

反王水消解法测定土壤中重金属的方法研究

陆建华¹, 顾志权¹, 钱卫飞¹, 张洪雁¹, 黄春祥¹, 李意坚¹, 何萍¹, 黄标²

1. 张家港市农产品质量检验测试站, 江苏 张家港 215600;

2 中国科学院 南京土壤研究所 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008

摘要: 反王水消解法测定土壤中重金属元素含量, 使用化学试剂少, 操作简便, 省去了国标方法中的剧毒、剧腐蚀试剂, 受到土壤科学工作者的关注; 但有必要对该方法的准确度和精密度进行评价。本文采用反王水压力消解罐消解, 原子吸收分光光度计测定了土壤标准物质和待测样品中 Cu、Pb、Cr、Cd 等元素的含量, 并进行了加标回收试验。测定结果显示, 标准物质测定值与标准值之间无显著性差异, 相对标准误差为 $-4.8\% \sim 5.3\%$; 多次测定的变异系数为 $0.31\% \sim 2.83\%$; 回收率为 $88.5\% \sim 96.7\%$ 。表明该方法的准确度和精密度均符合要求。因此, 该方法在土壤重金属全量分析中有很好的适用性。

关键词: 土壤; 反王水消解; Cu、Pb、Cr、Cd 测定; 准确度和精确度

中图分类号: S151.9 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2007)01-0070-04

Determination of Heavy Metals in Soils by Digestion of Reverse Aqua Regia

LU Jian-hua¹, GU Zhi-quan¹, QIAN Wei-fei¹, ZHANG Hong-yan¹,

HUANG Chun-xiang¹, LI Yi-jian¹, HE Ping¹, HUANG Biao²

1. Zhangjiagang Agro-product Quality Inspecting and Testing Station, Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: Determination of heavy metals in soils by digestion of reverse aqua regia has become popular due to limited application of chemical reagents (without extremely poisonous and corrosive reagents), simple and convenient operation procedures. This method has to be assessed for its accuracy and precision. In this study, concentrations of Cu, Pb, Cr, and Cd in soils and standard soil materials have been determined by AAS after the soils were digested using reverse aqua regia method in high-pressure pot. Meanwhile, the recovery testing was conducted. The results showed that there were no significant differences between the measured and certified values of standard materials with the relative standard errors of $-4.8\% \sim 5.3\%$, the variation coefficients of $0.31\% \sim 2.83\%$ for multiple measurements, and the recovery rates of $88.5\% \sim 96.7\%$. This indicates that this method is satisfied for the requirements of analysis both in accuracy and in precision, and is suitable for measuring heavy metals in soils.

Key words: soil; digestion of reverse aqua regia; determination of Cu, Pb, Cr, and Cd; accuracy and precision

常规分析方法中土壤 Cu、Pb、Cr、Cd 的消解常用硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解方法^[1], 这种方法一次只能消解一种元素, 操作繁琐, 分析时间长, 且需使用大量剧毒、剧腐蚀的化学试剂, 危害操作人员的健康和环境。为了更有效、快速地测定土壤中 Cu、Pb、Cr、Cd 的含量, 本着尽量少用或不用剧毒、剧腐

蚀的化学试剂的原则, 研究人员一直在尝试更为简便、安全的消解方法, 其中“反王水”消解法已受到人们的关注^[2, 3], 并已在研究中得到了应用^[4], 本文作者在研究工作中也应用了该方法^[5, 6]。但这些研究论文中并未披露具体的实验步骤及精确度与准确度资料。因此, 本文将详细报道采用该消解方法测定的国家土壤标准物质和张家港市主要土壤类型中的

收稿日期: 2006-09-04 收到, 11-14 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2002CB410810)

第一作者简介: 陆建华(1956—), 女, 农艺师, 从事土壤肥料技术推广与农化分析工作。

通讯作者: 黄标. E-mail: bhuang@issas.ac.cn

重金属 Cu、Pb、Cr、Cd 含量的具体实验步骤,报道该方法回收率的测定结果、方法的精确度和准确度、与常规消解(国标法)方法测定结果的比对,供相关学科的分析技术人员和研究人员参考。

