

文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0374 - 05

改进 BCR 法 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿产品堆场土壤中镉砷铅的化学形态

胡德新¹, 武素茹¹, 刘跃勇¹, 王虹¹, 王向东², 李权斌¹, 谷松海¹

(1. 天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心, 天津 300456;

2. 天津口岸检测分析开发服务有限公司, 天津 300457)

摘要: 矿产品堆场土壤中重金属在环境中富集, 随着元素的迁移、转化及地下水的循环, 成为环境污染问题。本文将改进的顺序提取法(BCR)应用于矿产品堆场土壤中 Cd、As、Pb 的化学形态分析, 结合这三种元素的性质, 将堆场土壤中 Cd、As、Pb 分为可交换态、可还原态、可氧化态和残渣态, 并利用电感耦合等离子体发射光谱法测定其含量。采用形态分析标准参考物质 GBW 07436 验证了三步提取态的准确性, 并对 6 个矿产品堆场土壤中 Cd、As、Pb 形态含量进行了分析, 三步提取态加上残渣态质量分数之和与重金属总量进行了比较, 回收率在 85% ~ 103% 之间。通过对矿产品堆场土壤实际样品分析, Cd、As、Pb 三种元素非残渣态含量顺序为 Cd(79.40% ~ 94.94%) > Pb(24.27% ~ 37.73%) > As(22.89% ~ 31.51%), 表明 Cd 元素较为容易进入生物圈。该方法解决了港口堆场土壤中重金属化学形态提取问题, 对污染土壤的治理具有指导意义。

关键词: 矿产品堆场土壤; 镉; 砷; 铅; 化学形态; 改进 BCR 法; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: S151.93; O657.31 **文献标识码:** B

矿产品堆场由于堆存量、堆放时间久、堆存条件简陋, 且土壤具有吸附富集作用, 造成土壤中重金属含量较高, 危害人类健康^[1-3]。环境中重金属的迁移性主要取决于它们的化学形态或元素的结合形式, 许多研究表明: 只用总量分析重金属元素在环境中的活性、生物可用性、毒性等生态效应是不确切的^[4-6], 对重金属元素的研究不仅要关注其总量, 更要关注其形态分量, 特别是有效态和可交换态^[7-9]。

为了研究土壤中重金属化学形态, 国内外学者大多采用单独或连续提取法, 其中应用最广泛的是 Tessier 五步提取法^[10], 然而该方法存在分析结果的可比性差, 无法进行数据的验证和比对等缺点。为了克服以上缺点, 欧共体标准局提出了 BCR 连续提取法^[11], 将土壤重金属化学形态划分为酸可交换态、可还原态和可氧化态, 在后来的实践中, Rauret 等^[12]又在该方案的基础上进一步修正, 提出了改进的 BCR 顺序提取方案, 目前该方法已被广泛应用于底泥和土壤样品的金属形态分析^[13-16]。本实验采用改进的 BCR 顺序提取方案^[17], 结合 Cd、

As、Pb 的物理化学性质, 将港口矿产品堆场土壤中 Cd、As、Pb 分为可交换态、可还原态、可氧化态和残渣态, 确定了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定 Cd、As、Pb 的最佳测试条件, 将改进的 BCR 法应用于堆场土壤样品中 Cd、As、Pb 的形态分析。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Prodigy 全谱直读原子发射光谱仪(美国利曼公司)。工作条件: 功率 1.1 kW; 辅助气流量 0.2 L/min; 载气压力 221 kPa; 冷却气流量 18 L/min; 泵速 1.2 mL/min; 进样时间 40 s; 读数时间 30 s。

THZ-82 水浴恒温振荡器(常州市恒久仪器公司)。

L-550 台式离心机(湖南湘仪公司)。

1.2 主要试剂

湖底沉积物重金属顺序提取形态分析标准物质 GBW 07436(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

收稿日期: 2013-09-17; 接受日期: 2013-11-13

基金项目: 天津市滨海新区塘沽科技发展专项资金项目(2012STHB04-04)

