

改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态

张朝阳^{1, 2, 3}, 彭平安^{1*}, 宋建中¹, 刘承帅², 彭珏², 卢普相²

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 采用欧盟改进 BCR 连续提取法分析了国家土壤标准物质(GSS-6、GSS-7、GSS-16)中重金属化学形态, 测试方法为电感耦合等离子体原子发射光谱法及石墨炉原子吸收光谱法(ICP-AES 和 GFAAS)。提取的形态分别为: 酸可交换态(第一步)、可还原态(第二步)及可氧化态(第三步), 将 3 步提取态之和加上残渣态质量分数与国家标准土壤物质中重金属质量分数进行了比较, 回收率在 93.9%~104%之间。方法准确度用欧盟标准物质 BCR-701 进行验证, 测定结果与标准值吻合良好。

关键词: 化学形态; 重金属; 连续提取法; 土壤; 标准物质

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 11-1881-04

引用格式: 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.

ZHANG Chaoyang, PENG Pingan, SONG Jianzhong, LIU Chenshui, PENG Jue, LU Puxiang. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(11): 1881-1884.

据国家环保局有关调查表明, 广东土壤受到重金属(Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等)不同程度上的污染。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, 许多研究证明: 仅以总量作为土壤重金属污染评价基准, 不能对其生态效应进行良好预测^[1-2], 重金属的活动性、生物有效性及毒害性等取决于它们在土壤中的化学形态^[3-5]。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, Kersten 等总结了 1973—1993 年间所用的 25 种不同方法^[6], 其中应用最广泛的是 Tessier^[7]5 步提取法(分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态及残渣态), 然而这些方法存在一些难以克服的缺点: 缺乏统一的标准分析方法, 分析结果的可比性差; 没有进行质量控制的标准物质, 无法进行数据的验证和比对。为克服以上缺点, 欧共体标准局提出了 BCR 三步提取法^[8], 将土壤重金属化学形态划分为酸可交换态、可还原态及可氧化态, 分别用 HAc、NH₂OH·HCl 及 H₂O₂+NH₄OAc 进行提取, 还对在应用该法中出现的重现性不太好^[9-10]等方面加以改进, Rauret 等^[9]提出了改进的 BCR 连续提取法, 并研制了标准物质 BCR-701(对 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 六种元素进行了定值)。改进 BCR 法已被许多学者应用于预测土壤中重金属的迁移能力^[11-12],

国内许多学者也采用 BCR 或改进 BCR 法研究了土壤、沉积物中重金属化学形态^[13-16]。然而, 欧盟 BCR-701 为沉积物标准物质, 购买手续繁琐、费时, 且价格昂贵, 因此有必要研制 BCR 土壤标准物质。本文采用改进 BCR 法对国家标准土壤物质 GSS-6、GSS-7 和 GSS-16(仅有总量标准值)进行提取, 用 ICP-AES 和 GFAAS 法进行测定, 并用欧盟标准物质 BCR-701 进行质量控制, 对 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 6 种元素进行了定值, 可供相关研究者及实验室参考使用。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

PS 1000AT 等离子体发射光谱仪(美国 Leeman Labs 公司), 水平炬管, HG 双铂网雾化器, 用于测定 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 5 个元素, 仪器操作条件: 功率 1.0 kw, 冷却气流量 18 L·min⁻¹, 辅助气流量 0.5 L·min⁻¹, 雾化压力 379.2 KPa, 进样速率 1.0 mL·min⁻¹。ZEEnit 60 石墨炉原子吸收光谱仪(德国 Analytik Jena 公司), 横向加热, 塞曼扣背景, 用于测定元素 Cd, 仪器操作条件及基体改进剂见表 4。国华 HY-5 回旋振荡器, 京立 LD4-2A 离心机, 全过程采用聚丙烯管。

所用化学试剂均由广州化学试剂厂生产: 盐酸, 硝酸, 氢氟酸, 高氯酸均为优级纯; 盐酸羟胺, 乙酸,

基金项目: 国家自然科学基金项目(40801086); 广东省科学院分析测试基金项目(SF2008-54)

作者简介: 张朝阳(1972 年生), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事光谱分析及相关研究。E-mail: zyzhang@soil.gd.cn

