

## 土壤重金属测定两种前处理方法的比较\*

样品的前处理方法对于土壤中重金属含量的准确测定是一个重要的环节。国外许多文献是基于对土壤样品的王水消解方法,如 ISO 方法 11466 和欧洲 DIN 38414 S7 王水法,该方法广泛地应用于土壤、沉积物和灰尘等复杂基体的研究。而我们多采用混酸完全消解的方法,如国家标准方法 GB/T 17140 和 GB/T 17139 等;台湾环境监测所公布的土壤消解方法 (N EA S321.63B) 近似国外的王水消解法,与美国环保局 USEPA SW 846-3050 酸溶方法也有些类似。

本文用四酸完全消解法和王水提取法进行研究,并对上述方法在三种不同土壤重金属含量条件下对测定结果的影响做一比较,为类似研究提供参考。

### 1 土壤样品的前处理和分析

土壤样品由台湾环泰国际有限公司提供,分 A、B、C 三瓶。其中 A 样和 B 样分别来自台湾省台中和彰化污染区的沉积土,C 样为欧洲土壤标准物质 CRM 7003 其中欧洲土壤标准物质的标准值如表 1 所示。

表 1 欧洲的土壤标准物质 CRM 7003 的标准值\* ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
王水提取量	0.32 (0.03)	42.4 (3.6)	25.4 (0.9)	28.8 (1.2)	25.2 (1.1)	69.4 (1.8)
总量	0.32 (0.04)	79.8 (6.7)	29.1 (0.8)	31.3 (1.5)	33.5 (2.4)	81.0 (7.6)

\* 数据以平均值和括号内的不确定度表示

以欧洲土壤标准物质作为质控样。另外两种样品作为盲样。分别经过混合、搅拌、粉碎、过 100 目筛,分装,用  $\text{Co}^{60}$  照射灭菌。在混匀、搅拌,完成均匀性和稳定性实验后以 40g 样品为一单元进行分装,盛于聚丙烯瓶中。土壤样品分别用四酸 ( $\text{HNO}_3\text{-HClHF-HClD}_4$ ) 完全消解和王水消化法处理。

**四酸消解法** 称取 0.1g 土壤样品置于聚四氟乙烯坩埚中,加入 3ml 盐酸,2ml 硝酸,在特制的铝电热板上 110℃ 下保持 1h 再加入 3ml 氢氟酸,1ml 高氯酸,利用铝电热板上的余热保温放置过夜。在 130℃ 下加热 2h 驱赶氢氟酸,继续升温到 150℃,使高氯酸白烟冒尽。反复加酸待彻底消解蒸干后,加 1ml 王水使盐类溶解,然后转移到 10ml 比色管定容,测定。

**王水提取法** 称取 3g 土壤样品置于 250ml 反应瓶中,先以 0.5—1ml 水湿润样品。缓慢加入 21ml 浓盐酸,再慢慢加入 7ml 浓硝酸,摇匀。将回流冷凝管接到反应瓶中,静置 16h,偶尔摇晃使其充分反应。缓慢加热溶液到回流温度。使溶液在沸腾状态下维持约 2h,并保持回流区域在冷凝管高度三分之一以下。冷却样品至室温后,以约 10ml 0.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀硝酸冲洗反应瓶,并收集于反应瓶中。将反应瓶中的溶液倒入 100ml 容量瓶中,以 0.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀硝酸冲洗反应瓶,并收集于容量瓶中,加水到标线,加盖定容摇匀,待不溶物沉降后,取上清液分析。若不溶物不易沉降,需用 Whatman 40 号滤纸过滤或以 2000—3000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10min 后取清液分析。为研究不同取样量对分析结果的影响,将王水提取法中的取样量定为约 1g,其余条件不变,将所得结果与取样量为 3g 时的分析结果作一比较。

以上两种方法均需同时在称样时测定土壤含水量,用来校正计算结果。

样品采用 ICP-AES (热电公司的 R IS Advantages) 进行分析,高频发生器功率 1350W,辅助气流量是 0.5  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,积分时间 30s,载气压力 27psi。重金属元素的测定谱线分别为 Cd 228.8nm, Cr 267.7nm, Cu 324.7nm, Ni 231.6nm, Pb 220.3nm, Zn 213.8nm。实验数据经过 SPSS 软件分析,版本为 SPSS 10.0。

### 2 两种方法测定结果的比较

从表 2 可以看出, C 样、A 样和 B 样中重金属的含量从低到高,各自代表了三种污染水平的土壤。在不同污染水平和土壤重金属含量条件下,两种不同前处理方法的测试结果差异比较明显,王水提取法所得的 Cr、Cu、Pb 等重金属含量不同程度地低于四酸完全消解法的结果。表中,两种方法对 Cr、Cu、Pb 和 Ni 的测定结果差异较大,本实验

2005 年 8 月 17 日收稿。

\* 国家重点基础研究平台工作项目 (2004DEA10160) 和中国科学院创新项目 (K CX3-SW-431) 资助。

中, 在土壤 Cd和 Zn浓度较高时, 两种消解方法的差异不明显, 原因有待探讨. 结合表 1, 在土壤含 Cd量从低到高时, 两种消解方法对 Cd测定的结果差异不显著. 对照表 2中 C样与表 1标准值的结果, Cr的测定结果略显偏高, 而 Pb和 Zn略显偏低.

