

涡旋提取-改进 BCR 法测定土壤中 重金属的化学形态

杨 华 王艳丽* 李利荣

(天津市生态环境监测中心, 天津 300191)

摘 要 土壤中重金属的化学形态更能表明其迁移性和生物毒性。传统的重金属化学形态检测方法 BCR 法由于其提取时间长, 影响检测效率。采用涡旋提取对传统 BCR 法进行方法优化, 对土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr 等 6 种重金属元素化学形态进行测定, 通过考察涡旋转速、涡旋时间以及涡旋提取的方法精密性与准确度。结果表明, 当涡旋转速为 2 500 r/min、酸可交换态涡旋 10 min、可还原态涡旋 10 min、可氧化态涡旋 5 min 时, 涡旋提取效果良好。采用土壤标准物质对方法的适用性进行了验证, 6 种元素的检出限在 0.4~32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定值均在标准值范围内, 相对标准偏差在 0.30%~5.5%。涡旋提取-改进 BCR 法分析速度快、灵敏度高, 能满足同时测定土壤中多种金属元素化学形态的检测要求。

关键词 涡旋提取; 土壤; 化学形态; 重金属; 方法优化

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)06-0598-06

Determination of Chemical Morphology of Heavy Metals in Soil by Vortex Extraction and Improved BCR Method

YANG Hua, WANG Yanli*, LI Lirong

(Tianjin Ecological Environment Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract The chemical speciation of heavy metals in soil can better indicate their mobility and biological toxicity. The traditional method of chemical speciation of heavy metals (BCR method) is affected by its long extraction time. In this study, the traditional BCR method was optimized by vortex extraction. The chemical speciation of Cu, Zn, Pb, Cd, Ni and Cr in soil were tested. Rotation speed and extraction time of vortex extraction, precision and accuracy were also investigated. The results indicated that the vortex extraction effect was good when the vortex rotation was 2 500 r/min, the vortex extraction time of acid exchangeable form was 10 minutes, the vortex extraction time of reducible form was 10 minutes, and the vortex extraction time of oxidizable form was 5 minutes. The applicability of the method was verified by using soil reference materials. The detection limit of six elements was 0.4—32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the measured values were within the range of standard values. Besides, the relative standard deviation was 0.30%—

收稿日期: 2023-02-06 **修回日期:** 2023-03-01

基金项目: 国家环境保护标准资助项目(2018-4)

作者简介: 杨华, 女, 工程师, 主要从事环境中污染物监测研究。E-mail: huayang0118@163.com

* **通信作者:** 王艳丽, 女, 高级工程师, 主要从事环境中痕量污染物监测研究。E-mail: 13821846570@126.com

引用格式: 杨华, 王艳丽, 李利荣. 涡旋提取-改进 BCR 法测定土壤中重金属的化学形态[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 598-603.

YANG Hua, WANG Yanli, LI Lirong. Determination of Chemical Morphology of Heavy Metals in Soil by Vortex Extraction and Improved BCR Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 598-603.

5.5%。The utilization of vortex extraction-modified BCR procedure had fast analysis speed and high sensitivity, which can meet the detection requirements for simultaneous determination of chemical speciation of various metal elements in soil.

Keywords vortex extraction; soil; chemical speciation; heavy metals; optimization

土壤是环境要素的重要组成部分,近年来随着经济的发展,土壤中重金属的污染问题日益显著,已成为环境领域的重大问题之一。目前针对土壤中重金属的研究,大多处于总量水平^[1-5],我国相关现行标准也把土壤中重金属的总量作为评价指标^[6-7]。许多研究表明,重金属在环境中的迁移性和生物毒性主要取决于其在土壤中的化学形态^[8-12]。

在土壤和沉积物的重金属有效态研究中,将重金属分为 4 种化学形态,即酸可交换态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。应用比较广泛的有 Tessier 五步连续提取法,欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference, 简称 BCR)提出的 BCR 三步提取法和 TESSIER 等^[13-15]提出的改进 BCR 提取法。上述方法采用振荡法提取, Tessier 法长达 5~6 h, BCR 法及改进 BCR 法长达 16 h,分步提取时间较长,测试速度慢。

