昆明学院学报　2018，40（6）：91～95　ISSN 1674－5639　CN 53－1211/G4
Journal of Kunming University

微波消解对土壤及沉积物中重金属检测的影响

王　莹[1]，张　雁[2]
（1．重庆恒鼎环境检测有限公司，重庆 400043；
2．重庆市工业学校，重庆 400043）

摘要：采用3种环保标准中不同的前处理方法，应用微波消解-ICP-MS对2个土壤和2个沉积物成分分析标准物质中的8种重金属元素（V，Cr，Mn，Co，Ni，Cu，Zn，Pb）进行检测．结果表明，HJ 766—2015所采用的1 mL盐酸＋4 mL硝酸＋1 mL氢氟酸＋1 mL双氧水的4种多元酸体系消解得到的测定值准确度最高，且用时少，优于其他2种前处理方法，是处理土壤和水系沉积物的一种准确、高效的样品处理方法．

关键词：土壤及沉积物；重金属；微波消解；方法比对；ICP-MS
中图分类号：TS272.7　**文献标识码**：A　**文章编号**：1674－5639（2018）06－0091－05
DOI：10.14091/j.cnki.kmxyxb.2018.06.018

Effects of Microwave Digestion on the Detection of Heavy Metals in Soil and Sediment

WANG Ying[1]，ZHANG Yan[2]
（1．Chongqing Hengding Environment Detection Co.，Ltd，Chongqing，China　400043；
2．Chongqing Industrial School，Chongqing，China　400043）

Abstract：Eight heavy metal elements（V，Cr，Mn，Co，Ni，Cu，Zn，Pb）from the element analysis standard substances of two soil samples and two sediment samples were decomposed with microwave digestion and analyzed by ICP-MS with different pretreatment methods in three environmental standards. The results showed that the pre-treatment method of four kinds of polybasic acid system with 1 mL hydrochloric acid，4 mL nitric acid，1 mL hydrofluoric acid and 1 mL hydrogen peroxide in HJ 766—2015 possessed the highest accuracy and less time in the determination of metal elements. It was better than the other two pretreatment methods and can be used as an accurate and efficient sample treatment method for soil and sediment.
Key words：soil and sediment；heavy metal；microwave digestion；method comparison；ICP-MS

近年来，随着经济及工业化的快速发展，我国环境污染问题日益严重．其中重金属作为典型的累积性污染物，通过生物富集和生物放大作用对生态环境构成潜在的威胁[1-2]，现已成为环境科学研究热点之一．针对当前我国土壤环境总体状况堪忧，部分地区污染较为严重的情况，继“大气十条”“水十条”之后，环保部又颁布了“土十条”政策，旨在加强土壤污染防控．

由于湖泊、河流及海洋等水系沉积物中汇集了大气沉降、土壤及水体中的重金属元素，在一定条件下会引起水体的“二次污染”[3]，其重金属含量是评价水环境质量的重要指标．因此，研究快速、准确地测定土壤及沉积物重金属的方法具有重要的现实意义[4-5]．在重金属样品的测定中，样品前处理是一个重要环节，它直接影响测定结果的准确性．目前，我国土壤和沉积物重金属检测的环境标准主要采用的前处理方法有湿法消解法和微波消解法[6-8]．微波消解法具有溶样时间短、试剂用量

收稿日期：2018－09－29
作者简介：王莹（1984—），女，四川德阳人，硕士，主要从事环境检测研究．

少、交叉污染小、易于实现自动操作，同时可减少常规消解酸雾对环境的污染，避免易挥发痕量元素的损失等优点，是一种革新的样品前处理方法[9]. 因此，通过归纳整理，结合此次《全国土壤污染状况详查》的技术要求，本文以环境标准（HJ 803—2016）《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》[6]、（HJ 491—2009）《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》[7]及（HJ 766—2015）《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》[8]为基准，按照上述标准中所用的不同微波前处理方法进行比对，以 2 个土壤（GSS-17 和 GSS-25）和 2 个沉积物（GSS-26 和 GSS-27）成分分析标准物质为样品，采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），对钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铅（Pb）共 8 种金属元素进行批内及批间 6 次平行测定，然后进行方法比对，研究不同前处理过程对测定结果准确度的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

