

## 不同样品前处理技术对同时测定土壤中铊和锑的影响

于 勇<sup>1</sup>, 朱日龙<sup>\*2</sup>, 于 磊<sup>3</sup>, 潘 飞<sup>4</sup>, 潘大为<sup>4</sup>, 林海兰<sup>3</sup>, 朱瑞瑞<sup>3</sup>

(1. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012;

2. 湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410821;

3. 湖南省生态环境监测中心, 国家环境保护重金属污染监测重点实验室, 湖南长沙 410192;

4. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003)

**摘 要:** 为了比较不同前处理方法对土壤中重金属铊和锑的同时提取能力, 采用 3 种加热方法和 8 种消解体系的不同组合对 4 种标准土壤样品进行处理。实验探究了不同前处理方法并结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行检测, 通过精密度和准确度的分析, 优化了同时检测铊和锑两种重金属元素的最合适的样品前处理方法。研究结果表明, 电热板加热 HNO<sub>3</sub>-HF 体系和微波消解 HNO<sub>3</sub>-HF-HCl-HClO<sub>4</sub> 体系, 结合 ICP-MS 能够更加准确的的同时测定重金属铊和锑。将最适合的两种前处理方法分别用于 4 个实际样品的处理, 结果表明上述两种不同的消解体系对土壤中铊和锑的提取能力基本一致。本研究可以同时准确的测定土壤样品中的铊和锑。

**关键词:** 样品前处理; 同时测定; 锑; 铊

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1006-6144(2020)02-193-06

随着科学技术水平的迅速提高, 我国工业得到了迅猛发展, 但也对我国生态环境造成了压力。重金属污染是当今面临的重大环境问题。重金属元素主要包括铅、镉、镍、铜、汞、铬、砷、锑、铊等, 而其中锑、铊的危害远大于其他重金属元素<sup>[1,2]</sup>。锑是一种具有很高毒性和致癌性的类金属元素, 目前在我国的工业和医疗行业内广泛使用, 而我国是矿储量最高的国家, 产量约占世界的 79.6%<sup>[3]</sup>。由于近些年不合理的开采和使用导致在各地环境中锑含量逐渐上升, 尤其是湖南、贵州等地其含量远高于背景值<sup>[4,5]</sup>。锑被美国环境保护署和欧盟列为优先污染控制物<sup>[6]</sup>。铊也是一种广泛存在的高毒性金属, 铊不合理的开采、加工也是造成环境污染的主要来源, 已被我国列入有限控制污染物的名单; 同时也被美国环境保护署和欧洲水管理框架指南列为主要污染物<sup>[7]</sup>。

重金属通常广泛的存在于水体、生物体、气体和土壤中, 最终这些重金属元素往往储存于土壤中。土壤中的铊和锑具有毒性大, 可在土壤和生物体内富集, 对土壤和作物造成污染, 能被作物吸收富集进入食物链, 对动物和人体健康具有潜在危险等特点, 因此对于土壤中铊和锑的及时发现及时治理至关重要。土壤中铊和锑的含量通常较低, 而土壤基质又十分复杂, 虽然用于土壤样品前处理的方法很多, 但是如何选择准确可靠的前处理方法和检测方法, 同时测定土壤中的铊和锑是目前需要解决的问题。我国用地土壤环境质量评价标准(暂行)(HJ 350-2007)中规定铊和锑的 A 级土壤环境质量评价标准限量值分别为 2 mg/kg 和 12 mg/kg。目前可用于铊和锑的检测比较成熟的方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法

收稿日期: 2020-05-09

修回日期: 2020-07-20

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2018YFC1800300); 中央高校基本科研业务费(No. 531118010314); 环保公益性行业科研重大专项(No. 201309050)。