1 材料与方法

1.1 方法原理

采用反王水(3 份浓硝酸-1 份浓盐酸)压力消解全分解的方法,增加了具强氧化性能的硝酸的比例,增强了破坏矿物晶格和有机结合态的能力,使试样中的待测元素全部进入试液,同时使由 HF 酸消解产生的集体干扰最小。重金属浓度分别用火焰(铜、铅、铬)或石墨炉(镉)原子吸收分光光度计测定。

1.2 实验材料及仪器

供试土壤样品采自张家港市的潮土和水稻土,土壤 pH 为 5.08~ 8.20。土壤标准物质选用原地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所制作的 GBW07401 (GSS - 1)、GBW07403 (GSS - 3)、GBW07405(GSS-5) 土壤标准物质,土壤类型分别为暗棕壤、黄棕壤和黄红壤。

主要试剂有: Cu、Pb、Cr、Cd 标准储备液(1000 mg/ L);反王水(取 3 份浓硝酸与 1 份浓盐酸混合;现配,待反应停止后使用); 0.1% 的硝酸(吸 1 mL 浓硝酸用水定容到 1 L);硝酸、盐酸、高氯酸、氢氟酸均为优级纯,检测用水均为去离子水。

分析仪器为 3510 原子吸收分光光度计(附石墨炉), 铅、铜、铬、镉空心阴极灯, 高纯氩气、高纯乙炔气。聚四氟乙烯坩埚(10 mL), 不锈钢压力消解罐, 25 mL 容量瓶, 低温电热板。

1.3 操作步骤

1.3.1 土壤样品预处理 1) 称取经风干磨碎过 100 目筛的土壤样品 0.5 g 于聚四氟乙烯坩埚内。2) 加反王水 6 mL, 轻轻摇动, 盖好盖子, 放置过夜。3) 第二天轻轻摇动坩埚, 确认土壤已不再粘着底部, 放入压力消解罐中, 锁紧盖子, 平稳、轻放于预先恒温 120℃干燥箱中, 保温 4 h。4) 取出, 冷却至室温, 取出内坩埚, 置于低温电热板上加热(温度必须控制在 120℃), 且消煮液不能沸腾, 直到消化液仅存 1 mL, 呈粘稠状(不能烧干)。5) 冷却至室温, 用 0.1% 的硝酸将残留物过滤(无灰滤纸) 至 25 mL 容量瓶中, 用少量多次的方法将坩埚清洗于容量瓶中。6) 至过滤液约 20 mL 时, 用 0.1% 硝酸定容到刻度。同时设空白处理。常规方法中在上述步骤(2) 加 3 mL 硝酸高氯酸混合液(3: 1 体积比) 和 3 mL 浓氢氟酸, 其余步骤同上。

1.3.2 工作曲线配制 见表 1。

表 1 重金属检测工作曲线线性范围与标准曲线相关系数
Table 1 The linear range and correlation coefficient of working curves for the determinations of heavy metals

项 目	线性范围/ mg · L						5 次平均 相关系数
Cu	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	R= 0.9997
Pb	0	1.0	2.0	3.0	5.0	10	R= 0.9996
Cr	0	1.0	2.0	3.0	5.0	10	R= 0.9994
Cd	0	0.0005	0.001	0.002	0.004	0.008	R= 0.9997

1.3.3 原子吸收分光光度计测定条件选择 见表 2。

表 2 重金属原子吸收分光光度计检测工作条件

Table 2 The working condition for heavy metal determination by atomic absorption spectrophotometer

项 目	灯电炉	负高压	波 长	狭 缝	信号 方式	仪器检测 方法
Cu	2.0	225	324.5	0.2	AA	火焰
Pb	2.0	278	283.7	0.2	AA	火焰
Cr	2.0	280	357.6	0.2	AA	火焰
Cd	2.0	275	228.6	0.2	AA-BG	石墨炉

2 结果和讨论

2.1 检出限与线性范围

选择最佳条件, 对试样空白和质控样品交替测定 20 次, 获得本方法最低检出限和线性范围(表 3)。

表 3 最低检测限与工作曲线范围对比

Table 3 The comparison of the lowest detection limit and the linear range of working curves for different heavy metal determination

项 目	最低检出限 / mg · L ⁻¹	线性范围 / mg · L ⁻¹
Cu	0.0023	0~ 1.0
Pb	0.11	0~ 10
Cr	0.18	0~ 10
Cd	0.000038	0~ 0.008