7900 ICP-MS（安捷伦，美国）；Milli-Q 超纯水处理系统（密理博，美国）；微波消解仪（MILESTONE，意大利）；赶酸仪（莱伯泰科，中国）；万分之一电子天平（梅特勒·托利多，美国）；硝酸、盐酸、氢氟酸、双氧水、高氯酸（均为优级纯，国药集团）；V，Cr，Mn，Co，Ni，Cu，Zn，Pb 单元素溶液标准物质（1 000 mg/L，中国计量科学研究院），使用前配成一定质量浓度梯度的混合标准溶液；8 种元素（含 Sc，Ge，Re）内标（100 mg/L，o2si）；土壤和沉积物成分分析标准物质（中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所）.

1.2 ICP-MS 工作参数

7900 ICP-MS 仪器参数的条件：射频功率为 1 550 W，采样深度为 8.0 mm，载气流量为 1.0 mL/min，等离子气流量 15.0 mL/min，碰撞气为氦气，流量为4.3 mL/min，蠕动泵泵速为 0.10 r/s，进样时间、冲洗时间设为 30 s，稳定时间为 30 s，元素积分时间为 0.3 s，重复测定3 次. 以 Sc，Ge，Re 为内标，在线加入内标，数据处理采用虚拟内标校正.

1.3 标准曲线配制及样品处理

1.3.1 标准曲线配制

以 0.5 mol/L 的硝酸溶液配制 1 mg/L 的多元素（含 Sc，Ge，Re）内标溶液. 以 0.5 mol/L 的硝酸溶液将 8 种单元素溶液标准物质配制不同质量浓度多元素混合标准使用液，混标中各元素的质量浓度见表 1.

表 1 标准系列溶液质量浓度

元素	质量浓度/(μg·L^{-1})					
	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
V	0.0	60.0	120.0	180.0	240.0	300.0
Cr	0.0	40.0	80.0	120.0	160.0	200.0
Mn	0.0	200.0	400.0	600.0	800.0	1 000.0
Co	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
Ni	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
Cu	0.0	30.0	60.0	90.0	120.0	150.0
Zn	0.0	60.0	120.0	180.0	240.0	300.0
Pb	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0

1.3.2 样品前处理

按照 HJ 803—2016[6]、HJ 491—2009[7]及 HJ 766—2015[8]的要求进行样品前处理. 称取待测样品 0.1 g（精确至 0.000 1 g），置于聚四氟依稀密闭消解罐，用少量水润湿后，按照表 2 加入多元酸（其中 $HClO_4$ 在微波消解结束后加入）. 不同方法微波消解程序如表 3 所示. 不同方法在消解结束冷却至室温后的处理过程见表 4.

表 2 不同方法多元酸加入量

方法编号	多元酸加入量/mL				
	HCl	HNO_3	HF	$HClO_4$	H_2O_2
HJ 803—2016	4.5	1.5	0.0	0.0	0.0
HJ 491—2009	0.0	6.0	2.0	2.0	0.0
HJ 766—2015	1.0	4.0	1.0	0.0	1.0

表 3 不同方法微波消解程序

方法编号	步骤	升温时间/min	消解温度/℃	保持时间/min
HJ 803—2016	1	5	120	2
	2	4	150	5
	3	5	185	40
HJ 491—2009	1	5	120	1
	2	3	150	5
	3	4	180	10
	4	6	210	30
HJ 766—2015	1	10	175	20

表 4　不同方法消解结束后处理过程

方法编号	消解结束后处理过程
HJ 803—2016	用慢速定量滤纸过滤收集于 50 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻度
HJ 491—2009	加入 2 mL 高氯酸，于 150℃敞口赶酸，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状. 取下消解罐稍冷，加入 3 mL 盐酸溶液（1 + 1）温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻度
HJ 766—2015	于 150℃ 敞口赶酸，至内容物近干，用超纯水溶解内容物，转移至 50 mL 容量瓶中定容至刻度，使用水系微孔滤膜（孔径为 0.45 μm）过滤后测定