作者简介: 胡德新, 工程师, 主要从事矿产品的检测工作。E-mail: hudx@tjciq.gov.cn。

镉、砷、铅标准储备液(国家钢铁材料测试中心冶金部钢铁研究总部):1.000 mg/mL,使用时按要求稀释成标准溶液。

冰乙酸、盐酸羟胺、硝酸、双氧水、醋酸铵、醋酸钠等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.3 样品采集

在确定的矿产品堆场采样点上,先用小土铲去掉表层覆盖有矿物的3 cm土壤,然后倾斜向下去一片片的土壤,采取约1 kg的土壤试样。样品风干后,用玻璃棒压碎,过841 μm 尼龙筛,将筛下的样品置于研钵中研磨后,再过147 μm 尼龙筛,储存于塑料瓶中备用。

1.4 样品中重金属总量测定方法

称取试样1.00 g于聚四氟乙烯烧杯中,加入30 mL王水,低温消解30 min,再加入2 mL氢氟酸,加热至白烟冒尽,冷却后,加入10 mL双氧水,蒸发至约5 mL,冷却至室温转移至100 mL容量瓶中,用ICP-AES测定Cd、As、Pb含量^[18]。

1.5 样品中重金属形态测定方法

1.5.1 改进的BCR连续提取过程

按照改进的BCR连续提取法进行提取,提取过程如下。

第一步(可交换态):称取土壤试样1.0 g于100 mL塑料烧杯中,加20 mL 4 mol/L的乙酸,30℃恒温水浴中振荡2 h,取下,于离心机上4000 r/min离心20 min。上层清液经0.45 μm 微孔滤膜过滤,用ICP-AES测定可交换态。

第二步(可还原态):向第一步提取后的残余物中加入20 mL 0.4 mol/L盐酸羟胺溶液(盐酸羟胺溶液用硝酸调节pH=2),30℃恒温水浴中振荡6 h,离心分离。其余操作同第一步,测定可交换态。

第三步(可氧化态):向第二步提取后的残余物中加入10 mL水和10 mL 30%的过氧化氢溶液(30%的双氧水溶液用硝酸溶液调pH值至2~3),室温振荡浸取1 h,后于85℃水浴中振荡2 h,冷却后加入10 mL 1 mol/L的乙酸铵溶液,持续震荡1 h,离心分离取其上清液。其余操作同第一步,测定可氧化态。

1.5.2 混合酸消解测定残渣态

将经过第三步提取后的残渣置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入10 mL浓硝酸和5 mL氢氟酸,加热煮沸10 min后,加入2.5 mL高氯酸,电热板低温加热至冒浓白烟,加盖,使黑色有机碳化物分解。加热至近干后再加入2.5 mL高氯酸,蒸至近干,取

下坩埚,冷却后,加入25 mL 2%的稀硝酸并加热,使白色残渣溶解,最终消解后的样品定容至50 mL或100 mL容量瓶,用ICP-AES测定残渣晶格结合态。

2 结果与讨论

2.1 ICP-AES测定干扰的消除

ICP-AES测定样品时主要存在基体干扰和背景干扰。土壤样品中含有大量的Fe、Al、K、Na、Ca、Mg等基体元素,为此,本实验采用了基体匹配法来消除基体干扰,具体做法是先测定样品基体元素的浓度,后在Cd和Pb的浓度范围为0~25.0 mg/L、As的浓度范围为0~50.0 mg/L的系列标准溶液中加入基体元素的参考浓度;同时在配制各系列标准溶液时,用相应的提取剂溶液来定容,以便使待测样品溶液与标准溶液的基体大体保持一致,从而消除基体干扰。

ICP-AES测试中的背景干扰主要来自非分析物自身的发射光产生的干扰。本实验通过仪器自带软件,采用离峰扣背景法消除此干扰。具体方法:分别对空白溶液、标准溶液及代表性的待测溶液进行波长扫描,观察扫描得到的叠加峰形图,本实验对Cd和Pb进行了单侧的背景扣除,对As进行了双侧的背景扣除。

2.2 方法的线性方程、检出限和精密度

用1.0 mg/mL的镉、砷、铅标准储备液配制标准曲线,使得Cd和Pb的浓度范围为0~25.0 mg/L,As的浓度范围为0~50.0 mg/L,通过仪器测试混合标准溶液,测定不同元素的线性方程,如表1所示,各元素的相关系数为0.99996~0.99999。

