

# 土壤重金属前处理方法的研究

廖敏立 林颂雄 叶淑迎  
广州海兰图检测技术有限公司  
DOI:10.12238/eep.v5i4.1607

**[摘要]** 本文研究土壤重金属检测3种最常用的前处理方法: 电热消解法、石墨消解法和微波消解法。分别用3种方法对土壤标准物质消解,用原子吸收分光光度计测定,3种方法测定值的相对标准偏差分别为3.0-5.3,1.3-3.3,1.0-3.7。分别从安全、效率、成本以及样品前处理的效果等方面对3种前处理方法进行对比分析,为各检测机构选择合适的前处理方法提供参考和借鉴。

**[关键词]** 土壤重金属; 检测; 前处理方法; 电热消解法; 石墨消解法; 微波消解法; 对比研究  
**中图分类号:** Q938.1+3 **文献标识码:** A

## Research of Pretreatment Methods for Heavy Metals in Soil

Minli Liao Songxiong Lin Shuying Ye  
Guangzhou Ocean-land Testing Technology Co. Ltd

**[Abstract]** This paper studies the three most commonly used pretreatment methods for the detection of heavy metals in soil: electrothermal digestion, graphite digestion and microwave digestion. The soil reference materials were digested by three methods and determined by atomic absorption spectrophotometer. The relative standard deviations of the measured values of the three methods were 3.0-5.3, 1.3-3.3 and 1.0-3.7 respectively. The three pretreatment methods are compared and analyzed from the aspects of safety, efficiency, cost and the effect of sample pretreatment, which provides reference for each testing organization to select appropriate pretreatment methods.

**[Key words]** heavy metals in soil; testing; pretreatment method; electrothermal digestion; graphite digestion; microwave digestion method; contrastive study

### 前言

随着经济社会的快速发展,环境污染的问题日益严峻,而土壤污染问题尤为严重,直接制约了我国经济社会高质量发展<sup>[1]</sup>。2021年作为面向2035年美丽中国基本建成和生态环境质量根本好转国家目标的开局之年,在落实《土壤污染防治法》各项任务和《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标建设》提出的“生态文明建设取得新进步”的总体要求下,土壤污染防治各项任务必将呈现加速推进的总体局面<sup>[2-3]</sup>。在这样的总体局面下,土壤检测的频次和体量必将大大提升,这对第三方检测机构来说,既是机遇亦是挑战<sup>[4]</sup>。如何利用好科学手段,在检测数据准确的前提下,既提高效率和提升安全系数,又能降低成本,诚然是第三方检测机构抢占先机的致胜一招。

重金属是土壤检测的必测项目,土壤重金属的检测需要前处理,把土壤消解成液体试样再用仪器如ICP-MS、AA、AFS进行分析检测<sup>[5]</sup>。在土壤样品分析检测的全过程中,样品前处理占据着十分重要的地位,因为它引入的误差和耗费的时间往往占整

个分析检测过程的一半以上,因此,样品前处理是保障分析检测结果精准可靠的前提条件。土壤前处理的原理是在盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混酸体系中进行加热全消解,彻底破坏土壤中的矿物质格,使土壤中的待测元素全部进入试液<sup>[6]</sup>。目前常用的土壤重金属前处理方法有电热板消解法、石墨电热消解法和微波消解法<sup>[7]</sup>。本文分别从安全、效率、成本以及样品前处理的效果等方面对3种前处理方法进行对比评价,为各检测机构选择合适的前处理方法提供参考和借鉴。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器设备和试剂溶液

仪器设备: 迈尔斯通ETHOS UP微波消解仪(配温控赶酸器), 格丹纳DS-360-56X智能石墨消解仪, 格丹纳HT-300实验电热板, 日立ZA3000原子吸收分光光度计。

试剂及标准品: 铜、锌、铅、镍、铬标准液(中国计量科学研究院,1000mg/L), 硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸(皆出自广州化学试剂厂,优级纯), GBW07406 (GSS-6)有证土壤标准物质。

#### 1.2 实验和结果

按照标准方法《HJ 491-2019 土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法》推荐的3种土壤前处理方法,分别使用电热板、石墨消解仪、微波消解仪对GBW07406 (GSS-6)土壤标准物质进行前处理,每种前处理方法各做7个平行样,前处理步骤包括:称量,加酸混匀,按标准阶梯升温消解,赶酸,冷却定容等,最后用原子吸收分光光度计测定铜、锌、铅、镍、铬,实验结果见表1-表3。

表1 电热板消解法测定结果

元素	标准值 (mg/kg)	测定值(mg/kg)							平均值 (mg/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
铜	390±14	378	401	381	400	399	377	402	391	3.0
锌	97±6	92	98	96	93	99	102	100	97	3.8
铅	314±13	305	325	303	302	306	313	326	311	3.3
镍	53±4	56	50	51	49	55	53	50	52	5.2
铬	75±6	79	70	72	77	73	79	80	76	5.3