2.2 回收率

采用反王水法与国标法, 对张家港市土壤样品进行加标回收率测定。样品为 2004 年耕地地力调查时所采集, 包括水稻土(04FH35 和 04TQ07) 和潮土(04NC10), 它们的 pH 范围较宽(表 4)。土壤原样和加入一定量标准溶液的样品, 分别用两种方法测定 10 次, 回收率见表 4。反王水法 Cu、Pb、Cr、Cd 平均回收率分别为 96.7%、96.2%、92.5% 和 88.5%。国标法分别平均为 90.9%、87.2%、86.5% 和 96.3%。二者相比, 反王水法 Cu、Pb、Cr

比国标法回收率分别提高 5.8%、9.0%、6.0%，Cd 略低于国标法(表 4)。对照各元素回收率标准范围，反王水法均在标准范围之内，而部分国标法测定

的样品略低于回收率标准。可见，反王水法具有较高的回收率，并适用于具有较宽范围 pH 的土壤。

表 4 回收率试验结果

Table 4 The results of recovery test

项 目	样品	pH	本底测定值 /mg·kg ⁻¹	加标量 /mg·kg ⁻¹	回收率标准 (%)	反王水法		国标方法	
						测定值 /mg·kg ⁻¹	回收率 (%)	测定值 /mg·kg ⁻¹	回收率 (%)
Cu	04FH35	5.08	27.81	20	90-105	46.52	93.55	45.73	89.60
	04TQ07	7.07	24.39	20	90-105	43.79	97.0	43.10	93.55
	04NC10	8.20	38.22	20	90-05	58.11	99.45	56.11	89.45
Pb	04FH35	5.08	39.91	20	90-105	58.97	95.31	58.72	83.80
	04TQ07	7.07	26.47	20	90-105	45.86	96.95	44.30	89.15
	04NC10	8.20	31.23	20	90-105	50.53	96.48	48.90	88.50
Cr	04FH35	5.08	46.46	20	85-105	65.08	93.12	64.00	87.70
	04TQ07	7.07	65.11	20	85-105	83.70	92.96	83.00	89.49
	04NC10	8.20	73.61	20	85-105	91.89	91.40	90.10	82.45
Cd	04FH35	5.08	0.112	0.2	85-110	0.287	87.5	0.315	101.50
	04TQ07	7.07	0.188	0.2	85-110	0.366	89.0	0.378	95.00
	04NC10	8.20	0.226	0.2	85-110	0.404	89.0	0.411	92.50

2.3 准确度试验结果

用反王水法测定三种标准物质各 10 次(表 5)。除 GSS-5 Cr 含量外，所有样品的测定与标准值间均无显著性差异($p>0.05$)，虽然 GSS-5 的 Cr 含量与标准值间的差异达极显著($p<0.001$)，但由于该标准物质的 Cr 含量较高(118 mg/kg)，测定导致的偏差较小，相对误差小于 5%，与其他测定都在误差允许的范围之内(表 5)。这些均说明该方法测定结果

表 5 准确度试验结果

Table 5 The results of accuracy test

标准物质	测定项目	标准值 /mg·kg ⁻¹	测定平均值 /mg·kg ⁻¹	T	p	相对误差(%)
GSS-1	Cu	21±2	20.48	1.50	>0.05	-2.48
	Pb	98±8	99.33	1.24	>0.05	1.36
	Cr	62±6	60.69	1.07	>0.05	-2.11
	Cd	4.3±0.6	4.15	1.66	>0.05	-3.49
GSS-3	Cu	11.4±1.6	10.85	1.69	>0.05	-4.82
	Pb	26±4	25.39	1.25	>0.05	-2.35
	Cr	32±6	33.69	1.76	>0.05	5.28
	Cd	0.060±0.009	0.058	1.33	>0.05	-3.33
GSS-5	Cu	144±9	142.45	1.02	>0.05	-1.08
	Pb	552±44	552.59	0.11	>0.05	0.11
	Cr	118±10	112.6	4.38	<0.001	-4.58
	Cd	0.45±0.06	0.448	0.24	>0.05	-0.44