2　结果与讨论

2.1　消解状态比对

通过比对实验，可以发现 HJ 803—2016 采用 6 mL王水消解，所得消解液呈浅黄色，略微浑浊，消解罐罐壁上附有灰黑色沉淀物，润洗不掉，消解液用慢速定量滤纸过滤后进行测定. HJ 491—2009 采用 6 mL 硝酸 + 2 mL 氢氟酸的体系进行微波消解，氢氟酸是唯一能够分解 SiO_2 和硅酸盐的酸[10]，之后加入 2 mL 高氯酸彻底分解有机物，使得最终所得消解液呈透明浅黄色，无残渣，达到了全消解的效果. HJ 766—2015 采用 1 mL 盐酸 + 4 mL硝酸 + 1 mL 氢氟酸 + 1 mL 双氧水的多元酸体系进行消解，由于没有采用高氯酸，因此其消解液与 HJ 803—2016 所得消解液状态相似，同样有灰黑色沉淀物，润洗不掉，按照标准要求用水系微孔滤膜（孔径 0.45 μm）过滤后测定.

2.2　方法准确度比对

按照 3 个标准所采用前处理方法对 2 个土壤（GSS-17 和 GSS-25）和 2 个沉积物（GSS-26 和 GSS-27）成分分析标准物质进行测定，每个方法分 2 批，每批 3 个平行样，3 个空白样，考察批内及批间的测定结果. 8 种金属元素 6 次平行测定的线性相关系数 r 在均大于 0.999，其测定平均值及加标回收率见表 5. 不同元素的准确度（加标回收率）对比见图 1 ~ 图 4.

表 5　不同消解方法样品分析结果

元素	标样	参考值 /(mg · kg^{-1})	HJ 803—2016		HJ 491—2009		HJ 766—2015	
			平均值 /(mg · kg^{-1})	回收率 /%	平均值 /(mg · kg^{-1})	回收率 /%	平均值 /(mg · kg^{-1})	回收率 /%
V	GSS-17	40.0 ± 4.0	33.0	82.5	34.0	85.0	36.0	90.0
	GSS-25	77.0 ± 4.0	68.0	88.3	69.0	89.6	73.0	94.8
	GSS-26	72.0 ± 4.0	60.0	83.3	63.0	87.5	67.0	93.1
	GSS-27	120.0 ± 6.0	99.0	82.5	104.0	86.7	112.0	93.3
Cr	GSS-17	25.0 ± 5.0	16.0	64.0	22.0	88.0	21.0	84.0
	GSS-25	66.0 ± 4.0	50.0	75.8	55.0	83.3	57.0	86.4
	GSS-26	61.0 ± 3.0	47.0	77.0	52.0	85.2	54.0	88.5
	GSS-27	92.0 ± 4.0	72.0	78.3	76.0	82.6	84.0	91.3
Mn	GSS-17	309.0 ± 6.0	273.0	88.3	276.0	89.3	283.0	91.6
	GSS-25	632.0 ± 21.0	545.0	86.2	570.0	90.2	605.0	95.7
	GSS-26	561.0 ± 23.0	469.0	83.6	499.0	88.9	535.0	95.4
	GSS-27	956.0 ± 37.0	812.0	84.9	852.0	89.1	908.0	95.0
Co	GSS-17	5.0 ± 0.2	4.4	88.0	4.3	86.0	4.4	88.0
	GSS-25	12.0 ± 0.5	10.7	89.2	10.7	89.2	10.7	89.2
	GSS-26	11.2 ± 0.5	8.9	79.5	9.7	86.6	10.0	89.3
	GSS-27	19.0 ± 0.6	15.2	80.0	16.5	86.8	17.1	90.0