涡旋振荡器近年来得到实验室的广泛应用,其利用偏心旋转使试管等容器中的液体产生涡流,从而达到使溶液充分混合的目的,可用于溶液混合、液液萃取/中草药提取/农残提取等实验。本文采用涡旋振荡器对土壤样品进行提取,建立了涡旋提取-改进 BCR 法测定土壤中重金属有效态的方法,主要进行了涡旋功率和各化学形态提取时间的优化,对方法的精密度、准确度及提取效率进行了研究,取得了比较满意的实验结果。通过对实际样品的测试,优化后的方法能满足土壤中多种元素重金属化学形态的检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技有限公司), Thermo scientific 涡旋振荡器(赛默飞世尔科技公司), LD4-8 离心机, Milli-Q 超纯水机。

重金属混合标准溶液(100 mg/L)由购自国家标准物质中心的单标准储备溶液(1 000 mg/L)稀释混合而成。

实验用水为新制备去离子水,电阻大于 18.5 M Ω ·cm。

硝酸、高氯酸、氢氟酸均为高级纯,冰醋酸为 MOS 级,盐酸羟胺、醋酸铵为优级纯,过氧化氢为分析纯。

提取溶液 A(0.11 mol/L 醋酸溶液),溶液 B[0.5 mol/L 盐酸羟胺溶液(其中每升含 2 mol/L 的硝酸溶液 25 mL)],溶液 C(30%过氧化氢),溶液 D[1 mol/L 醋酸铵溶液(用一定浓度的 HNO₃ 调节 pH 值至 2.0 $\pm$ 0.1)]。

1.2 ICP-MS 工作参数

射频功率 1 550 W,载气流量 0.95 L/min,辅助气流量 1.2 L/min,采样深度 7 mm,蠕动泵速 0.10 r/s,雾化室温度 2℃,进样流速 0.10 r/s,进样时间 20 s,稳定时间 20 s,采样时间 0.3 s。

1.3 实验方法

酸可交换态(F1):称取土壤样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g),加入 20 mL 溶液 A,室温下涡旋提取,离心后取上清液。

可还原态(F2):加入 20 mL 溶液 B 到残渣中,室温下涡旋提取,离心后取上清液。

可氧化态(F3):加入 5 mL 溶液 C 到残渣中,室温下消解 1 h,之后放到(85 $\pm$ 2)℃电热板上消解 1 h。再加入 5 mL 溶液 C 消解至溶液为 1 mL 左右时,加入 20 mL 溶液 D,室温下涡旋提取,离心后取上清液。

残渣态(F4):向残渣中加入 HNO₃、HClO₄、HF,消解完全后,用 1% HNO₃定容至 20 mL。

2 结果与讨论

2.1 涡旋转速的选择

称取 0.5 g 土壤样品放入 50 mL 离心管中,加入 20 mL 溶液 A,涡旋 10 min,将涡旋振荡器的转速分别设置为 500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 r/min,考察涡旋转速对提取效果的影响,结果见图 1。实验结果表明,随着涡旋转速增加,样品提取效率不断增高,但是在达到 2 500 r/min 以后,提取趋于平衡,提取效率增加不明显。在中低转速(<2 000 r/min)时,土壤样品和提取液不能完全混合,部分土壤样品沉积在离心管底部;当转速达到 2 000 r/min 时,土壤样品能与提取液完全混合,但是

混合不均匀,存在离心管下部土壤溶液密度大,离心管上部土壤溶液密度小的现象;当转速达到 2 500 r/min 及以上时,土壤样品能与提取液充分混合均匀。考虑到仪器的最大转速为 3 000 r/min,为减少仪器损耗,选择涡旋转速为 2 500 r/min。

2.2 涡旋提取时间的选择

称取 4 份土壤样品,涡旋提取时间分别为 2、5、

10、20 min,考察提取时间对提取效率的影响。结果见图 2。由图 2 可以看出,酸可交换态(F1)与可还原态(F2)涡旋 10 min 后,Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr6 种重金属元素提取达到稳定;由于可氧化态(F3)先经 H_2O_2 氧化后再提取,重金属经氧化后更易溶于提取液中,因此涡旋 5 min 后就达到稳定。确定最佳涡旋时间为:F1 涡旋 10 min,F2 涡旋 10 min,F3 涡旋 5 min。