\* 通讯作者: 朱日龙, 男, 博士, 教授级高工, 从事环境监测与评价方面的工作. Email: zrliden@hnu.edu.cn

(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)等<sup>[8-11]</sup>。鉴于 ICP-MS 具有灵敏度高、检出限低和精密度高等优点,本文选取 15 种样品前处理技术<sup>[12]</sup>,包含大部分相关标准中样品的前处理方法,选取 4 种具有代表性的国家持证土壤标准样品和湖南省 4 种典型的土壤实际样品,结合 ICP-MS 检测技术同时测定土壤中的的铈和锑(图 1),并比较了不同的前处理方法对两种元素检测结果的影响,为重金属污染土壤提供可靠的前处理方法,这对于重金属污染的预防和治理显得至关重要。

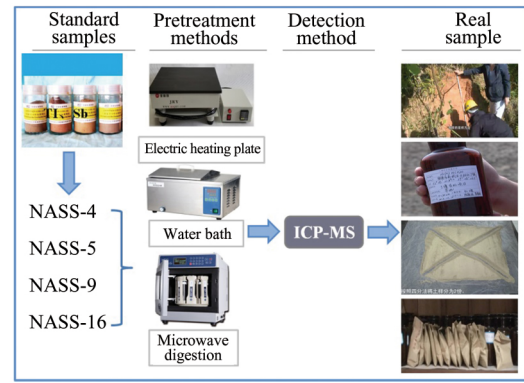


图 1 实验过程图

Fig. 1 Experimental process diagram

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ICP-MS(X- II 型,美国赛默飞世尔科技公司);全自动微波消解仪(ETHOS1,美国麦斯顿);可控温电热板(JCY-X350,湖南金荣园仪器设备有限公司)

所有试剂均使用符合国家标准分析纯级别的化学试剂;配制溶液所用的水均为超纯水(18.25 MΩ·cm);实验所用的玻璃器皿均使用洗涤剂洗净后,在体积比为 1:1 的优级纯 HNO<sub>3</sub> 中浸泡 24 h 以上,再用超纯水洗净,烘干后备用。

### 1.2 样品的采集

按照(HJ/T 166)《土壤环境监测技术规范》规定采集土壤样品。实际样品分别采自湖南郴州、株洲,一般采集表层土壤,采样深度 0~20 cm;必要时选择采集剖面土壤,一般为长 1.5 m,宽 0.8 m,深 1.2 m。样品用竹片切除与金属采样器接触的部分土壤,采集样品 1 kg 左右装入样品袋。

### 1.3 样品预处理

采集的土壤样品在避光的条件下自然风干,然后除去其中的石块、植物根茎等杂质,粉碎过 2 mm 筛后放于聚四氟乙烯薄膜上,充分混匀,用四分法弃取、称重,过 1 mm 尼龙筛后分成两份。一份备用,另一份研磨到全部通过孔径 0.25 mm(60 目)的尼龙筛,四分法弃取,装瓶备用。

表 1 土壤基本信息  
Table 1 Basic soil information

No.	Sample	Type	Source
1	GSS-4	Standard sample	Guangxi
2	GSS-5	Standard sample	Hunan
3	GSS-9	Standard sample	Hongze lake
4	GSS-16	Standard sample	Zhujiang River
5	Sample 1	Real sample	Hunan
6	Sample 2	Real sample	Hunan
7	Sample 3	Real sample	Hunan
8	Sample 4	Real sample	Hunan

### 1.4 样品前处理方法

为了系统的比较各种加热消解方式及不同酸体系对测定土壤中铈和锑的影响,本实验分别采用电热板(E)、微波(M)及水浴(W)3种加热方法和 8 种酸消解体系,具体见表 2。除水浴外,温度控制在 180 °C,加酸比例和顺序参照标准(GB/T 17140-1997、GB/T 17141-1997、GB/T 22105.3-2008、NY/T 1613-2008、HJ/T 350-2007 和 GB/T 14506.30-2010)。具体如下: Ea: 称取过 100 目干重土壤样品 0.5 g(精确至 0.0001 g),置于聚四氟乙烯坩埚内,加 2~3 滴水湿润试样。加 10.0 mL HNO<sub>3</sub>、3.0 mL HF,180 °C 加盖消解约 1 h,揭盖赶酸,温度控制在 180 °C,蒸至溶液呈粘稠状(注意防止烧干)。取下烧杯稍冷,加入 0.5 mL HNO<sub>3</sub>,温热溶解可溶性残渣,转移至 50.0 mL 比色管中,冷却后定容,摇匀。静置过夜,取上清液经