续表 5

元素	标样	参考值 /(mg·kg^{-1})	HJ 803—2016 平均值 /(mg·kg^{-1})	HJ 803—2016 回收率 /%	HJ 491—2009 平均值 /(mg·kg^{-1})	HJ 491—2009 回收率 /%	HJ 766—2015 平均值 /(mg·kg^{-1})	HJ 766—2015 回收率 /%
Ni	GSS-17	9.6 ±0.6	9.0	93.8	9.1	94.8	9.0	93.8
	GSS-25	30.0 ±1.0	28.0	93.3	28.0	93.3	28.0	93.3
	GSS-26	26.0 ±1.0	23.0	88.5	25.0	96.2	25.0	96.2
	GSS-27	43.0 ±2.0	37.0	86.0	40.0	93.0	40.0	93.0
Cu	GSS-17	12.6 ±0.6	10.4	82.5	10.6	84.1	11.3	89.7
	GSS-25	23.6 ±1.0	20.0	84.7	21.0	89.0	21.0	89.0
	GSS-26	19.1 ±0.6	14.3	74.9	16.9	88.5	17.2	90.1
	GSS-27	54.0 ±2.0	48.0	88.9	51.0	94.4	52.0	96.3
Zn	GSS-17	29.0 ±2.0	23.0	79.3	29.0	100.0	28.0	96.6
	GSS-25	66.0 ±2.0	52.0	78.8	58.0	87.9	62.0	93.9
	GSS-26	62.0 ±2.0	42.0	67.7	53.0	85.5	62.0	100.0
	GSS-27	127.0 ±4.0	85.0	66.9	111.0	87.4	126.0	99.2
Pb	GSS-17	17.4 ±1.1	9.2	52.9	15.9	91.4	16.1	92.5
	GSS-25	22.0 ±1.0	16.0	72.7	20.0	90.9	20.0	90.9
	GSS-26	21.0 ±2.0	14.0	66.7	20.0	95.2	20.0	95.2
	GSS-27	41.0 ±2.0	36.0	87.8	40.0	97.6	42.0	102.0

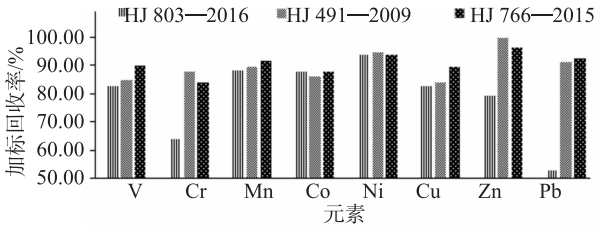

图1 GSS-17样品回收率比对

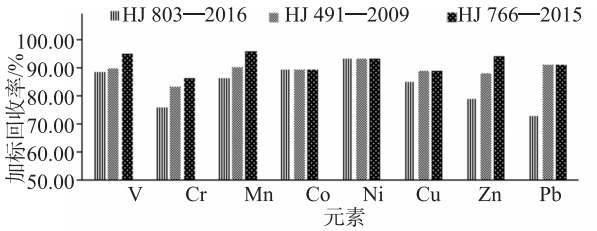

图2 GSS-25样品回收率比对

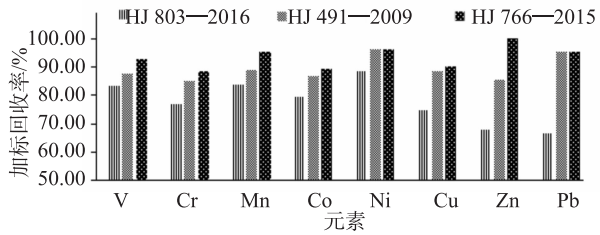

图3 GSS-26样品回收率比对

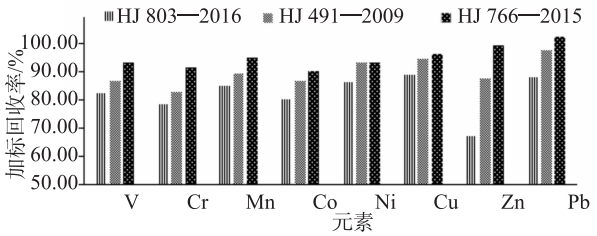

图4 GSS-27样品回收率比对

由以上图表可知：从总体回收率来看，HJ 803—2016 前处理方法的回收率介于 64.0% ~93.8%之间，HJ 491—2009 前处理方法的回收率介于 82.6% ~100.0%之间，HJ 766—2015 前处理方法的回收率介于 84.0% ~102.0%之间，3 种不同方法回收率依次提高．从单个元素分别来看，HJ 766—2015 前处理方法的回收率均优于其他两种方法（GSS-17 样品中的 Cr，Ni，Zn 这 3 组数据除外），原因可能是 HJ 803—2016 采用王水提取方法，无法打破土壤矿物晶格，且在整个前处理过程中没有赶酸的步骤，样品中的酸含量远远大于标准溶液中的酸量，样品基质与标液基质相差太大，使得内标的加标回收率均低于 80%，对样品测定值的准确度有较大影响．HJ 766—2015 采用

