

土壤中有效态砷钒铬的两种提取方法比较

唐爱玲

(上海市环境监测中心, 上海 200235)

摘要:从提取液对测定结果的影响、消解方法对测定结果的影响和提取效率3个方面,对碳酸氢铵-二乙烯三胺五乙酸(AB-DTPA)法和氯化钙-二乙烯三胺五乙酸(CaCl₂-DTPA)法提取、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中有效态As、V和Cr的优缺点进行了对比,结果表明:AB-DTPA法比CaCl₂-DTPA法提取效率更高。用ICP-OES法测定AB-DTPA法提取有效态As、V和Cr,检出限为0.007~0.019 mg/kg,加标回收率为95.0%~119.0%,相对标准偏差为2.42%~6.30%。该方法快速高效、灵敏度高、准确度和精密度好,实现了多元素同时提取,方法适用性广泛。

关键词:土壤;有效态;砷;钒;铬;碳酸氢铵-二乙烯三胺五乙酸;氯化钙-二乙烯三胺五乙酸

中图分类号:X833;O658

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)01-0021-05

Comparative Study of Two Methods on Extraction of As, V and Cr in Soil

TANG Ai-ling

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China)

Abstract: Two methods of AB-DTPA and CaCl₂-DTPA on extraction of elements As, V and Cr in soil were compared in details in three aspects, including matrix effects, digestion and extraction efficiency. The results showed that, the AB-DTPA extraction method was better than CaCl₂-DTPA extraction method. When determined by ICP-OES, the detection limits were 0.007~0.019 mg/kg. The recovery rates of soil samples were 95.0%~119.0%, and the relative standard deviations were 2.42%~6.30%. This method was quick and efficient with high sensitivity, accuracy and precision. It enables multiple elements to be simultaneously extracted, which expands the scope of its application.

Key words: Soil; Available form; As; V; Cr; AB-DTPA; CaCl₂-DTPA

土壤中重金属有效态含量比重金属全量更能反映其污染程度以及对生态系统和人类健康的危害程度^[1-2]。然而,我国关于重金属元素有效态测定的标准方法仅涉及9个元素(Ni、Fe、Mn、Co、Cu、Zn、Mo、Pb、Cd),对一些危害性较大的元素如As、V和Cr等,有效态的测定尚无标准方法。

土壤中元素有效态提取常用的提取剂有酸溶液(如稀HCl、CH₃COOH等)^[3-5]、盐溶液(如CaCl₂、NaHCO₃、CH₃CO₂NH₄等)^[6-7]和复合提取剂(如EDTA、DTPA及它们与酸或盐的混合溶液)^[8]等。复合提取剂也称为多元素提取剂,能一次提取多种元素,结合电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等分析技术,可大大提高土壤有效态元素分析工作的效率。目前,国际上常用的多元素联合提取方法主要有Mehlich3(M3)法^[9]、碳酸氢铵-二乙烯三胺五乙酸(AB-DTPA)法^[10]和氯化钙-二乙烯三胺五

乙酸(CaCl₂-DTPA)法^[11]。M3法因试剂配制繁琐,且使用NH₄F、HN₃NO₃等高危试剂而未得到广泛应用^[12]。AB-DTPA法通常认为适用于中性和偏碱性的土壤,但近年来有研究表明该法也适合酸性土壤的分析^[13]。CaCl₂-DTPA法是目前应用最广泛的多元素浸提方法,适用于中性、酸性和石灰性土中Pb、Ni、Zn等金属元素的提取^[14]。但是,目前尚未见AB-DTPA法或CaCl₂-DTPA法同时提取土壤中有有效态As、V和Cr的报道。现采用AB-DTPA法和CaCl₂-DTPA法2种方法提取土壤中有有效态As、V和Cr,ICP-OES法测定其含量,从提取液对测定结果的影响、消解对测定结果的影响和提取效率3个方面,对2种方法的优缺点进行对比,建立适合有效态As、V和Cr同时提取的分析方法。