适当稀释后上机测试。Mi:称取过 100 目干重土壤样品 0.5 g(精确至0.0001 g),置于聚四氟乙烯坩埚内,加 2~3 滴水湿润试样。加 5.0 mL HNO<sub>3</sub>、2.0 mL HF、1.0 mL HCl 和 1.0 mL HClO<sub>4</sub>, 然后进行微波消解。消解升温程序主要包括两步,第一步先从室温升至 150 °C,控制升温时间为 7 min,保持 3 min;第二步从 150 °C 升温至 180 °C,控制升温时间为 7 min,保持 3 min。消解完成后冷却至室温,将消解后溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中电热板加热赶酸,温度控制在 180 °C,蒸至溶液呈粘稠状(注意防止烧干)。取下烧杯稍冷,加入 0.5 mL HNO<sub>3</sub>,温热溶解可溶性残渣,转移至 50.0 mL 比色管中,冷却至室温后定容,摇匀。静置过夜,取上清液稀释适当倍数上机测试。

表 2 样品前处理方式  
Table 2 Sample pretreatment methods

No.	Digestion system	Heating method	No.	Digestion system	Heating method
E	HNO <sub>3</sub> -HF(a)	Electric heating plate	M	HNO <sub>3</sub> -HF(a)	Microwave
E	HNO <sub>3</sub> (b)	Electric heating plate	M	HNO <sub>3</sub> (b)	Microwave
E	HNO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (c)	Electric heating plate	M	HNO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (c)	Microwave
W	Aqua regia	Water bath	M	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl(f)	Microwave
E	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl(f)	Electric heating plate	M	HNO <sub>3</sub> -HF-HClO <sub>4</sub> (g)	Microwave
E	HNO <sub>3</sub> -HF-HClO <sub>4</sub> (g)	Electric heating plate	M	HNO <sub>3</sub> -HCl-HClO <sub>4</sub> (h)	Microwave
E	HNO <sub>3</sub> -HCl-HClO <sub>4</sub> (k)	Electric heating plate	M	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl-HClO <sub>4</sub> (i)	Microwave
E	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl-HClO <sub>4</sub> (i)	Electric heating plate			

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同消解体系对铊准确测定的影响

图 2 中(a)、(b)、(c)、(d)分别代表 15 种消解体系处理 GSS-4、GSS-5、GSS-9 和 GSS-16 4 种土壤标样,并结合 ICP-MS 的检测结果。由图 2(a)和图 3 可以看出,对于标样 GSS-4 不同的消解体系之间存在着一定的偏差,根据偏差在±20%以内的前处理方法中,Ea、Ma、Mb、Ec、Mc、Ei、Mi、Eg 8 个消解体系对于铊的测定结果更接近标准参考值(T. V.),具有更高的准确度,RSD<10%;由图 2(b)和图 3 可以看出,对于标样 GSS-5,Ea、Ma、Mb、Ec、Mc、Ei、Mi、Mg 8 个消解体系对铊的测定结果更接近标准参考值,具有