***通讯作者:** 彭平安, E-mail: Pinganp@gig.ac.cn

收稿日期: 2012-09-29

乙酸铵,过氧化氢均为分析纯。18.2 MΩ·cm 超纯水由美国 MILLIPORE 纯水机制得。

1.2 标准工作溶液

标准工作溶液由国家标准物质研制中心提供的单元标准溶液逐级稀释而成,稀释介质用相应的提取剂溶液,以使标准工作溶液与样品溶液介质保持一致。

1.3 供试样品

GSS-6:广东阳春多金属矿区黄色红壤;GSS-7:广东徐闻玄武岩砖红壤;GSS-16:珠江三角洲覆盖区耕作层土壤,均为地球物理地球化学勘查研究所研制的国家土壤标准物质。

1.4 样品处理

1.4.1 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 1.000 g 样品于 100 mL 聚丙烯离心管中,加入 0.11 mol·L⁻¹ HAc 提取液 40 mL,室温下振荡 16 h (250 r·min⁻¹,保证管内混合物处于悬浮状态),然后,离心分离 (4 000 r·min⁻¹, 20 min),倾出上层清液于聚乙烯瓶中,保存于 4 °C 冰箱中待测。加入 20 mL 高纯水清洗残余物,振荡 20 min,离心,弃去清洗液。

第二步(可还原态):向第一步提取后的残余物中加入 0.5 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl 提取液 40 mL,振荡 16 h,离心分离。其余操作同第一步。

第三步(可氧化态):向第二步提取后的残余物中缓慢加入 10 mL H₂O₂,盖上表面皿,偶尔振荡,室温下消解 1 h,然后水浴加热到 85 °C 消解 1 h,去表面皿,升温加热至溶液近干,再加入 10 mL H₂O₂,重复以上过程。冷却后,加入 1 mol·L⁻¹ NH₄OAc 提取液 50 mL,其余操作同第一步。

1.4.2 混酸消解(残渣态)

将经过第三步提取后的残渣小心转移到 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,然后加入 10 mL HNO₃, 10 mL HF 和 3 mL HClO₄,加盖后于电热板上低温加热 1 h,再中温加热 1 h 后开盖除硅,为了达到良好的飞硅效果,应不时摇动坩埚。当加热到冒浓厚白烟时,

加盖,以分解黑色有机碳化物。待坩埚壁上的黑色有机物消失后,开盖驱赶 HClO₄ 白烟并蒸发至内容物呈粘稠状。视消解情况可再加入 3 mL HNO₃, 3 mL HF 和 1 mL HClO₄,重复以上消解过程。当白烟再次基本冒尽且内容物坩埚呈粘稠状时,取下稍冷,用水冲洗坩埚盖和内壁,并加入 1 mL V(HNO₃):V(H₂O)=1:1 的溶液低温加热溶解残渣。待消解液冷却后,将其转移至 25 mL 容量瓶中,定容后摇匀待测。

所有样品处理过程均同时带试剂空白、平行样和质控样。

2 结果与讨论

2.1 测试过程干扰的消除

ICP-AES 测定 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn: 首先从谱线库中选取相互无干扰的各元素分析谱线;采用基体匹配法来消除基体干扰,基体匹配的具体方法:①在各形态提取液中选择 3 个代表性样品,先试测定其中待测金属元素及大量元素(Fe、Al、K、Na、Ca、Mg)的浓度,然后参考其浓度进行大致的元素基体匹配,配制系列标准溶液;②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,实验结果表明效果良好。ICP-AES 测试中的背景干扰主要来自于非分析物自身的发射光产生的干扰,如果不进行背景扣除的话,会导致样品测量的正负偏差。本文中通过仪器自带软件,采用离峰扣背景法消除此种干扰。具体方法:分别对空白溶液、标准溶液及代表性的待测样品溶液进行波长扫描,观察扫描得到的叠加峰形图,视情况在单侧或双侧选取合适的背景扣除点,样品测试时仪器自动扣除背景。

GFAAS 测定 Cd: 除了在配制各系列标准溶液时,用相应的提取剂溶液来定容,使待测样品溶液与标准溶液的基体大体保持一致外,还通过实验研究,确定了系列最佳基体改进剂及其组合,从而消除基体干扰对测试结果的影响。利用仪器自带软件,通过塞曼扣背景消除背景干扰的影响,并通过实验确定各类提取液样品测试中的最佳灰化温度及原子

表 1 GFAAS 测定 Cd 的仪器操作条件及基体改进剂
Table 1 Instrumental parameters and modifiers for determination of cadmium by GFAAS