收稿日期:2018-08-31;修订日期:2018-11-02

作者简介:唐爱玲(1987—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7300 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 美国 PerkinElmer 公司); EHD 36 型电热石墨消解仪 (美国 LabTech 公司); HY-4A 型往复振荡器 (常州奥华仪器有限公司); 雷磁 PHSJ-4A 型 pH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司); ME 1002/02 型电子天平 (瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

盐酸 (HCl) 和硝酸 (HNO_3) 均为优级纯, 购自德国 Merck 公司; 三乙醇胺 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, TEA)、二乙烯三胺五乙酸 ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$, DTPA)、二水合氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 和氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 均为分析纯, 购自上海国药集团化学试剂有限公司; 26 种元素混合标准溶液 (每种元素质量浓度均为 100 mg/L, 美国 SPEX 公司)。实验用水为 Milli-Q 超纯水 (18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 提取液配置

AB-DTPA 提取液配制: 在 800 mL 水中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 mL, 然后加入 1.967 g DTPA, 待大部分 DTPA 溶解后, 加入 79.06 g NH_4HCO_3 , 轻轻搅拌至溶解, 用浓 HCl 调整 pH 值为 (7.3 ± 0.2) , 转移至 1 000 mL 容量瓶中定容。

CaCl_2 -DTPA 提取液配制: 向烧杯中依次加入 14.92 g TEA、1.967 g DTPA、1.47 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入适量超纯水并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至 800 mL, 用浓 HCl 调整 pH 值为 (7.3 ± 0.2) , 转移至 1 000 mL 容量瓶中定容。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

将采集的土壤样品除去叶片、石子等杂物, 按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2014) 的要求, 将样品进行风干、粗磨、细磨至过孔径 2.0 mm (10 目) 的尼龙筛。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

1.3.2 样品溶液制备

AB-DTPA 法: 准确称取土壤样品 10.00 g, 加入 20.0 mL 提取液, 在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下, 以 160 ~ 200 次/min 的频率在往复振荡器上震荡 2 h, 取下后立即用 0.45 μm 的滤膜过滤。取 10 mL 滤液, 缓慢滴加 1 mL 浓 HNO_3 并不断摇动 (防止试液溢出), 待不再生成气泡后加盖摇匀, 于 48 h 内完成测定。每批样品至少制备 2 个全程空白试样。

CaCl_2 -DTPA 法: 制备过程与 AD-DTPA 法

相同, 滤液于 48 h 内完成测定。每批样品至少制备 2 个全程空白试样。

1.3.3 分析测定

AB-DTPA 法: 以 2% HNO_3 为介质, 用多元素混合标准溶液配制含 As、V 和 Cr 质量浓度分别为 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 和 1.00 mg/L 的标准溶液系列。在 ICP-OES 仪器最佳工作参数下测定各元素的信号强度, 以质量浓度为横坐标、校正信号强度为纵坐标, 绘制校准曲线。

CaCl_2 -DTPA 法: 从每一个采用 CaCl_2 -DTPA 法处理好的试液中取 3 ~ 5 mL 于同一试剂瓶中, 摇匀后作为混合基体溶液。以此溶液为基体, 用多元素混合标准溶液配制含 As、V 和 Cr 质量浓度分别为 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 和 1.00 mg/L 的标准溶液系列。在 ICP-OES 仪器最佳工作参数下测定各元素的信号强度, 以质量浓度为横坐标、校正信号强度为纵坐标, 绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 提取液对测定结果的影响

2.1.1 AB-DTPA 提取液

分别用 2% HNO_3 和 AB-DTPA 提取液为介质配制含 As、V 和 Cr 质量浓度为 0.20 和 0.50 mg/L 的溶液, 用外标法测定其含量, 结果见图 1。可以看出, As、V 和 Cr 这 3 种元素在 2 种介质中的测定结果几乎一致, 说明 AB-DTPA 提取液不会影响测定结果的准确性, 可以采用外标法定量校正。