1 mL盐酸 + 4 mL 硝酸 + 1 mL 氢氟酸 + 1 mL 双氧水的 4 种多元酸体系，由于使用了能够消解 SiO_2 和硅酸盐的氢氟酸以及具有强氧化性的双氧水，使得消解较为完全，其测定结果与标准物质的参考值也最为接近. HJ 491—2009 的测定结果略低于 HJ 766—2015，分析原因可能是其采用的 6 mL 硝酸 + 2 mL 氢氟酸 + 2 mL 高氯酸的 3 种多元酸体系没有加入盐酸，而盐酸具有在高温高压下与硅酸盐以及难溶化合物、硫酸盐、氟化物生成可溶性盐的性质[10]. 从样品类型来看，3 种不同的前处理方法对沉积物样品测定值的影响要大于土壤样品，这可能是由于样品类型不同，不同的酸对其消解的程度不同所致.

2.3　消解效率比对

本实验采用的 3 种前处理方法所用时间（包括微波消解、赶酸、过滤、定容等步骤）见表 6.

表 6　不同方法前处理所需时间

方法编号	各步骤所需时间/min			合计用时/min
	微波消解	赶酸	过滤	
HJ 803—2016	61	0	90	151
HJ 491—2009	64	180	0	244
HJ 766—2015	30	80	45	155

注：表中的时间以 1 批 15 个样品计.

由表 6 可以看出，HJ 766—2015 的微波消解程序所用时间最短，赶酸过程中由于没有使用高沸点的高氯酸，所用时间也大大缩短，使用针式滤膜比用滤纸过滤的效率提高很多，从总体时间上来看，其所用时间介于另外两种处理方法之间，即略多于不赶酸的 HJ 803—2016 所用的前处理时间，远少于使用高沸点高氯酸的 HJ 491—2009 所用的前处理时间.

3　结论

比较 3 个标准所用前处理方法消解土壤及沉积物的效果表明，HJ 803—2016 所用王水提取的方法，不能打破土壤矿物晶格，样品基质与标液基质相差大，内标回收率低，其测定结果的准确度最低. 而 HJ 766—2015 中 1 mL 盐酸 + 4 mL 硝酸 + 1 mL氢氟酸 + 1 mL 双氧水的 4 种多元酸体系消解得到的测定值准确度最高，回收率介于 84.0% ~ 102.0% 之间，优于 HJ 491—2009 所采用的微波 + 全消解的前处理方法，且 HJ 766—2015 所用的前处理时间为 155 min，与 HJ 803—2016 所需时间基本一致，远远少于需要使用高沸点高氯酸的 HJ 491—2009 的前处理时间. 综上所述，环境标准（HJ 766—2015）《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》所使用的前处理方法，不仅准确度高，而且用时少，是处理土壤和水系沉积物的一种准确、高效的样品处理方法.

［参考文献］

［1］张芬，杨长明，潘睿捷. 青山水库表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价［J］. 应用生态学报，2013，24（9）：2625 - 2630.

［2］毛志刚，谷孝鸿，陆小明，等. 太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价［J］. 环境科学，2014，35（1）：186 - 193.

［3］郝红，高博，王健康，等. 滦河流域沉积物中重金属分布特征及风险评价［J］. 岩矿测试，2012，31（6）：1000 - 1005.

［4］孙焕，孙郑冬，陶玲，等. 离子色谱-伏安极谱法联用同时测量空气中阴阳离子及重金属含量［J］. 中国无机分析化学，2012（3）：24 - 27.

［5］朱延强，张媛媛. 延安市污水处理厂污泥中 6 种重金属元素的形态分析［J］. 中国无机分析化学，2011（4）：40 - 43.

［6］环境保护部. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法：HJ 803—2016［S］. 北京：中国环境科学出版社，2016.

［7］环境保护部. 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法：HJ 491—2009［S］. 北京：中国环境科学出版社，2009.

［8］环境保护部. 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法：HJ 766—2015［S］. 北京：中国环境科学出版社，2015.

［9］杨春涛，马俊，吉正元，等. ICP 发射光谱和原子吸收光谱法测定水系沉积物中重金属元素［J］. 绿色科技，2016（20）：104 - 106.

［10］施柳，何瑶，李飞鹏，等. 不同微波消解剂对沉积物重金属检测的影响［J］. 净水技术，2016，35（6）：62 - 66.