基体	HAc	NH ₂ ·HCl	NH ₄ AC	2% HNO ₃
波长/nm	228.8	228.8	228.8	228.8
灯电流/mA	2.5	2.5	2.5	2.5
狭缝宽度/nm	0.2	0.2	0.2	0.2
灰化温度/°C	400	700	400	950
原子化温度/°C	900	950	1050	1350
基体改进剂	1% NH ₄ H ₂ PO ₄ +0.1% Mg(NO ₃) ₂	1% (NH ₄) ₃ PO ₄ +1% NH ₄ Cl	1% (NH ₄) ₂ HPO ₄ +0.1% Mg(NO ₃) ₂	— —
积分方式	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积

化温度等操作条件，GFAAS 具体操作参数见表 1。

2.2 回收率

将改进 BCR 法 3 步提取态之和加上残渣态含量与国家标准土壤物质中重金属总量进行了比较，计算出回收率如表 2。由表 2 可知，各金属元素的回收率在 93.9%~104%之间。

2.3 方法准确度验证

各提取过程及重金属元素测定结果的准确度，用欧盟重金属形态分析标准参考物质 BCR-701 进行了验证。每一次提取和测试过程都同时带 BCR-701，将测定值与标准值进行比较(表 3)，从表 3 可看出，各元素的测定值与标准值吻合良好。

2.4 国家标准土壤物质中重金属化学形态分析结果

采用改进 BCR 法提取国家标准土壤物质 GSS-6、GSS-7 和 GSS-16(仅有总量标准值)进行提取，用 ICP-AES 和 GFAAS 法进行测定，并用欧盟标准物质 BCR-701 进行质量控制，对 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 6 种元素进行了定值，结果列于表 4。定值结果可供相关研究者及实验室参考使用。

表 2 各提取形态与残渣态之和相比总量的回收率

Table 2 Recovery of the sum of extracted forms plus residue compare to total content of metals

元素	土壤编号	$\Sigma 1+2+3$ 残渣态	标准值	回收率/ %
$w(\text{Cd})/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	126	130	96.9
	GSS-7	82.0	80	103
	GSS-16	230	240	95.8
$w(\text{Cr})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	72.2	75	96.3
	GSS-7	403	410	98.3
	GSS-16	62.9	67	93.9
$w(\text{Cu})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	385	390	98.7
	GSS-7	93.6	97	96.5
	GSS-16	30.2	31.7	95.4
$w(\text{Ni})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	51.7	53	97.6
	GSS-7	279	276	101
	GSS-16	26.2	27.4	95.6
$w(\text{Pb})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	304	314	96.8
	GSS-7	14.6	14	104
	GSS-16	60.5	61.4	98.5
$w(\text{Zn})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	96.1	97	99.1
	GSS-7	138	142	97.2
	GSS-16	101	99	102

表3 BCR-701标准参考物质中Cd, Cr, Cu, Ni, Pb和Zn的测定值与标准值($n=8$)

Table 3 Certified and determined contents of extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in certified reference material of BCR-701 ($n=8$)

元素	$w(\text{元素})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$					
	Step 1		Step 2		Step 3	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Cd	7.34±0.35	7.28±0.31	3.77±0.28	3.75±0.39	0.27±0.06	0.29±0.05
Cr	2.26±0.16	2.25±0.11	45.7±2.0	42.2±1.7	143±7	148±9
Cu	49.3±1.7	49.8±1.3	124±3	116±6	55.2±4.0	52.8±3.7
Ni	15.4±0.9	14.9±0.62	26.6±1.3	26.2±0.89	15.3±0.9	15.0±1.1
Pb	3.18±0.21	3.22±0.24	126±3	123±5	9.3±2.0	10.7±1.2
Zn	205±6	202±7	114±5	112±5	45.7±4.0	46.3±2.8

表 4 改进 BCR 法提取不同形态重金属质量分数的测定结果 ($n=8$)

Table 4 Heavy metal concentrations in different forms extracted by modified BCR procedures ($n=8$)