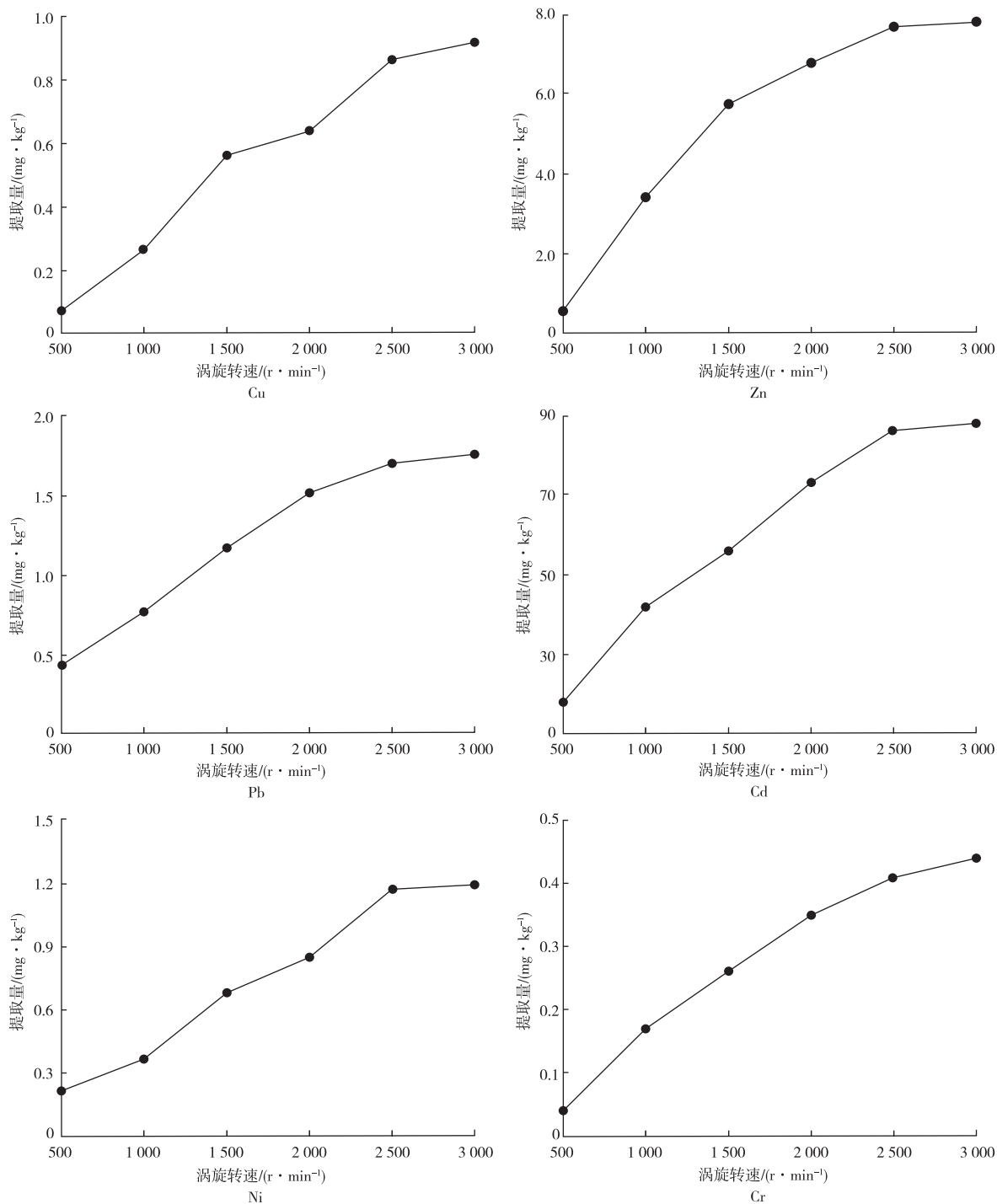


图 1 涡旋转速对提取效率的影响

Figure 1 Effects of vortex speed on extraction efficiency.