表2 石墨消解法测定结果

元素	标准值 (mg/kg)	测定值(mg/kg)							平均值 (mg/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
铜	390±14	394	388	391	384	399	395	389	392	1.3
锌	97±6	95	98	99	98	93	95	92	96	2.8
铅	314±13	321	318	315	309	320	317	310	316	1.5
镍	53±4	55	56	53	53	52	55	53	54	2.7
铬	75±6	76	79	73	73	75	79	76	76	3.3

表3 微波消解法测定结果

元素	标准值 (mg/kg)	测定值(mg/kg)							平均值 (mg/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
铜	390±14	389	385	396	392	387	385	391	389	1.0
锌	97±6	96	97	99	94	96	97	99	97	1.8
铅	314±13	309	314	318	325	319	324	319	318	1.7
镍	53±4	54	52	51	53	53	55	51	53	2.8
铬	75±6	78	72	73	77	74	79	78	76	3.7

## 2 实验结果分析与讨论

### 2.1 样品平行性

分别用3种前处理方法消解土壤标准物质,各元素的测定值均在范围内,从RSD可以看出,用电热板消解法前处理的样品平行性不如石墨消解法和微波消解法的平行性好,通过对消解情况和前处理设备对比分析,可得出:

(1)电热板加热的模式是敞开式加热,电热板四周热量损失的速度要比中间位置快,这使得电热板中间位置的温度比四周位置的温度要高,样品消解可能会出现受热不均匀的情况。事实上,放电热板中间位置的样品消解速度明显快于放电热板四周的样品,往往中间位置的样品消解完成,而放在电热板靠边位置的样品还剩一定量的酸液,赶酸程度的不一致使得原子吸收光谱测定时背景值出现较大的偏差,这是导致样品平行性稍差的主要原因。其次,敞开式加热使得酸液的蒸发速度较快,在加热的条件下,酸液与样品还没来得及充分反应就已经蒸发损耗了一定的体积,酸液的利用效率不高,要保证土壤样品能够充分消解,电热板加热法酸液总用量会在15mL-20mL的范围内,这会使

得检测成本加大,酸液用量大导致的高背景也是样品平行性差的原因之一。

(2)石墨消解仪在加热均匀性方面的表现是出色的,它利用高纯石墨体良好的导热性,为每个样品提供均匀的热量,消除加热盲点,立体包裹式加热使得热量损失更少,孔间的温差控制在±0.2℃。细长形状的消解管可以使部分受热蒸发的酸液有效地回流,提升酸液的利用效率,石墨消解仪法酸液总用量在10mL-15mL的范围内,一定程度上降低了酸液的使用量。本次实验用石墨消解仪消解土壤样品,各样品消解速度相当,基本同一时间消解完成,消解完的试样基本都是呈熔融近干状态,加热的均匀性使批次样品的平行性更好。

(3)微波消解仪利用微波改变分子的运动方向和速率,分子来回转动相互碰撞摩擦,分子总能量增加,使得试样温度急剧上升。微波消解的加热方式是直接的体加热,微波可以穿入试液的内部,在试样的不同深度,微波所到之处同时产生热效应,这不仅使加热更快速,而且更均匀,大大缩短了加热的时间,比传统的加热方式更加快速和高效。微波消解采用密闭容器消解,有效降低了样品在前处理过程中的损失,而且实现了最少的酸用量、最低的背景值及完整的回收率等传统样品前处理方法无法比拟的优点,这些优点都有效地保证样品的平行性。

### 2.2 安全性注意事项

(1)部分土壤样品基体复杂,直接加酸会产生剧烈的反应产生大量气泡外溢,甚至会喷溅,对实验人员造成危害。称样后,应用少量实验用水润湿土壤样品,再按规范加入混酸,可降低样品喷溅风险。

(2)对于有机质含量较多的土壤样品,加入高氯酸能使消解更加充分,但高氯酸是实验室管制易制爆危险品,其浓度超过72%遇热极易爆炸,微波消解不得加入高氯酸。用微波消解仪前处理有机质含量高的土壤样品时,应先用硝酸-盐酸-氢氟酸进行微波消解,待消解管冷却后开盖加入高氯酸在配备的带温控赶酸器上继续消解。

### 2.3 前处理的效率

(1)电热板消解法:一台电热板(格丹纳HT-300实验电热板)能同时处理20个样品,从开始加热消解到最后一个样品消解完成,用时6.5h,且需要实验人员值守。

(2)石墨消解法:一台石墨消解仪(格丹纳DS-360-56X)能同时处理56个样品,前处理时长4h,如使用成熟的升温程序,可实现无需实验人员值守。

(3)微波消解法:一台微波消解仪(迈尔斯通ETHOS UP)能同时处理44个样品,微波消解用时1.5h,冷却1h,加高氯酸继续消解并赶酸用时2h,总用时4.5h。