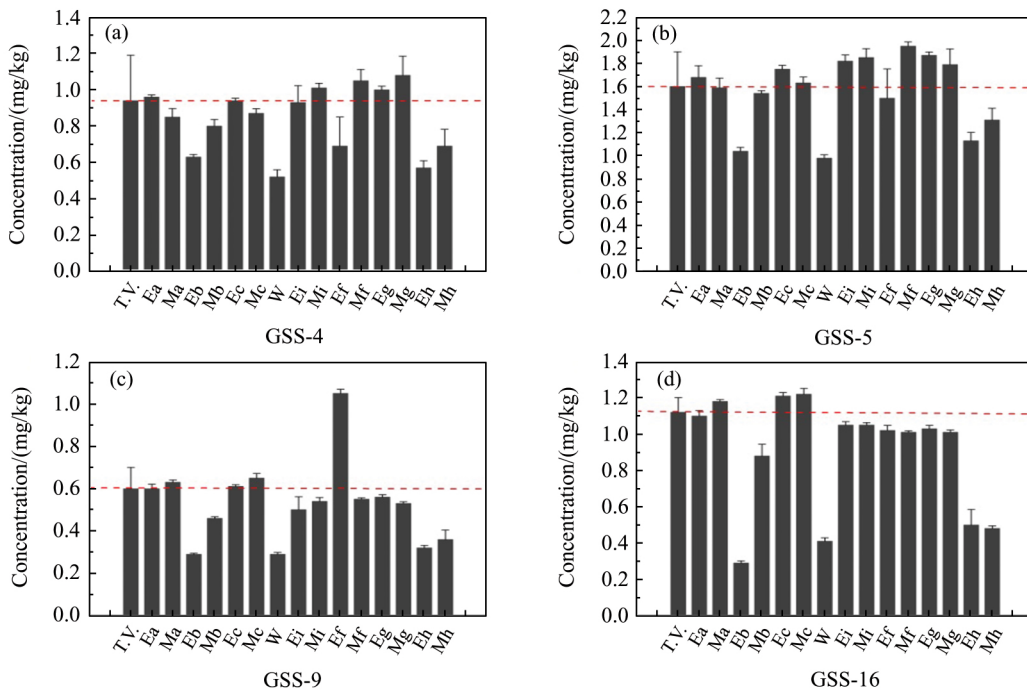


图 2 不同消解体系处理标准土壤样品中铊的浓度(真值=T. V.)  
Fig. 2 Concentration of thallium in standard soil samples treated with different digestion systems(Trur value=T. V.)

更高的准确度,  $RSD < 10\%$ ; 由图 2(c) 和图 3 可以看出, 对于标样 GSS-9, Ea, Ma, Ec, Mc, Mi, Mf, Eg, Mg 8 个消解体系对铊的测定结果更接近标准参考值, 具有更高的准确度,  $RSD < 10\%$ ; 由图 2(d) 和图 3 可以看出, 对于标样 GSS-16, Ea, Ma, Mb, Ec, Mc, Ei, Mi, Mf, Eg, Mg 10 个消解体系对铊的测定结果更接近标准参考值, 具有更高的准确度,  $RSD < 10\%$ 。因此, 如表 3 所示, 并不是每一种消解体系都可以将待测元素从复杂的样品中消解释放, 对于铊元素 Ea, Ma, Mc, Ec, Mi 5 个消解体系更适合作为多种标准土壤样品的前处理手段, 具有更高的准确度和精密度。

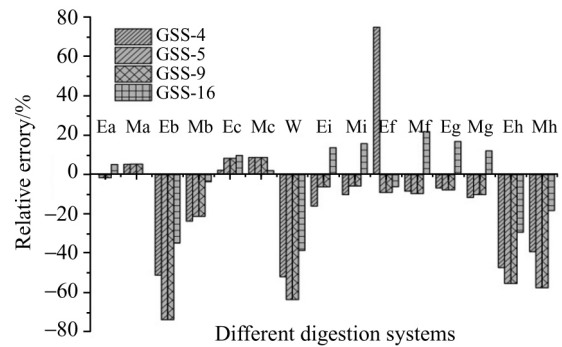


图 3 不同消解体系对标准土壤样品中铊准确度测定的影响  
Fig. 3 Effect of different digestion systems on the accuracy of the determination of thallium in standard soil samples

表 3 不同标准样品合适的前处理方法

Table 3 Suitable pretreatment methods for different standard samples

Standard soil sample	Digestion system
GSS-4	Ea, Ma, Mc, Ec, Mi, Mb, Ei, Eg
GSS-5	Ea, Ma, Mc, Ec, Mi, Mb, Ei, Mg
GSS-9	Ea, Ma, Mc, Ec, Mi, Mf, Eg, Mg
GSS-16	Ea, Ma, Mc, Ec, Mi, Mb, Ei, Mf, Eg, Mg