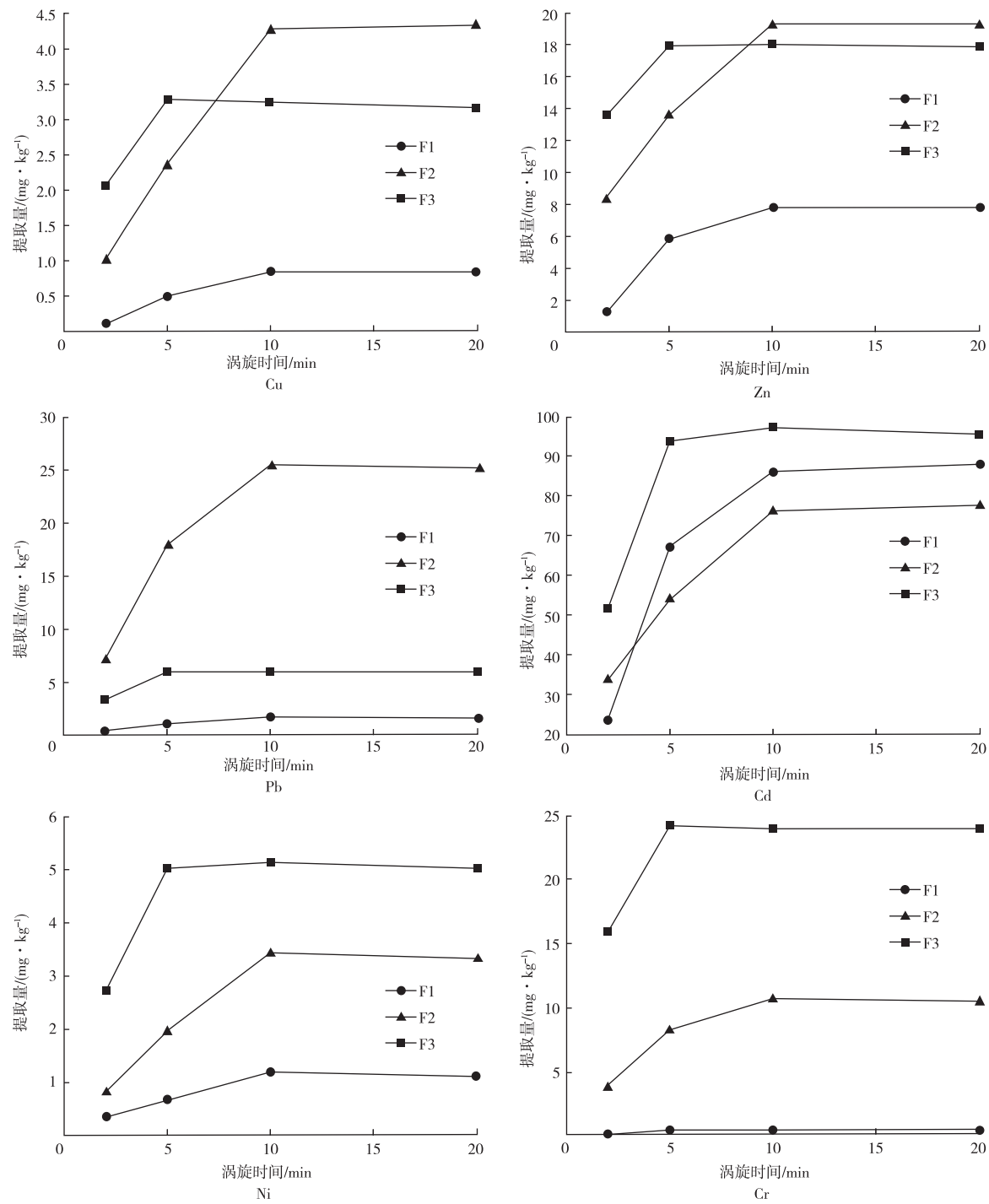


图 2 涡旋时间对提取效率的影响

Figure 2 Effects of vortex time on extraction efficiency.