### 2.4 仪器设备的价格

(1)实验电热板市面上售价2千至7千不等,价格因设备加热面材料和温控精度不同而有所差异。

(2)石墨消解仪价格在3万至5万,也有配备自动加酸、自动定容功能的全自动石墨消解仪,售价去到20万左右。

(3)微波消解仪选配时要注重安全性能,因为消解时密闭消解管里面压力非常大,这对微波消解管的泄压技术和防爆技术有较高的要求,质量较好的微波消解仪价格在25万至30万的区间。

### 3 结束语

电热板消解法、石墨电热消解法和微波消解法是当前土壤重金属前处理3种最常用的消解方法,每种方法都各具优势,检测机构可充分考量其安全、效率以及投入产出比,结合自身发展的实际情况,选择合适的土壤前处理方法。随着科技的进步,人工智能和自动化技术逐步应用到样品前处理中,智能化、自动化的样品前处理装置能够减少人工操作,降低前处理失误率,更精准的控制溶剂用量,在控制检测成本的同时也大大提高了工作效率;另外,样品前处理过程也能被完整的记录下来,有效地实现分析检测数据的溯源。相信不久的将来,前处理技术将会有更安全、更准确、更高效的飞跃。

### [科技项目名称]

广东省自然资源厅“鲨鱼源血管抑制多肽的结构修饰及成药性研究”,广东省海洋经济发展(海洋六大产业)专项资金项目,粤自然资合〔2021〕20号。

### [参考文献]

[1]徐立高.土壤中重金属检测样品前处理技术现状探讨

[J].现代盐化工,2021(1):37-38.

[2] Xiangbo Xu,Xiaoan Hu,Ting Wang,Mingxing Sun,Le Wang. Non-inverted U-shaped challenges to regional sustainability: The health risk of soil heavy metals in coastal China[J].Journal of Cleaner Production,2021(1):36-39.

[3]Nihal Gujre,Sudip Mitra,Ankit Soni,Richa Agnihotri,Latha Rangan. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes[J].Chemosphere,2021(1):112-116.

[4]刘杏芳,杜华,唐璜,等.土壤中重金属检测不同消解方法的比较[J].中国口岸科学技术,2021(9):90-91.

[5]符永鹏.土壤中重金属元素的检测方法探讨[J].能源与节能,2021(7):99-100.

[6]陈启晟,张翔.测定土壤及沉积物中铜、锌、铅、镍、铬的方法研究[J].化工设计通讯,2020,46(6):222-223.

[7]土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法[S].HJ832-2017.

### 作者简介:

廖敏立(1990--),男,汉族,广东佛山人,本科,工程师,研究方向:陆地与海洋生态环境监测。

## 中国知网数据库简介:

### CNKI介绍

国家知识基础设施(National Knowledge Infrastructure, NKI)的概念由世界银行《1998年度世界发展报告》提出。1999年3月,以全面打通知识生产、传播、扩散与利用各环节信息通道,打造支持全国各行业知识创新、学习和应用的交流合作平台为总目标,王明亮提出建设中国知识基础设施工程(China National Knowledge Infrastructure, CNKI),并被列为清华大学重点项目。

### CNKI 1.0

CNKI 1.0是在建成《中国知识资源总库》基础工程后,从文献信息服务转向知识服务的一个重要转型。CNKI 1.0目标是面向特定行业领域知识需求进行系统化和定制化知识组织,构建基于内容内在关联的“知网节”、并进行基于知识发现的知识元及其关联关系挖掘,代表了中国知网服务知识创新与知识学习、支持科学决策的产业战略发展方向。

### CNKI 2.0

在CNKI 1.0基本建成以后,中国知网充分总结近五年行业知识服务的经验教训,以全面应用大数据与人工智能技术打造知识创新服务业为新起点,CNKI工程跨入了2.0时代。CNKI 2.0目标是将CNKI 1.0基于公共知识整合提供的知识服务,深化到与各行业机构知识创新的过程与结果相结合,通过更为精准、系统、完备的显性管理,以及嵌入工作与学习具体过程的隐性知识管理,提供面向问题的知识服务和激发群体智慧的协同研究平台。其重要标志是建成“世界知识大数据(WKBD)”、建成各单位充分利用“世界知识大数据”进行内外脑协同创新、协同学习的知识基础设施(NKI)、启动“百行知识创新服务工程”、全方位服务中国世界一流科技期刊建设及共建“双一流数字图书馆”。