2.2 不同消解体系对锑准确测定的影响

图 4 中(a)、(b)、(c)、(d)分别代表 15 种消解体系处理 4 种土壤标样 GSS-4、GSS-5、GSS-9、GSS-16, 并结合 ICP-MS 的检测结果。由图 4(a)和图 5 可以看出, 对于标样 GSS-4 不同的消解体系之间存在一定的偏差, 根据相对偏差在 ±40% 以内的前处理方法中, Ea, Eb, Mb, W, Mi, Ef, Mf, Eg 8 个消解体系对于锑的测定结果更接近标准参考值, 具有更高的准确度,  $RSD < 10\%$ ; 由图 4(b)和图 5 可以看出, 对于标样 GSS-5, Ea, Eb, Mb, W, Mi, Ef, Ei, Mf, Eg, Mg 10 个消解体系对铊的测定结果更接近标准参考值, 具有更

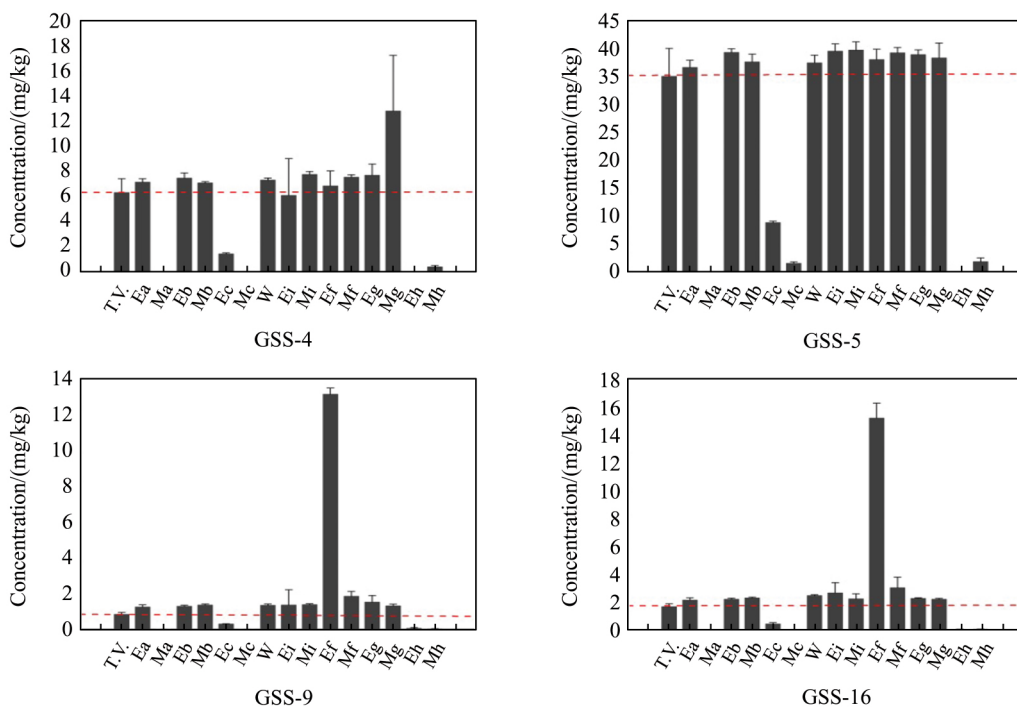


图 4 不同消解体系处理标准土壤样品中锑的浓度(真值 = T. V.)

Fig. 4 Concentration of antimony in standard soil samples treated with different digestion systems(True value = T. V.)