按各形态的浸取流程,分别做11次空白试验,以测定值的3倍标准偏差,并考虑试样的称样量及稀释倍数作为方法的检出限。表2结果显示,各形态测试方法的检出限(3σ)Cd为0.026~0.147 $\mu\text{g/g}$,As为0.015~0.219 $\mu\text{g/g}$,Pb为0.017~0.108 $\mu\text{g/g}$ 。

取天津港口矿产品堆场土壤样品共3份,按各形态的提取流程分别进行6次提取实验,取其平均值。由表3结果可见,Cd的相对标准偏差(RSD)在0.41%~7.31%之间,As的RSD在0.18%~4.99%之间,Pb的RSD在0.57%~9.28%之间,表明该方法的精密度较好。

2.3 方法准确度

为验证三步提取过程中测试元素的化学存在形态的准确性,本实验采用了湖底沉积物形态分析标

准物质 GBW 07436 进行了验证,将每次提取形态的测定值与标准值进行了比较,从表 4 可以看出,Cd、As、Pb 的测定值与标准值吻合较好。

表 1 标准工作曲线

Table 1 Calibration curves of elements

待测元素	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性方程	相关系数
Cd	0~25.0	$y = 53578x - 0.5997$	0.99999
As	0~50.0	$y = 1531.7x + 7.2654$	0.99996
Pb	0~25.0	$y = 3125x + 21.54$	0.99998

表 2 方法检出限

Table 2 Detection limits of the method

元素形态	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	Cd	As	Pb
可交换态	0.023	0.015	0.017
可还原态	0.026	0.024	0.031
可氧化态	0.043	0.033	0.022
残渣态	0.147	0.219	0.108

表 3 方法精密度

Table 3 Precision tests of the method

元素形态	样品编号	Cd		As		Pb	
		$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
可交换态	1	2.1	2.9	5.2	1.0	1.4	2.7
	2	1.2	4.8	1.3	5.0	0.4	7.8
	3	18.1	0.4	16.2	0.4	0.7	4.5
可还原态	1	4.5	2.1	7.1	0.4	0.5	5.6
	2	0.9	3.7	1.6	3.7	0.3	9.3
	3	3.6	1.7	21.2	0.2	0.6	5.2
可氧化态	1	1.1	5.2	89.4	0.2	15.9	0.6
	2	4.7	0.8	15.7	0.6	1.9	3.7
	3	8.3	0.4	199.1	1.2	4.5	2.4
残渣态	1	0.6	7.2	221.2	1.7	28.1	0.8
	2	0.5	7.3	60.1	3.5	5.5	2.0
	3	5.6	0.5	679.8	2.3	13.4	0.6

表 4 改进 BCR 法分析 GBW 07436 标准物质中 Cd、As、Pb 的测定值与标准值($n = 5$)

Table 4 Certified and determined contents of extractable contents of Cd, As and Pb in certified reference material of GBW 07436 ($n = 5$) $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

测试元素	可交换态		可还原态		可氧化态	
	测试值	标准值	测试值	标准值	测试值	标准值
Cd	1.53 ± 0.25	1.46 ± 0.20	0.94 ± 0.07	0.86 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.12 ± 0.03
As	0.23 ± 0.04	0.25 ± 0.03	1.52 ± 0.05	1.48 ± 0.04	0.47 ± 0.04	0.44 ± 0.03
Pb	1.61 ± 0.22	1.58 ± 0.17	48.4 ± 4.6	49.1 ± 5.5	5.1 ± 0.34	5.4 ± 0.23

2.4 堆场土壤样品分析

采用本方法分析 6 个堆场土壤样品中不同化学形态的 Cd、As、Pb 的含量,结合样品总量进行综合评价,结果见表 5。由表 5 可以看出,样品各元素的各个浸取形态之和其总量基本相符,回收率在 84.54% ~ 102.88%,表明提取方法具有较好的可行性。