元素及计量单位	土壤编号	第一步	第二步	第三步	残渣态	$\Sigma 1+2+3$ 残渣态
$w(\text{Cd})/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	28.6±1.3	23.5±1.7	31.1±2.3	42.8±2.6	126
	GSS-7	24.2±1.4	12.5±1.2	6.62±0.48	38.7±2.1	82.0
	GSS-16	128±5.6	65.2±2.3	27.7±1.5	8.78±0.82	230
$w(\text{Cr})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	0.693±0.038	2.44±0.096	4.59±0.056	64.5±3.1	72.2
	GSS-7	0.605±0.029	2.42±0.14	31.6±2.0	368±8.9	403
	GSS-16	1.18±0.077	3.72±0.23	6.12±0.28	51.9±2.7	62.9
$w(\text{Cu})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	8.83±0.40	33.5±1.6	27.9±1.1	315±9.6	385
	GSS-7	1.01±0.067	6.38±0.44	4.45±0.26	81.8±3.4	93.6
	GSS-16	1.95±0.14	4.48±0.37	4.65±0.30	19.1±0.63	30.2
$w(\text{Ni})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	0.936±0.061	2.64±0.10	4.02±0.13	44.1±1.5	51.7
	GSS-7	1.72±0.13	3.98±0.18	7.79±0.33	266±13	279
	GSS-16	1.46±0.060	3.13±0.19	2.58±0.10	19.0±0.98	26.2
$w(\text{Pb})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	9.36±0.61	135±3.6	30.7±1.5	129±7.8	304
	GSS-7	1.85±0.20	8.21±0.28	3.20±0.21	1.35±0.16	14.6
	GSS-16	2.37±0.15	28.4±1.6	6.65±0.35	23.1±1.1	60.5
$w(\text{Zn})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	GSS-6	3.62±0.25	8.60±0.88	8.04±0.84	75.8±4.5	96.1
	GSS-7	1.41±0.16	4.70±0.38	4.38±0.30	128±7.2	138
	GSS-16	5.30±0.14	12.7±1.1	13.5±1.5	69.5±3.3	101

3 结论

采用改进 BCR 法提取国家土壤标准物质(GSS-6、GSS-7、GSS-16)中重金属化学形态, Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Cd 分别用 ICP-AES 和 GFAAS 进行测定, 用基体匹配、扣背景及添加基体改进剂等消除了测试中的干扰。将 3 步提取态之和加上残渣态含量与国家标准土壤物质中重金属总量进行了比较, 回收率在 93.9%~104%之间。方法准确度用欧盟标准物质 BCR-701 进行验证, 测定结果与标准值吻合良好。国家土壤标准物质中重金属化学形态定值结果可供相关研究者及实验室参考使用。

参考文献:

- [1] PEIJNENBURG W J, JAGER T. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues [J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2003, 56 (1): 63-77.
- [2] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 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(1): 142-151.
- [3] DAVIDSON C M, THOMAS R P, MCVEY S E, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 291: 277-286.
- [4] QUEVAUVILLER P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17(5): 289-298.
- [5] VIOLANTE A, COZZOLINO V, PERELOMOV L, et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2010, 10: 268-292.
- [6] KERSTEN M, FORSTNER U. Chemical Speciation in the Environment [M]. London: Chapman & Hall, 1995:245-317.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] SAHUQUILLO A, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, RUBIO R, et al. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 382(3): 317-327.
- [11] TOKALIOGLU S, KARTAL S, GUELTEKIN A. Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method [J]. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, 2006, 86: 417-430.
- [12] PUEYO M, MATEU J, RIGOL A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 330-341.
- [13] 杨春霞, 陈永亨, 彭平安, 等. 土壤中重金属铊的分级提取形态分析法研究[J]. *分析测试学报*, 2005, 24(2): 1-6.
- [14] 李永华, 杨林生, 王丽珍, 等. 基于 BCR 和 HG-ICP-AES 的矿区土壤重金属污染特征分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(9): 1834-1836.
- [15] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 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.
- [16] 郭朝晖, 宋杰, 肖细元, 等. 有色矿冶区污染蔬菜土壤中重金属活性[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2009, 40(1): 12-18.

Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material

ZHANG Chaoyang^{1,2,3}, PENG Pingan^{1*}, SONG Jianzhong¹, LIU Chenshui², PENG Jue², LU Puxiang

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals, proposed by the Commission of the European has been applied to the Chinese reference material of soils (GSS-6, GSS-7 and GSS-16). Analyses were carried out by inductively coupled plasma atomic emission or graphite furnace atomic absorption spectrometry (ICP-AES or GFAAS). The fractions extracted were: acid exchangeable (extraction step 1), reducible (extraction step 2), oxidizable (extraction step 3). The sum of the element contents in the three fractions plus the residue was compared to the total content of heavy metals in the Chinese reference material of soils. The recovery is in the range from 93.9% to 104%. The accuracy was checked by using BCR-701 from the Commission of the European, and the determined values conformed well to the standard values.

Key words: chemical speciation; heavy metals; sequential extraction; soils; reference material