高的准确度,  $RSD < 10\%$ ; 由图 4(c) 和图 5 可以看出, 对于标样 GSS-9, Ea、Mb、W、Mi 4 个消解体系对铊的测定结果更接近标准参考值, 具有更高的准确度,  $RSD < 10\%$ ; 由图 4(d) 和图 5 可以看出, 对于标样 GSS-16, Ea、Eb、Mb、Mi、Eg、Mg 6 个消解体系对铊的测定结果更接近标准参考值, 具有更高的准确度,  $RSD < 10\%$ 。因此, 如表 4 所示, 并不是每一种消解体系都可以将样品消解彻底, 对于铊元素 Ea、Mb、Mi 3 个消解体系更适合作为其样品前处理手段, 具有更高的准确度和精密度。

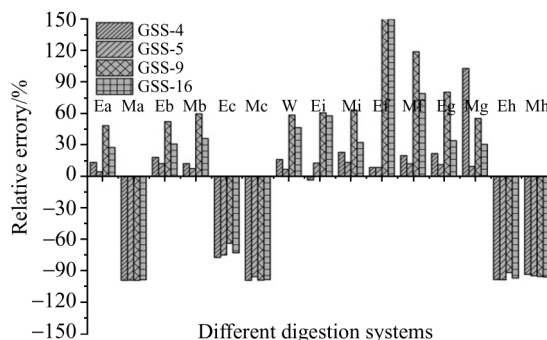


图 5 不同消解体系对标准土壤样品中铊准确度测定的影响  
Fig. 5 Effect of different digestion systems on the accuracy of the determination of antimony in standard soil samples

表 4 不同标准样品合适的前处理方法

Table 4 Suitable pretreatment methods for different standard samples

Standard soil sample	Digestion system
GSS-4	Ea, Eb, Mb, W, Mi, Ef, Mg, Eg
GSS-5	Ea, Eb, Mb, W, Mi, Ef, Ei, Mg, Eg, Mg
GSS-9	Ea, Mb, W, Mi
GSS-16	Ea, Eb, Mb, Mi, Eg, Mg

### 2.3 实际样品的检测

通过不同消解体系对土壤标样的前处理, 可以得出 Ea、Ma、Mc、Ec、Mi 5 个消解体系适合测定金属铊, Ea、Mb、Mi 3 个消解体系适合测定金属铊, 因此为了同时准确的测定不同土壤样品中的铊和铊, 以下前处理选择 Ea 和 Mi 两个消解体系, 同时测定实际样品中铊和铊的含量。由表 5 和图 6 可以看出, 除了 Ea 消解体系在测定样品 3 时存在精密度稍大(约为 18.2%)外, 其他样品精密度均在 10% 以内, 说明这两种前处理方法可以很好的应用于大部分实际样品中铊和铊的同时测定。实际样品中铊和铊的测定结果列于表 3。

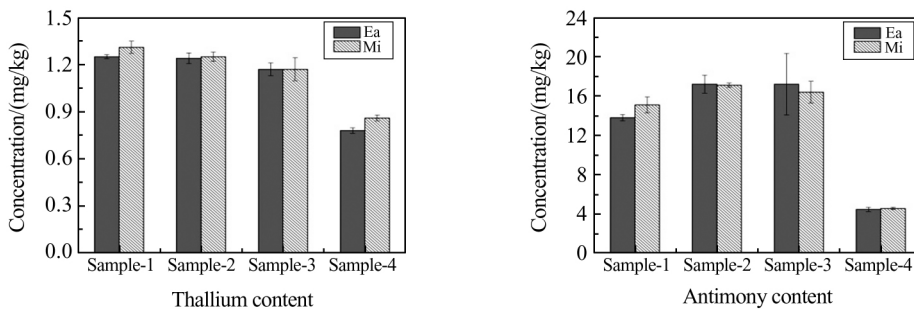


图 6 Ea、Mi 两种消解体系对铊和铊准确度的影响

Fig. 6 Effect of two digestion systems of Ea and Mi on the accuracy of the determination of thallium and antimony

表 5 实际样品中铊和铊的测定结果 (n=6)

Table 5 Determination results of thallium and antimony in real samples (n=6)

