.092	1.17	1.49

3.3 标准土壤重金属含量的测定结果

将两种消解方法测定结果与标准土给定值进行对比,从表 6 可知,采用两种消解方式处理的 Cd、Pb、Cu、Cr 的测量结果都在标准土给定值范围内,说明两种消解方法的准确度皆符合实验要求。其中采用湿法消解的 Cd、Cu、Cr 测定结果略高于高压密封消解处理。

表 6 原子吸收光谱法对 GBW07428(GSS-14)样品的测定结果

Tab. 6 Testing results of soil sample GBW07428(GSS-14) by atomic absorption spectrometry

元素	湿法消解含量($ng \cdot mL^{-1}$)	高压密封消解含量($ng \cdot mL^{-1}$)	GBW07428 标准值($ng \cdot mL^{-1}$)
Cd	0.1826	0.2096	0.18-0.22
	0.2031	0.2038	
	0.1825	0.2073	
	0.1803	0.2031	
	0.1839	0.1997	
Pb	31.7552	30.6552	30-32
	30.5639	30.1555	
	30.8478	30.1796	
	31.2489	29.5571	
	31.1499	30.4607	
Cu	26.5638	27.1936	26.3-28.5
	26.7004	27.2236	
	26.5479	26.8226	
	26.4823	27.4363	
	26.9346	27.3676	
Cr	67.1724	70.4938	67-73
	67.1922	70.3420	
	67.8272	71.0361	
	68.3028	72.7941	
	69.0635	70.2519	

4 讨论

4.1 检出限的比较

在以往报道中,关于检出限的讨论,多数学者倾向于方法检出限的比较[6-7]。但是只有当空白含量为零时,样品检出限才等于方法检出限。由于空白含量往往不为零,加之空白含量及其波动的存在,实际上样品检出限可能要比方法检出限大得多;同时分析方法检出限采用的是一系列标准物质,基体各不相同,因此只能是一类型样品的平均检出限,并非严格适用于单个样品。正因为如此,在实际使用中,样品检出限要比方法检出限要有意义得多。当被测样品种类变化或测定所用试剂和环境变化时,即使使用同一分析方法,样品检出限可能相差很大。在痕量分析时,测量结果的可靠性在很大程度上取决于空白值的大小及空白值的波动情况。本实验中,两种分解方法的样品检出限均不超过 0.05 $\mu g \cdot l^{-1}$,符合实验要求,高压密封消解检出限略小于湿法消解,这也证明了高压密封消解在样品检出限上略优于湿法消解。

4.2 消解过程酸用量和时间对结果的影响

在土壤重金属检测中,湿法消解大多采用国标法,可是采用国标法消解重金属过程中需要消耗大量试剂和时间,放置时间越长,酸挥发越多,损失越多。为了达到完全消解的目的,伴随着酸的加入,其所带杂质含量增加,影响实验结果的重复性[4,8-9]。本文湿法消解方案通过参考陈武军[10]等人研究结果,在多次实验的基础上进一步修改完善,采用 HNO_3: HF: $HCLO_4$ = 10: 10: 5体系,同时缩短了消解时间,根据结果的准确性、重复性可知,本文湿法消解方案符合实验要求。

高压密封消解方案的选择参考了王北洪[1]和刘宗英[11]的研究结果,在多次预实验的基础上,选择了硝酸-氢氟酸-高氯酸体系,虽说硝酸-氢氟酸-过氧化氢体系消解更安全,赶酸更容易,但过氧化氢在长时间高温条件下容易挥发,影响结果的重复性。同时经反复试验,高温加热时间也从前人研究报道的 4 h[12]增加至 5 h。

4.3 消解方案的测量结果和精密度比较

从以上结果分析得出 Cd、Cu、和 Cr 3 种元素采用高压密封消解法消解结果的平均值更接近标准值,引起这种结果的原因可能是在湿法消解过程中需要经过几次敞口消解,在这期间可能会导致这些元素的损失,而造成实验的误差[13-14],也可能是形成了盐沉淀[15~16],进而导致其测定值偏低。高压密封消解的消解过程中始终保持密封状态,少有元素损失发生,这也正是采用高压密封消解法消解结果的平均值均大采用湿法消解结果的平均值的原因。