准确度高，方法可靠。

2.4 精密度试验结果

用反王水法分别对三种标准物质和张家港市 的潮土(ZW01001)、水稻土(ZW02204)和菜园土(ZW02418)样品进行了 5 次平行测定(表 6)。变异系数为 0.31%~2.83%，根据 NY/T 395-2000 标准要求^[1]，元素含量范围为 0.1~100 mg/kg 时，平行样最大允许变异系数为 30%~10%，100 mg/kg 以上时最大允许相对偏差为 5%。本次测定样品的变异系数均在允许范围之内，说明本方法精密度符合标准要求。

2.5 注意事项

实验时应注意以下几个方面：1) 消解所用的消化液应现配现用。2) 消解赶酸时，电热板温度一定要控制在 120±5℃，谨防烧干，否则会使测定值偏低。3) 为防止污染，所用玻璃器皿均应用 0.5% 的硝酸浸泡过夜，洗净后用去离子水冲净。4) 标准溶液用时现配。5) 原子吸收分光光度计在测定前必需预热 1~2 h，稳定后才能上机测定。

3 结 论

采用反王水压力消解一次性预处理测定土壤中 Cu、Pb、Cr、Cd 等元素，除了省去使用剧毒剧腐蚀的

表 6 精密度试验结果
Table 6 The results of precision test

项 目	样品号	平均值	标准差	变异系数
		/mg • kg ⁻¹	/mg • kg ⁻¹	(%)
Cu	ZW01001	33 194	0 648	1 81
	ZW02204	30 970	0 271	0 85
	ZW02418	28 060	0 096	0 34
	GSS-1	21 312	0 552	2 59
	GSS-3	11 106	0 281	2 53
	GSS-5	145 514	1 436	0 99
Pb	ZW01001	29 440	0 334	1 13
	ZW02204	40 318	0 284	0 78
	ZW02418	43 274	0 177	0 41
	GSS-1	97 270	3 885	0 86
	GSS-3	25 524	0 702	0 75
	GSS-5	545 600	7 635	0 35
Cr	ZW01001	82 340	0 256	0 31
	ZW02204	64 706	0 515	0 80
	ZW02418	42 650	0 319	0 75
	GSS-1	62 086	1 757	2 83
	GSS-3	34 372	0 455	1 25
	GSS-5	112 848	0 271	0 40
Cd	ZW01001	0 282	0 004	1 57
	ZW02204	0 242	0 003	1 33
	ZW02418	0 126	0 002	1 83
	GSS-1	4 398	0 088	1 99
	GSS-3	0 059	0 001	1 92
	GSS-5	0 435	0 005	1 07

注: ZW 头样品为张家港市 2004 年耕地地力调查时所采集

化学试剂外, 还具有简便、快速、线性范围宽、基体干扰少、检出限低、加标回收率高、精确度和精密度好

等优点。样品经一次性预处理后还可供其他微量元素的测定, 工作效率高。因此, 该方法在土壤重金属元素全量分析中有很好的适用性。

参考文献(References):

[1] 刘凤枝, 主编. 农业环境监测实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 93- 111.
Liu Fengzhi, ed. Practical manual for agricultural environmental monitoring [M]. Beijing: Standard Press of China, 2001: 93- 111. (in Chinese)

[2] Burt R. Soil survey laboratory method manual soil survey investigation report (No 42) [R]. Washington D. C., NRCS, 2004: 324- 331.

[3] Stevens D. CSIRO land and water's methods manual [M]. ACIAR and CSIRO, 2002: 15- 16

[4] Burt R, Wilson M A, Mays M D, Lee C W. Major and trace elements of selected pedons in the USA [J]. J Environ Qual, 2003, 32: 2109- 2121.

[5] 邵学新, 黄标, 孙维侠, 顾志权, 钱卫飞, 邓西海, 骆永明. 长江三角洲典型地区工业企业的分布对土壤重金属污染的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 397- 404
Shao Xuexin, Huang Biao, Sun Weixia, Gu Zhiquan, Qian Weifei, Deng Xihai, Luo Yongming. Effect of industrial distribution on soil heavy metal accumulation in a typical area of the Yangtze River Delta [J]. Acta Pedologic Sinica, 2006, 43(3): 397- 404 (in Chinese with English abstract)

[6] Huang B, Shi X Z, Yu D S, Öborn I, Blomkvist K, Pagella T F, Wang H J, Sun W X, Sinclair F L. Environmental assessment of small-scale vegetable farming systems in Peri-Urban Areas of the Yangtze Delta River Region, China [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2006, 112: 391- 402