2.3 标准曲线与检出限

将标准溶液逐级稀释,配制一系列待测元素标准溶液,采用 ICP-MS 在优化好的实验条件下直接测定,以溶液浓度为横坐标,强度与内标的比值为纵坐标进行线性回归,得到 6 种元素的标准曲

线,其相关系数均大于 0.999,线性良好。按照实际样品分析步骤连续测定 13 次空白实验,计算空白实验的标准偏差,以 3 倍标准偏差计算检出限(表 1)能够满足土壤中 6 种元素化学形态分析的需求。

表 1 方法检出限

Table 1 Method detection limit $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$				
检出限	F1	F2	F3	F4
Cu	2.0	3.2	2.4	2.8
Zn	32.0	21.2	24.8	30.8
Pb	2.0	3.6	1.6	2.8
Cd	2.0	2.8	3.6	1.2
Ni	1.2	2.4	3.6	0.4
Cr	0.8	3.2	1.6	2.0

2.4 精密度与准确度实验

以土壤标准物质 GBW07436 按照形态提取顺序进行准确度验证,平行实验 6 次进行精密度验证。结果见表 2。由表 2 可知,6 种重金属元素各形态的测定值均在标准值范围内,相对标准偏差(RSD)在 0.30%~5.5%,满足《生态地球化学评价样品分析技术要求》(试行)(DD 2005-03)中 $RSD \leq 30\%$ 的要求。

表 2 方法精密度与准确度

Table 2 The Precision and accuracy of method $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$							
项目		提取量					
		Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
F1	$\bar{x}$	2.88	25.2	1.27	1.30	1.24	2.75
	标准值	2.79 ± 0.23	21.3 ± 4.9	1.58 ± 0.36	1.47 ± 0.20	1.27 ± 0.27	2.38 ± 0.49
	RSD ¹⁾	2.6	3.7	4.1	5.2	0.90	3.2
F2	$\bar{x}$	8.3	27.7	45.3	0.88	1.68	5.7
	标准值	8.5 ± 1.1	23.9 ± 8.1	49.1 ± 5.5	0.86 ± 0.03	1.79 ± 0.22	6.1 ± 1.1
	RSD ¹⁾	1.7	0.30	1.2	4.7	2.5	3.1
F3	$\bar{x}$	2.62	21.3	5.9	0.10	2.07	0.44
	标准值	2.44 ± 0.85	18.2 ± 5.9	5.4 ± 2.3	0.12 ± 0.03	2.35 ± 0.71	0.30 ± 0.18
	RSD ¹⁾	0.30	2.2	1.7	2.3	2.1	0.9
F4	$\bar{x}$	27.5	105	19.8	0.17	31.0	65.2
	标准值	24.5 ± 4.2	112 ± 13	22.9 ± 4.3	(0.24)	28.6 ± 2.8	64.4 ± 5.6
	RSD ¹⁾	3.4	2.7	1.3	5.5	1.9	4.7

注: ¹⁾单位为%。

2.5 实际样品测试

按照实验方案对实际土壤样品进行 6 种重金属元素的化学形态测定,结果见图 3。由图 3 可以看出,所测土壤样品中 Cu、Zn 两种元素的各形态百分比顺序为 $F4 > F2 > F3 > F1$, Ni、Cr 两种元素的各形态百分比顺序为 $F4 > F3 > F2 > F1$, Pb 的各形态百分比顺序为 $F2 > F3 > F1 > F4$, Cd 的各形态百分比顺序为 $F4 > F1 > F2 > F3$ 。四种化学形态中弱酸提取态(F1)中的重金属元素在碳酸盐矿物上形成的共沉淀结合态,对环境条件特别是 pH 值最敏感,这一形态的金属元素最容易随着周边环境的变化而迁移到环境中,渗入地下水或者被植物吸收,对环境影响最大;可还原态(F2)一般是以矿物的外囊物和细分散颗粒物存在,活性的铁锰氧化物比表面积大,吸附或共沉淀阴离子而成,这一形态的金属以离子键结合,环境稳定时不易释放;可氧化态(F3)是土壤中各种有机物与金属螯合而成的难溶于水的化合物, F3 形态中的金属离子必须在强氧化条件下才能释放出来;残渣态(F4)中金属离子一般存在硅酸盐、原生和次生矿物的晶格中,自然界正常条件下不易释放,不易为植物吸收。由此可以判断 6 种重金属元素中 Pb、Cd 易于迁移到周边环境中,对环境的