表 2 王水提取法和四酸消解方法的结果比较\* ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

土壤样品	Cd (228.8nm)	Cr (267.7nm)	Cu (324.7nm)	Ni (231.6nm)	Pb (220.3nm)	Zn (213.8nm)	
C	王水提取法	—	48.2±3.8	26.3±0.5	28.5±1.0	21.2±0.5	66.5±2.8
	四酸消解法	—	80.3±2.3*	29.9±1.1*	31.2±1.5*	33.4±1.4*	81.2±3.0*
A	王水提取法	—	355±8	163±4	295±7	19.0±0.6	83.8±2.4
	四酸消解法	—	389±12*	169±6 <sup>n</sup>	332±11*	25.8±1.1**	93.0±3.1**
B	王水提取法	33.4±1.0	1943±17	2949±49	4060±30	163±1	6916±98
	四酸消解法	35.5±1.5 <sup>n</sup>	2024±34*	3143±54*	4184±55*	187±4*	6943±110 <sup>n</sup>

\* 表中数据以平均值±标准偏差表示; \*\* 表示差异极显著,  $P < 0.01$ , <sup>n</sup>为不显著, 下表同.

### 3 不同取样量对王水提取结果的影响

由于王水提取法的取样量较大, 本实验将 1g土壤所得结果与 3g土壤进行比较, 测试结果见表 3. 从表 3可以看出, 在土壤重金属含量偏低时, 除 Pb外, 取 3g土壤和 1g土壤样品的测试结果差异均不明显. 在土壤重金属含量中等时, 取样量增加, Ni的测试结果明显偏低, 而 Pb的结果有所增加, Cr、Cu和 Zn之间的差异不显著. 当土壤重金属浓度较高时, 不同取样量之间的结果差异明显, 其中 Cr的结果偏低. 在本实验中, 不同取样量对 Zn测试结果经统计分析差异不显著.

表 3 不同取样量对王水提取结果的影响 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

土壤样品	m/g	Cd (228.8nm)	Cr (267.7nm)	Cu (324.7nm)	Ni (231.6nm)	Pb (220.3nm)	Zn (213.8nm)
C	≈ 1	—	46.4±2.8	26.2±0.2	28.6±0.7	20.2±0.5	66.3±0.7
	≈ 3	—	48.2±3.8 <sup>n</sup>	26.3±0.5 <sup>n</sup>	28.5±1.0 <sup>n</sup>	21.2±0.5 <sup>n</sup>	66.5±2.8 <sup>n</sup>
A	≈ 1	—	350±4	163±2	317±4	18.1±0.1	84.8±3.7
	≈ 3	—	355±8 <sup>n</sup>	163±4 <sup>n</sup>	295±7*	19.0±0.6 <sup>n</sup>	83.8±2.4 <sup>n</sup>
B	≈ 1	32.0±0.2	1964±17	2890±10	4079±26	162±1	7187±29
	≈ 3	33.4±1.0 <sup>n</sup>	1943±17*	2949±49 <sup>n</sup>	4060±30 <sup>n</sup>	163±1 <sup>n</sup>	6916±98 <sup>n</sup>

### 4 结论

王水提取法的优点是实验过程避免了使用氢氟酸和高氯酸等试剂, 通过控制加热温度和冷凝水可以有效地减小酸挥发对操作人员的影响, 对标准物质的均匀性要求较低; 缺点是取样量较大, 对标准物质的消耗较大, 加热过程需要冷却水, 且结果受实验过程的影响较大. 四酸完全消解方法的样品消耗少, 对标准物质的均匀性要求较高. 在本次实验初期, 假设王水提取法与盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸法, 因此, 处理土壤样品后主要剩余的是一些硅酸盐残渣, 重金属的结果差异可能不大. 实验表明, 对不同污染程度的土壤, 二种方法之间的分析结果对 Cu、Pb等重金属元素均存在显著差异. 对于王水提取方法, 在土壤重金属含量不高的情况下, 适当降低取样量对 Cr、Cu、Zn等影响不显著.

致谢: 向提供土壤样品和测定方法的台湾环泰有限国际公司总经理曾昭荣先生和国家地质实验中心王亚平研究员表示感谢.

李海峰<sup>1,2</sup> 王庆仁<sup>1</sup> 朱永官<sup>1</sup> 供稿

(1 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085 2 国家标准物质研究中心, 北京, 100013)