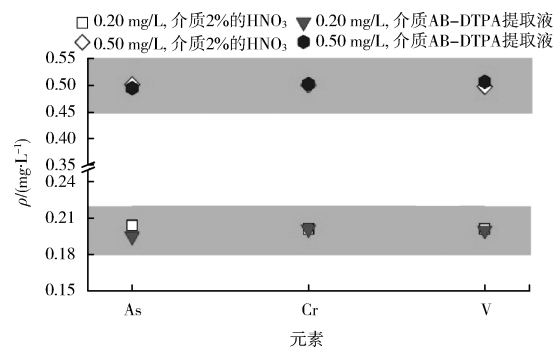


图 1 2% HNO_3 和 AB-DTPA 提取液中 As、V 和 Cr 的测定结果

为进一步验证这一结论, 选取 3 个不同类型的实际土壤样品, 采用 AB-DTPA 法提取有效态 As、V 和 Cr, 分别用外标法和基体匹配法定量, 结果见表 1。以外标法测定结果为横坐标 (x)、基体匹配

法测定结果为纵坐标 (y) 作回归分析, 得到 As、V 和 Cr 的线性回归方程依次为: $y = 1.0311x - 0.0017$ 、 $y = 1.0184x - 0.0146$ 、 $y = 0.9403x + 0.0091$, 说明外标法和基体匹配法的测定结果没有显著性差异, 验证了用 AB-DTPA 法提取土壤中元素有效态时可采用外标法定量分析的结论。

表 1 外标法和基体匹配法测定土壤样品中有效态 As、V 和 Cr 的比较 mg/kg

元素	定量方法	测定结果		
		ω (土壤 1)	ω (土壤 2)	ω (土壤 3)
As	外标法	0.261	0.912	1.40
	基体匹配法	0.266	0.942	1.44
V	外标法	0.429	0.918	1.20
	基体匹配法	0.418	0.932	1.20
Cr	外标法	0.084	0.088	0.102
	基体匹配法	0.088	0.092	0.105

2.1.2 CaCl₂ - DTPA 提取液

分别用 2% HNO₃ 和 CaCl₂ - DTPA 提取液为介质配制含 As、V 和 Cr 质量浓度为 0.20 和 0.50 mg/L 的溶液, 用外标法 (介质为 2% HNO₃) 和基体匹配法 (介质为 CaCl₂ - DTPA 提取液) 定量, 结果见图 2。可以看出, CaCl₂ - DTPA 提取液对 As、V 和 Cr 这 3 种元素的影响表现出不同的结果: 对 As 来说, 在 2 种介质中的测定结果基本一致; 而 Cr 和 V 在 CaCl₂ - DTPA 提取液中灵敏度降低, 二者测定结果分别偏低约 27% 和 10%。因此, CaCl₂ - DTPA 提取液对 Cr 和 V 的影响必须加以校正。

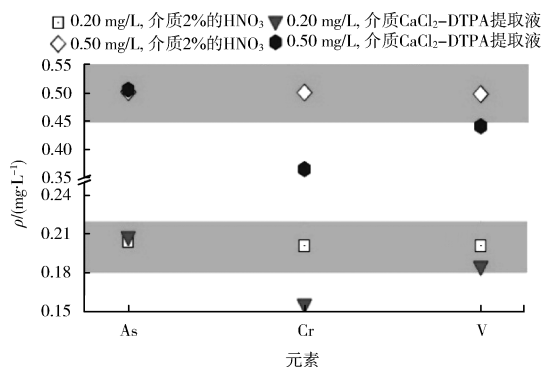


图 2 2% HNO₃ 和 CaCl₂ - DTPA 提取液中 As、V 和 Cr 的测定结果

因采用 CaCl₂ - DTPA 法提取时, 有效态 As、V、Cr 无认定值, 所以采用基体匹配法测定标准物质 GBW07459 (ASA - 8) 和 GBW07460 (ASA - 9)

中有认定值的有效态 Cu、Zn、Cd、Pb、Ni、Co 的质量分数, 并与外标法测定结果比较, 结果见表 2, 表中 ① 为外标法, ② 为基体匹配法。外标法测得的有效态 Cu、Zn、Cd、Pb、Ni 和 Co 有 67% 的结果低于认定值范围最低限, 而基体匹配法测得的结果均在认定值范围内, 说明基体匹配法可以有效校正 CaCl₂ - DTPA 提取液对测定结果的影响。