表 6 为土壤中 Cd、As、Pb 四种化学形态含量占总量的百分比。由表 6 可知,堆场土壤中 Cd 主要以可交换态、可还原态和可氧化态存在,占总量的 70% ~ 90%,残渣态占比很小。As 和 Pb 以残渣态占绝对优势,占总量的 60% 以上,其他三种存在形态所占比例较小。在这四种化学形态中,当环境酸度发生变化时,可交换态的金属元素容易被生物体吸收,表明该形态的迁移性强;可还原态和可氧化态主要为氧化物、硫化物和有机物的结合态,可被生物间接吸收,其环境迁移型较弱;残渣态主要是硅酸盐类,迁移性很小并且很难被生物体吸收利用,因此,在自然条件下,Cd、As、Pb 进入生物体中的几率取决于可交换态、可还原态、可氧化态含量的多少。由表 6 提供的数据可见,矿产品堆场土壤中 Cd、As、Pb 的可交换态、可还原态和可氧化态三种形态总量顺序为 Cd(79.40% ~ 94.94%) > Pb(24.27% ~ 37.73%) > As(22.89% ~ 31.51%),其溶解性顺序 Cd > Pb > As,表明堆场土壤中 Cd 易被生物吸收和累积。

表 5 土壤样品 Cd、As、Pb 形态分析

Table 5 Analytical results of Cd, As and Pb in soil samples

样品编号	测试元素	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					回收率/%	
		可交换态	可还原态	可氧化态	残渣态	四形态之和		
1	Cd	2.1	4.5	1.1	0.6	8.2	9.4	88.2
	As	5.2	7.1	89.4	221.2	322.8	333.6	96.8
	Pb	1.34	0.5	15.9	28.1	45.9	47.9	95.9
2	Cd	1.9	1.34	2.5	0.7	6.5	7.1	91.9
	As	7.9	10.2	116.8	428.4	563.4	600.5	93.8
	Pb	0.3	0.2	4.4	13.7	18.6	19.0	98.1
3	Cd	1.2	0.9	4.7	0.5	7.2	8.5	84.5
	As	1.3	1.6	15.7	60.1	78.7	79.8	98.6
	Pb	0.4	0.3	1.9	5.5	8.1	9.0	89.8
4	Cd	1.7	2.2	2.5	0.5	6.9	7.2	96.6
	As	1.3	1.6	19.0	69.9	91.7	95.5	96.1
	Pb	2.3	1.2	17.4	34.1	55.0	55.1	99.7
5	Cd	22.1	17.4	20.5	3.3	63.3	61.5	102.9
	As	16.9	18.9	300.7	687.4	1024.0	1077.0	95.1
	Pb	1.8	1.7	23.0	40.6	67.2	68.4	98.1
6	Cd	18.1	3.6	8.3	5.6	35.5	36.5	97.2
	As	16.12	21.2	199.1	679.8	916.4	954.1	96.1
	Pb	0.7	0.6	4.5	13.4	19.2	22.1	86.7

表 6 堆场土壤中 Cd、As、Pb 各种化学形态所占比例

Table 6 Species distribution of Cd, As and Pb in soil samples

样品编号	测试元素	各形态含量的比例/%			
		可交换态	可还原态	可氧化态	残渣态
1	Cd	23.1	47.8	11.8	6.1
	As	1.6	2.1	27.5	67.9
	Pb	2.7	1.1	32.0	56.4
2	Cd	26.7	19.3	34.5	10.3
	As	1.5	1.7	20.6	75.6
	Pb	1.6	1.0	21.7	68.6
3	Cd	14.4	10.2	56.7	5.7
	As	1.6	2.0	19.4	74.0
	Pb	4.6	3.6	22.5	66.3
4	Cd	24.1	30.2	35.2	6.7
	As	1.4	1.6	20.1	73.8
	Pb	4.1	2.2	31.0	60.4
5	Cd	34.5	28.4	32.1	5.1
	As	1.6	1.8	28.2	64.4
	Pb	2.7	2.4	32.	57.5
6	Cd	47.8	9.7	21.9	14.9
	As	1.7	2.2	21.1	72.0
	Pb	3.3	2.6	22.1	64.9

3 结语

本实验采用改进的 BCR 和 ICP - AES 提取测定了 6 个堆场土壤样品中不同化学形态的 Cd、As、Pb 的含量,并通过形态分析标准物质和回收率实验证明了改进的 BCR 三步提取程序的可行性,该提取和检测方法可以在全国各口岸矿产品堆场进行土壤重金属形态的调查,为受污染土壤治理提供了科学依据。

4 参考文献

[1] 王庆仁,刘秀梅,崔岩山.我国几个工矿与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨[J].环境科学学报,2002,22(3):354-358.