影响较大,应得到足够关注, Cu、Zn、Ni、Cr 4 种元素主要存在于矿物晶格中,不易迁移,对环境的影响较小。

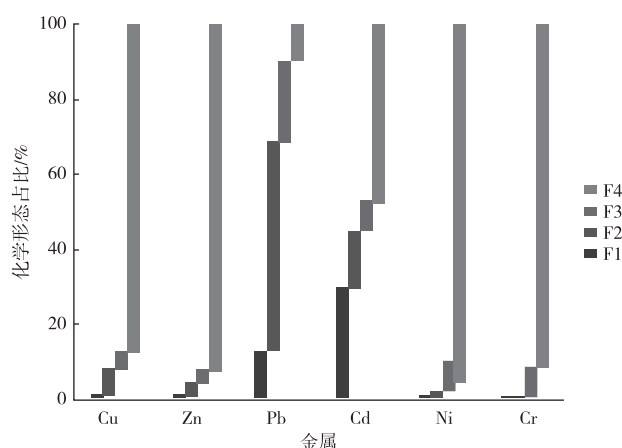


图 3 土壤中不同金属化学形态的百分比
Figure 3 Percentages of different metal chemical speciation in soil.

3 结论

涡旋提取方法具有操作简便,提取时间短,提取效率高的优点。采用本方法对土壤有效态标准物质进行验证,方法的精密度和准确度均满足技术要求。

涡旋提取与改进 BCR 方法相结合,能大大提高土壤中重金属有效态的测试周期,能满足实验室大批量测试工作的需求。

参考文献

- [1] 周富强,刘松,冉菲,等. 四酸微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 6 种重金属元素[J]. 理化检验(化学分册),2021,57(9):799-803.
ZHOU Fuqiang, LIU Song, RAN Fei, et al. Determination of six heavy metal elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion with four acids [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2021, 57(9):799-803.
- [2] 陶甄彦,王坤,叶绍佐. 微波/电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属元素[J]. 中国无机分析化学,2022,12(3):24-30.
TAO Zhenyan, WANG Kun, YE Shaozuo. Determination of heavy metals in soil by ICP-MS combined with microwave/electric heating plate digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3):24-30.
- [3] 侯聪,翟振国,岳太星,等. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 14 种重金属[J]. 化学分析计量,2022,31(10):21-25.
HOU Cong, ZHAI Zhenguo, YUE Taixing, et al. Determination of 14 heavy metals in soil by automatic graphite digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(10):21-25.
- [4] 赵明明,杨远. 云南东川区域重金属环境暴露健康风险评估[J]. 中国无机分析化学,2022,12(5):26-33.
ZHAO Mingming, YANG Yuan. Health risk assessment of heavy metals in the main river basins of Dongchuan Yunnan province[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(5):26-33.
- [5] 李武江,朱四喜,王众,等. 西南山地煤矿区耕地土壤-农作物重金属富集及健康风险评估[J]. 中国无机分析化学,2021,11(5):22-30.
LI Wujiang, ZHU Sixi, WANG Zhong, et al. Heavy metals enrichment and health risk assessment of cultivated soil crops in mountainous coal mining areas of Southwest China [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):22-30.
- [6] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 15618—2018[S]. 北京:中国环境出版集团,2019.
Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land:GB 15618—2018[S]. Beijing:China Environment Publishing Group, 2019.
- [7] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 36600—2018[S]. 北京:中国环境出版集团,2019.
Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of development land:GB 36600—2018[S]. Beijing:China Environment Publishing Group, 2019.
- [8] 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):131-138.
ZHOU Baoxuan, YUAN Qi. Current situation and development trend of soil heavy metals detection [J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(1):131-138.
- [9] CARUSO J A, MONTES-BAYON M. Elemental speciation studies-new directions for trace metal analysis[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2003, 56(1):148.
- [10] PEIJNENBURG W J, JAGER T. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metal: matrix issues[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, 56(1):63-77.
- [11] VIOLANTE A, COZZOLINO V, PERELOMLV L, et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments [J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2010, 10:268-262.
- [12] 罗乐,王金霞,周皓,等. 优化 BCR 法-ICP-MS 在土壤重金属化学形态分析中的应用[J]. 工业安全与环保, 2019, 45(2):88-92.
LUO Le, WANG Jinxia, ZHOU Hao, et al. Application of improved BCR and ICP-MS method in determination of chemical forms of heavy metals in soil [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2019, 45(2):88-92.
- [13] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51:844-851.
- [14] RAURET G, RUBIO R, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1989, 36:69-83.
- [15] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999(1):57-61.