对于有效态 As, 基体匹配法结果略低于外标法, 二者并没有显著性差异; 有效态 V 的外标法结果低于基体匹配法约 11% ~ 12%, 与前述结论较一致; 有效态 Cr 的外标法结果低于基体匹配法, 但是质量分数太低, 不能得出可靠结论 (表 2)。

表 2 外标法和基体匹配法测定有效态成分标准物质结果比较 mg/kg

元素	定量方法	ω (ASA - 8)		ω (ASA - 9)	
		测定值	认定值	测定值	认定值
Cu	①	1.69	1.8 ± 0.2	1.26	1.36 ± 0.14
	②	1.86		1.38	
Zn	①	0.471	0.54 ± 0.06	0.560	0.57 ± 0.08
	②	0.535		0.645	
Cd	①	0.018	0.025 ± 0.002	0.016	0.025 ± 0.002
	②	0.023		0.023	
Pb	①	1.00	1.4 ± 0.2	0.400	0.67 ± 0.07
	②	1.32		0.600	
Ni	①	0.190	0.23 ± 0.03	0.150	0.20 ± 0.03
	②	0.230		0.170	
Co	①	0.058	0.069 ± 0.016	0.053	0.08 ± 0.02
	②	0.069		0.063	
As	①	0.041		0.025	
	②	0.039		0.023	
V	①	0.059		0.034	
	②	0.067		0.038	
Cr	①	0.002		0.003	
	②	0.010		0.007	

选取了 3 个全量 Cr 质量分数更高的不同类型的实际土壤样品, 采用 CaCl₂ - DTPA 法提取有效态 Cr, 并分别用外标法和基体匹配法定量, 结果见表 3。由表 3 可知, 外标法测得的有效态 Cr 较基体匹配法偏低约 29%, 这与前述结论较一致。

表 3 外标法和基体匹配法测定土壤样品中有效态 Cr 的比较 (CaCl₂ - DTPA 法) mg/kg

定量方法	测定结果		
	ω (土壤 1)	ω (土壤 2)	ω (土壤 3)
外标法	0.035	0.017	0.027
基体匹配法	0.049	0.024	0.038

综上所述,采用 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法提取土壤中元素有效态时,提取液对各待测元素的影响不一,为了得到更加稳定可靠的结果,可以采用基体匹配法校正提取液带来的基体效应。

2.2 消解方法对测定结果的影响

实验中发现,过滤后的浸提液呈较深的黄色,浸提出的待测元素除了离子态以外,还有一部分是有机结合态,如果直接测定可能会影响测定结果的准确性。现分别对消解前后的提取液进行测定,研究消解对测定结果的影响。具体做法为:取一定体积的样品溶液,加入 10% 的浓硝酸,在电热石墨消解仪上于 $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$ 条件下加盖消解 2 h。

2.2.1 AB-DTPA 法

为研究 AB-DTPA 法提取土壤中有效态 As、V 和 Cr 消解前后质量分数的差异,选取了 3 种不同的土壤样品进行试验。3 种土壤中有有效态 As、V 和 Cr 消解后的测定值与未消解的测定值非常接近,且都在未消解测定值的 $\pm 5\%$ 误差范围内,所以认为消解前后的测定值没有差异。因此,采用 AB-DTPA 法提取土壤中有有效态 As、V 和 Cr 时,样品溶液无须消解,可直接采用 ICP-OES 测定。

2.2.2 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法

首先,对土壤有效态标准物质 GBW07459 (ASA-8) 和 GBW07460 (ASA-9) 中,有 DTPA 提取认定值的 8 个元素进行了对比,结果发现 Cu、Zn、Fe、Mn、Cd、Pb、Ni 和 Co 这 8 种元素消解前后测定结果没有显著性差异,并且测定结果都在认定值范围内。一方面说明消解与否对这 8 个元素的测定结果没有影响,另一方面也证明了提取流程和测定方法准确可靠。然后选取 6 种不同类型的土壤,包括灰钙土(新疆)、黄绵土(陕西)、火山质土(日本)、石灰性土(广西)、黄红壤(湖南)和褐色土(日本),对 As、V 和 Cr 进行消解前后测定结果对比,结果发现:有效态 As、V 和 Cr 消解前后测定结果没有显著性差异。

因此,采用 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法提取土壤中有有效态 As、Cr 和 V 时,样品溶液无须消解,可直接采用 ICP-OES 法测定。

2.3 AB-DTPA 法和 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法提取效率的比较

为了对比 AB-DTPA 法和 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法对 As、V 和 Cr 的提取效率,选取上述 6 种不同类型的土壤,分别采用 AB-DTPA 法和 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法

提取这 3 种元素有效态,然后采用 ICP-OES 法测定,结果见图 3—5。

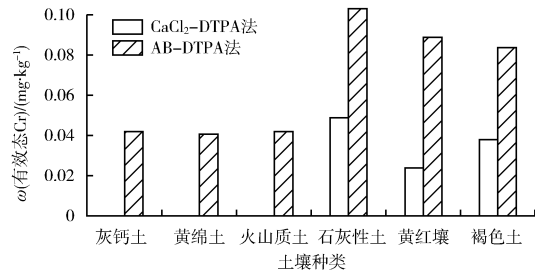


图 3 AB-DTPA 法和 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法提取土壤中有有效态 Cr 的比较

由图 3 可知, $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法提取的灰钙土、黄绵土和火山质土中有有效态 Cr 均未检出,而 AB-DTPA 法则有一定检出量; AB-DTPA 法对石灰性土、黄红壤和褐色土中有有效态 Cr 的提取量均高于 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法。从结果可知: AB-DTPA 法对土壤中有有效态 Cr 的提取效率优于 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法。

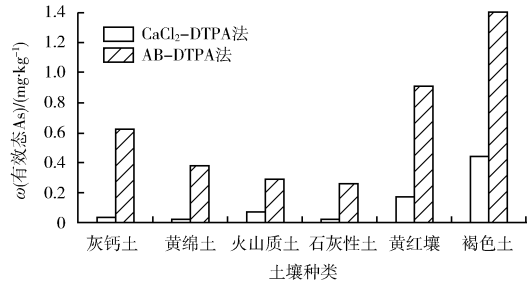


图 4 AB-DTPA 法和 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法提取土壤中有有效态 As 的比较

由图 4 可知, $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法对灰钙土、黄绵土和石灰性土中有有效态 As 稍有检出,而 AB-DTPA 法的结果明显提高; AB-DTPA 法对火山质土、黄红壤和褐色土中有有效态 As 的提取量也明显高于 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法。从结果可知: AB-DTPA 法对土壤中有有效态 As 的提取效率优于 $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法。2 种方法提取土壤中有有效态 V 的比较见图 5。

由图 5 可知, $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法对灰钙土、黄绵土和火山质土的提取结果明显低于 AB-DTPA 法的结果; $\text{CaCl}_2 - \text{DTPA}$ 法对石灰性土中有有效态 V 稍有检出,而 AB-DTPA 法提取的有效态 V 则是

前者的 300 倍;CaCl₂ - DTPA 法对黄红壤和褐色土中有有效态 V 未检出,而 AB - DTPA 法则有较高的检出率。从结果可知:AB - DTPA 法对土壤中有有效态 V 的提取效率优于 CaCl₂ - DTPA 法。

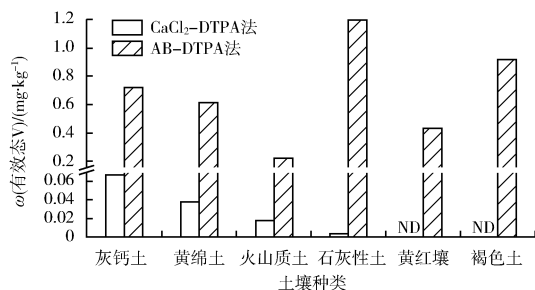


图 5 AB - DTPA 法和 CaCl₂ - DTPA 法提取土壤中有有效态 V 的比较

综上所述,土壤中有有效态 As、V 和 Cr 采用 AB - DTPA 法提取的结果均高于 CaCl₂ - DTPA 法的结果,并且将 Cr 的检出率从 50% 提高到 100%、V 的检出率从 67% 提高到 100%,可见 AB - DTPA 法对土壤中有有效态 As、V 和 Cr 的提取效率更高。

2.4 AB - DTPA 法的检出限、准确度和精密度

根据 2.1—2.3 的讨论可知,土壤中有有效态 As、V 和 Cr 采用 AB - DTPA 法提取比采用 CaCl₂ - DTPA 法更好,因此测定了 AB - DTPA 法的检出限、准确度和精密度。有效态 As、V 和 Cr 的检出限依次为 0.019,0.009 和 0.007 mg/kg(表 4),方法的灵敏度良好;3 种元素的加标回收率范围为 95.0% ~ 119.0%(表 5),说明方法准确性良好;As、V 和 Cr 平行测定 6 次的相对标准偏差依次为 6.30%,3.42% 和 2.42%(表 6),精密度良好。

表 4 AB - DTPA 法提取有效态 As、V 和 Cr 的检出限结果 mg/kg

元素	空白测定值			平均值	标准偏差	检出限
As	0.022	0.018	0.034	0.025	0.006	0.019
	0.030	0.018	0.028			
	0.026					
V	0.004	0.006	0.004	0.007	0.003	0.009
	0.010	0.010	0.010			
	0.008					
Cr	0.008	0.010	0.008	0.010	0.002	0.007
	0.014	0.012	0.008			
	0.010					

表 5 AB - DTPA 法提取有效 As、V 和 Cr 的准确度结果

样品	元素	样品测定值/ (mg · kg ⁻¹)	加标量/ (mg · kg ⁻¹)	加标测定值/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/ %
1	As	0.695	0.400	1.120	106.0
	V	0.618	0.400	1.000	96.0
	Cr	0.047	0.050	0.100	106.0
2	As	0.428	0.400	0.903	119.0
	V	0.529	0.400	0.965	109.0
	Cr	0.046	0.050	0.100	108.0

表 6 AB - DTPA 法提取有效 As、V 和 Cr 的精密度结果

元素	测定值/ (mg · kg ⁻¹)			平均值/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %
As	0.622	0.629	0.641	0.666	6.30
	0.674	0.716	0.714		
V	0.700	0.728	0.722	0.708	3.42
	0.718	0.662	0.715		
Cr	0.042	0.044	0.042	0.043	2.42
	0.042	0.044	0.042		

3 结语

通过 AB - DTPA 法和 CaCl₂ - DTPA 法提取土壤中有有效态 As、V 和 Cr 的对比研究发现,AB - DTPA 法提取效率更高,可能是因为该法不仅发挥了 DTPA 螯合剂的作用,其所含的 HCO₃⁻ 能更好地淋洗出土壤中的阳离子。虽然该法在我国的应用还较少,但国家林业部门和上海市林业部门已编制了采用 AB - DTPA 法提取 Cu、Ni、Pb 等 9 个常规元素有效态的标准方法,说明该方法值得推广和应用。由于条件限制,实验所采用的土壤样品数量和种类有限,有待将方法应用到更多不同类型土壤中有有效态 As、V 和 Cr 的分析测试中,使该方法更具实用性。

[参考文献]

[1] STASINOS S,ZABETAKIS I. The uptake of nickel and chromium from irrigation water by potatoes,carrots and onions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2013,91(2):122 - 128.

[2] 代杰瑞,祝德成,王来明,等. 土壤重金属元素的形态分布特征及其环境意义[J]. 地质评论,2015,61:11 - 12.

[3] 甘国娟,刘妍,朱晓龙,等. 3 种提取剂对不同类型土壤重金属的提取效果[J]. 中国农学通报,2013,29(2):148 - 153.

[4] 张传琦,程丽娅,黄勤,等. ICP - MS 法测定土壤中有有效态砷的研究[J]. 分析试验室,2011,30(7):83 - 86.

[5] 侯明,王香桂. 土壤有效态钒的浸提剂和浸提条件研究[J]. 土壤通报,2010,41(5):1241 - 1245.

(下转第 31 页)