[2] 李志博,骆永明,宋静.土壤环境质量指导值与标准研究Ⅱ·污染土壤的健康风险评估[J].土壤学报,2006,43(51):142-151.

[3] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰.矿区污染土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的形态分析及其生物有效性的研究[J].生态环境,2007,16(3):807-811.

[4] 刘敬勇,常向阳,涂湘林.矿山开发过程中重金属污染研究综述[J].矿产与地质,2006,12(6):645-650.

[5] 王亚平,鲍征宇,侯书恩.尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J].岩矿测试,2000,19(1):7-13.

[6] 陈岩,季宏兵,朱先芳,黄兴星,乔敏敏.北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评估[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2142-2151.

[7] 吴志强,顾尚义,李海英.贵州黔西北铅锌矿区土壤重金属污染及生物有效性研究[J].安全与环境工程,2009,16(3):1-5.

[8] 刘俊华,王文华,彭安.土壤中汞生物有效性的研究[J].农业环境保护,2000,19(4):216-220.

[9] 钟晓兰,周生路,黄明丽.土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J].生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.

[10] 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.

[11] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993,51(1-4):231-235.

[12] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller P. 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(1):57-61.

[13] 刘甜田,何滨,王亚韩,江桂斌,林海.改进 BCR 法在活性污泥样品中重金属形态分析中的应用[J].分析实验室,2007,26(增刊):17-20.

[14] 张朝阳,彭平安,宋建中,刘承帅,彭珏,卢普相.改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J].生态环境学报,2012,21(11):1881-1884.

[15] 王琳,来新泽,唐志中,王翼艳,张帆.改进 BCR 法测定公路两旁表层土壤中铂钡铈的化学形态[J].岩矿测试,2012,31(6):954-960.

[16] 李晓阁,潘静,奚旦立,杨明.印染污泥中重金属形态分析及生物有效性[J].岩矿测试,2009,28(1):10-14.

[17] 刘爱菊,王洪海,刘家弟,李梦红.孝妇河水体沉积物中重金属的污染及形态分布特征[J].环境化学,2010,29(5):875-879.

[18] SN/T 3106—2012,进口初炼含铜烧结物料中铁、铅、锌、砷、镉、铝、钙、镁、钼、锑、汞含量的测定[S].

Determination of Chemical Species of Cadmium, Arsenic and Lead in Mineral Yard Soil by Modified BCR and ICP-AES Method

HU De-xin¹, WU Su-ru¹, LIU Yue-yong¹, WANG Hong¹, WANG Xiang-dong², LI Quan-bing¹, GU Song-hai¹

(1. Minerals and Metallic Materials Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300456, China

2. Tianjin Inspection and Test Development Service Co., Ltd, Tianjin 300457, China)

Abstract: Heavy metal elementals can be enriched in soil at mineral products yard, which become a problem of environmental pollution caused by elemental migration, transformation and circulation in underground water. In this experimentation the modified BCR sequential extraction method was applied to the chemical species analysis of Cd, As and Pb. Based on the properties of these three elementals, the chemical species of Cd, As and Pb were divided into four fractions: exchangeable, reducible, oxidizable and residual, and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) were used to measure the content of Cd, As and Pb. Morphological analysis standard reference material GBW 07436 was conducted to verify the accuracy of the three step extraction state. Contents of chemical species of Cd, As and Pb in soil from six mineral products yard were analyzed, including contents of three step extraction state plus the residual and the total contents of the desired metals elements. The recoveries were from 84.54% to 102.88%. The analysis results for actual samples demonstrated the contents of Cd, As and Pb in non-residual fraction were in order as Cd (79.40% - 94.94%) > Pb (24.27% - 37.73%) > As (22.89% - 31.51%), which indicated Cd is easy to enter the biosphere. This method has resolved the problem to extract the chemical species of heavy metal elements in soil from port mineral products yard, and has profound significance to the treatment of contaminated soil.

Key words: mineral yard soil; cadmium; arsenic; lead; chemical species; modified BCR method; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry