

改进 BCR 法在分析水系沉积物样品铅形态中的应用

任萍, 汪明启

(中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了超声波水浴提-BCR 顺序提取法在铅形态分析中的应用, 优化了水系沉积物样品铅的各分步提取时间。与传统的 BCR 法相比, 改进 BCR 法所用的提取时间由原来的几十小时缩短为几十分钟。氢化物-原子荧光法测定样品中 3 种形态铅含量的统计结果显示, 改进 BCR 法分析精度好, 各形态铅的提取效率高, 是一种快速、定量铅形态分析方法。

关键词: 化学顺序提取法; 形态分析; 铅; 水系沉积物; 超声波水浴; 原子荧光

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2004)03-0222-02

化学顺序提取法是目前环境样品中重金属元素形态分析的主要研究手段, 一般常用的有 tessier 法^[1]和 BCR 法^[2]两种。在 tessier 法中, 土壤、沉积物中的金属分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态和残留态等 5 种形态分别提取, 各分步提取时间长达 5~6 h。由欧盟标准委员会(现改为 SMT)提出的 BCR 法, 将土壤、沉积物中的金属元素分为易交换的和弱酸溶解态、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机质结合态) 3 种形态, 分别利用 CH_3COOH 、 $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ 、 H_2O_2 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 提取, 各分步的提取时间为 16 h。可以看出, 这 2 种方法提取时间都很长, 如果进行大批量样品分析, 需要耗费大量的人力、物力。近年来, 使用微波辐射^[3]或超声探针^[4]代替传统的机械震荡的研究已有报道, 提取时间由原来的几十小时缩短为几十分钟, 工作效率大大提高; 然而昂贵的设备以及专用配件组合, 很大程度上限制了这些方法的推广。

作者采用市售超声波水浴箱, 用 BCR 法对水系沉积物中铅的化学形态进行了研究, 主要优化了各分布的提取时间, 还应用改进前、后的 BCR 法分析水系沉积物铅的化学形态, 并对 2 种提取方式下的分析精度及提取效率进行了对比研究。

1 实验方案

实验中分步提取的铅, 用 AF-610A 原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)测定, 光源采用铅高

强度空心阴极灯(双电极, 河北衡水宁强光源厂制造); 氢化物发生: 0.8% KBH_4 -2% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (溶于 0.2% KOH 中); 混合掩蔽剂: 0.02% phen-0.2% KSCN -0.4% 草酸^[5]; Pb 储备液 1 000 mg/L, 工作液逐级稀释。

提取步骤中采用 50 W 超声波水浴(昆山市超声仪器有限公司 KQ-100 型超声波清洗器)提取, 用上海安亭科学仪器厂的 TDL-408 离心机分离各级提取液。各级提取试剂均采用优级纯试剂加入适量高纯水配制。

铅原子荧光测定工作参数: 灯与辅助电流均为 80 mA; 光电倍增管负高压 -320 V; 氩气流量 600 mL/min; 加液时间 3 s; 反应体积 2 mL。

由于没有相应的水系沉积物的标准物质, 我们选用了北京密云区青羊沟矿区的水系沉积物样品, 进行超声波水浴提取时间的优选实验。依照 BCR 提取程序^[2], 对 3 种提取形态的提取时间设置为 5、10、15、20、30 min, 测定相应的各形态铅的提取量, 各分步提取液与残留固体使用离心机分离, 铅含量由氢化物-原子荧光测定。操作方法见表 1。

表 1 改进 BCR 提取法的实验方案

提取形态	提取试剂	改进 BCR
易交换与弱酸可溶解态	20 mL HOAc (0.11 mol/L)	超声波水浴提取, 25℃
可还原态	20 mL $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ (0.1 mol/L, pH=2)	超声波水浴提取, 25℃
可氧化态	5 mL H_2O_2 (30% w/v)	蒸发 1 h(25℃) + 1 h(85℃)
	5 mL H_2O_2 (30% w/v)	蒸发 1 h(85℃)
	25 mL NH_4OAc (1 mol/L)	超声波水浴提取, 25℃

2 结果与讨论

图 1 中,当提取时间由 5 min 增加到 10 min 时,易交换与弱酸可溶解态铅的提取量成倍提高,此后铅提取量随提取时间延长而缓慢增加,在 20 ~ 30 min 达到最大,选择最佳提取时间为 20 min。

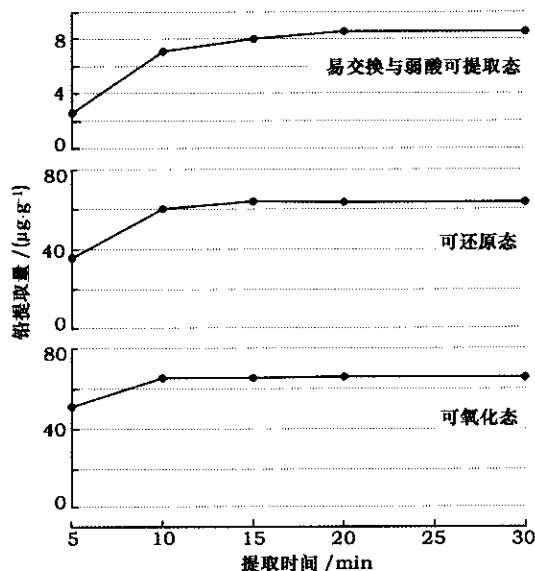


图 1 超声波水浴时间对提取铅的影响

图中可见,当超声波水浴时间从 5 min 增加到 10 min 时,可还原态铅的提取量随时间变化增加迅速,10 ~ 20 min 时增长比较平缓,20 ~ 30 min 时,对可还原态铅的提取量基本一致,选择最佳提取时间为 20 min。

与前 2 种形态铅的提取方式不同,可氧化态铅的提取实际上是先氧化后提取,因此提取曲线的变化幅度小于前者,超声波水浴 10 ~ 30 min 时,可氧化态铅提取量达到最大,选择提取时间为 15 min。

选取青羊沟矿区水系沉积物样品,分别采用改进 BCR 法(超声波水浴提取)和传统 BCR 法(机械震荡提取)分析各形态铅的浓度,每个样品做 3 份平行分析,结果见表 2。可以看出对于水系沉积物中 3 种形态铅,使用改进 BCR 法能够实现定量提取,并且分析精度与传统 BCR 法相差很小,其中易交换和弱酸可提取态铅的提取效率均大于 85%,可还原态与可氧化态铅的提取效率在 90% 以上。

表 2 方法改进前后对水系沉积物中铅形态分析比较

铅提取 化学形态	水系 沉积物	提取浓度/ 10^{-6}		提取效率 %
		改进 BCR 法	传统 BCR 法	
易交换 和弱酸 可提取态	QY1	48.7 ± 0.35	55.6 ± 0.33	87.6
	QY2	7.8 ± 0.22	9.0 ± 0.16	86.7
	QY3	4.4 ± 0.17	5.0 ± 0.12	88.0
可还原态	QY1	256.0 ± 4.8	280.0 ± 5.6	91.4
	QY2	84.1 ± 0.79	87.7 ± 0.64	95.9
	QY3	46.3 ± 0.52	50.9 ± 0.43	91.0
可氧化态	QY1	51.5 ± 0.38	52.6 ± 0.28	97.9
	QY2	82.3 ± 0.66	88.1 ± 0.70	93.4
	QY3	73.1 ± 0.41	78.0 ± 0.38	93.7

注:提取效率 = 提取浓度_(改进BCR法) / 提取浓度_(传统BCR法) × 100

3 结论

在改进的 BCR 法中,确定超声波水浴对水系沉积物各形态铅的提取时间如下:易交换和弱酸可提取态铅为 20 min,可还原态铅为 20 min,可氧化态铅为 15 min。比较传统机械震荡方式,使用超声波水浴提取可以将单个样品的分析时间由原来的几十小时缩短为几十分钟,工作效率大大提高。另外,改进的 BCR 法的分析精度与传统 BCR 法没有明显差异,各形态铅的提取效率都在 85% 以上,完全可以满足大批量样品分析的需要。