从上述两种方法精密度比较看出,两种消解方法对 Cu、Pb 和 Cr 的精密度差距不大,但对 Cd 精密度差异显著,导致这种结果可能是在湿法消解过程中受人为因素影响更大,如消解终点的确定,消解飞灰酸的用量等。

5　结论

上述对比实验的结果表明,采用湿法消解与高压密封消解两种方法都能较准确地测出土壤样品中的各种重金属含量值,所以两种方法可等效使用。湿法消解虽然耗时较短,但操作过程受实验者影响较大,易导致元素损失。相比于湿法消解,高压消解罐是利用外部加热,在密闭的消解罐内产生高温高压来达到快速消解难溶物质的目的,由于是密闭体系,也能防止挥发性元素的损失。

高压密封消解法测定样品准确度高,精密度好,操作方便,能大大缩短消解时间,并且由于加酸量少、基体干扰减少,可提高工作效率。需要注意的是操作过程中应防止温度太高,罐压过大,以免造成消解罐内消解液外泄,造成样品损失。综上所述,高压密封消解处理以其省时、方便、安全和准确等优点,可在土壤重金属检测工作上推广使用。

参考文献:

[1]　王北洪,马智宏,付伟利. 密封高压消解罐消解 - 原子吸收光谱法测定土壤重金属[J]. 农业工程学报,2008,24(2):255 ~ 259.

[2]　周宝宣,袁琦. 土壤重金属检测技术研究现状及发展趋势[J]. 应用化工,2015,44(1):131 ~ 145.

[3]　黄智伟,王宪,邱海源等. 土壤重金属含量的微波法与电热板消解法测定的应用比较[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2007,46(1):103 ~ 106.

[4]　龙加洪,谭菊,吴银菊,等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. 中国环境监测,2013,29(1):123 ~ 126.

[5]　刘德盟,金研,金庆辉,等. 基于溶出伏安法的铋微阵列电极检测饮料中的铅和镉[J]. 分析化学,2011,39(11):1748 ~ 1752.

[6]　房超,周微,宋薇. 湿法消解石墨炉原子吸收标准加入法测定土壤中的镉[J]. 化学分析计量,2015,24(1):74 ~ 76.

[7]　王艳洁,那广水,王震,等. 检出限的涵义和计算方法[J]. 化学分析计量,2012,21(5):85 ~ 88.

[8]　徐进力,邢夏,张勤,等. 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定铜矿石中银铜铅锌[J]. 岩矿测试,2010,29(4):377 ~ 382.

[9]　史军. 电感耦合等离子质谱法测定岩石、土壤、水系沉积物中的微量银[J]. 当代化工,2013,42(4):526 ~ 528.

[10]　陈武军,王珊,唐智,等. 湿法消解原子吸收光谱法连续测定土壤中铜锌铅镉[J]. 内江师范学院学报,2012,27(8):62 ~ 64.

[11]　刘宗英. 密闭高压罐消解同时测定土壤中铅和锌[J]. 四川冶金,2015,37(5):57 ~ 63.

[12]　张芙蕖,蒋晶晶. 三种土壤消解方法的对比研究[J]. 环境科学与管理,2008,33(3):132 ~ 134.

[13]　杨启霞,韩吉衢,孙海燕. 土壤 Pb、Cd 测定过程中溶样方法的改进[J]. 中国环境监测,2006,22(3):46 ~ 48.

[14]　马剑丽,倪群英. 微波消解 - 火焰原子吸收法测定土壤中铜锌铅镍锰[J]. 广州化工,2006,34(4):61 ~ 62.

[15]　许海,王洁琼等. 土壤重金属测定中不同消解方法的比较[J]. 常州工学院学报,2008,21(2):70 ~ 74.

[16]　王晓雯. 不同酸消解方法在土壤重金属测定中的比较研究[J]. 中国环境管理干部学院学报. 2014,24(6):66 ~ 68.