本项研究工作在中国地质大学(北京)地球科学与资源学院地球化学实验室完成。

参考文献:

- [1] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, et al. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. Anal Chem, 1979, 51: 844 - 851.
- [2] Ure A M, Quevauviller Ph, Munteau H, et al. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments: An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities[J]. Int J Environ Anal Chem, 1993, 51: 135 - 151.
- [3] Gulmini M, Ostacoli G, Zeleno V, et al. Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extractions of calcium[J]. copper, iron and manganese in a lagoon sediment, Analyst, 1994, 119(9), 2075 - 2080.
- [4] Perez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound[J]. Analyt. Chim. Acta, 1998, 360: 35 - 41.
- [5] 任萍, 周丽沂. 生物样品中痕量铅的氢化物原子荧光测定[J]. 分析化学, 1998, 26(4): 422 - 424.

下转 221 页

的干扰异常特点:主要是沿河流两岸出现狭长的高值含量带,比远离河流区含量高若干倍;污染流域样品中各组分相关性与无污染区各组分相关性差异性大,即污染河流区样品各组分间相关系数小。R型聚类分析出现明显的离群现象,组分相关散点图上受污染样品明显偏离样品主体轴线。

消除污染河流引起的干扰异常的方法,一是做相关散点图以确定受污染样品点区,二是将污染区样品通过线性回归或框架滤波方法加以校正。

5 结语

经常期的研究和生产实践证明,深入研究地表油气化探可能存在的各种干扰因素,并探索出消除的最佳方法,对排除干扰异常,圈出与油气有关的真异常,是提高化探异常可靠性的基本保证,同时也是提高化探成功率的关键。上述研究的最终结果,把50%的干扰异常消除后,地表油气化探异常经钻探验证,其成功率均大于60%。

FACTORS AFFECTING SURFACE GEOCHEMICAL OIL-GAS EXPLORATION AND METHODS FOR THEIR ELIMINATION

JIA Guo-xiang

(Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: It is of great importance to study and identify geochemical anomalies caused by some interfering factors and find out the eliminating methods in developing and applying comprehensive oil and gas geochemical exploration techniques so as to recognize the real anomaly information associated with oil and gas activities. Four interfering factors have been preliminarily summarized as follows: ①interference of surface special landscape; ②interference caused by soil characteristics such as clay minerals in soil, chemical compositions and soil acidity; ③underground non-oil and gas sources like faults, high carbon matter or coal layer and rocks; ④other factors, such as pollution, river flow or atmospheric influence. Characteristics of interfering anomalies and their eliminating method are also discussed.

Key words: comprehensive oil and gas exploration; interfering factor; characteristic of interfering anomaly; anomaly identification; elimination method

作者简介: 贾国相(1956-),男,四川梓潼人,教授级高工,主管业务副院长。长期从事油气化探研究工作。

上接 223 页

THE MODIFIED BCR SEQUENTIAL EXTRACTION METHOD FOR LEAD SPACIATION IN SEDIMENTS

REN Ping, WANG Ming-qi

(Institute of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: An ultrasound bath extraction technique was applied in the modified BCR sequential extraction method for lead speciation in sediments. The extraction time of the modified BCR was optimized and the time consumed for all three stages was dramatically shortened compared with the conventional BCR. Contents of extractable metals obtained by both the conventional and the modified methods were measured by hydride-generation Atomic Fluorescence Spectrometry. The results of each fraction obtained by both methods were statistically compared. With a much shorter operating time, the proposed modified BCR sequential extraction method could serve as a valid alternative to the conventional shaking.

Key words: sequential extraction; speciation; lead; sediment; ultrasound bath; HG-AFS

作者简介: 任萍(1966-),女,高级工程师。1997年获国土资源部地球物理地球化学勘查研究所硕士学位,现在中国地质大学(北京)攻读环境地球化学专业博士学位。主要研究方向为重金属环境污染分析与评价,发表论文数十篇。