Real sample	Thallium(mg/kg)		Antimony(mg/kg)	
	Ea	Mi	Ea	Mi
Sample 1	1.25 ± 0.01	1.31 ± 0.04	13.8 ± 0.32	15.1 ± 0.8
Sample 2	1.24 ± 0.03	1.25 ± 0.03	17.2 ± 0.91	17.2 ± 0.22
Sample 3	1.17 ± 0.04	1.17 ± 0.07	17.2 ± 3.13	16.4 ± 1.01
Sample 4	0.78 ± 0.02	0.86 ± 0.02	4.46 ± 0.21	4.56 ± 0.12

### 3 结论

本研究采用 15 种样品前处理技术, 针对 4 种土壤标准样品和 4 中实际土壤样品, 采用 ICP-MS 作为检测方法, 系统的分析了不同前处理方法对标准样品和实际样品检测的影响。研究结果表明, Ea、Ma、Mc、Ec、Mi 5 个消解体系可以更好地用于铊的测定, Ea、Mb、Mi 3 个消解体系可以更好地用于铊的测定,

而只有 Ea 和 Mi 两种消解体系可以同时测定铊和锑。本研究为可能污染的地区同时准确测定实际样品中铊和锑提供了可靠的检测方法。

### 参考文献:

- [1] LI X P, QI J Y, WANG C L, et al. Environmental Science(李祥平, 齐剑英, 王春霖等. 环境科学), 2011, **32**(5):1321.
- [2] ZHANG J M, LIU L F, LONG J, et al. Environmental Science & Technology(张菊梅, 刘灵飞, 龙健等. 环境科学与技术), 2019, **42**(4):61.
- [3] YUAN A P, TANG Y X, HUANG Y L, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis(袁爱萍, 唐艳霞, 黄玉龙等. 光谱学与光谱分析), 2006, **26**(8):1553.
- [4] XING J F, CANG L, REN J H. Soils(邢金峰, 仓龙, 任静华. 土壤), 2019, **51**(2):224.
- [5] WEI C, DENG Q, WU F, et al. Biological Trace Element Research, 2011, **144**(1/2/3):1150.
- [6] LIU J Z, HAN B, LV Q L, et al. Chemical Industry Times(刘吉洲, 韩斌, 吕庆奎等. 化工时刊), 2013, **27**(9):25.
- [7] DU Q. The Administration and Technique of Environmental Monitoring(杜青. 环境监测管理与技术), 2019, **31**(6):57.
- [8] CAI P Y, LI F M, LI H L. China Measurement & Test(蔡苹杨, 李方明, 李虹丽. 中国测试), 2015, **41**(10):50.
- [9] XU H Y, LUO Y L, WANG P, et al. Removal of Thallium in Water/Wastewater: A Review. Water Research, 2019, **165**:114981.
- [10] HUANG Y, CHEN D Y, KONG L J, et al. Separation and Purification Technology, 2020, **235**:115740.
- [11] LI J Y, ZHENG B H, HE Y Z, et al. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **156**:125.
- [12] ZHU R L, YU L, ZHOU G Q, et al. Environmental Chemistry(朱日龙, 于磊, 周刚强等. 环境化学), 2018, **37**(2):363.

## Effects of Different Sample Pretreatment Techniques on Simultaneous Determination of Thallium and Antimony in Soil

YU Yong<sup>1</sup>, ZHU Rilong<sup>\*2</sup>, YU Lei<sup>3</sup>, PAN Fei<sup>4</sup>, PAN Dawei<sup>4</sup>, LIN Hailan<sup>3</sup>, ZHU Ruirui<sup>3</sup>  
(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410821;  
3. Hunan Ecology and Environment Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410192;  
4. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003)

**Abstract:** In order to compare the simultaneous extraction capacity of thallium(Tl) and antimony(Sb) from soil by different pretreatment methods, four standard soil samples were treated by three heating methods and eight digestion systems. We explored different pretreatment methods and combined them with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for detection, and the most suitable sample pretreatment method for simultaneous detection of two elements was optimized. The results show that the simultaneous determination of Tl and Sb can be performed more accurately by heating nitrate hydrofluoric acid system with electric heating plate and microwave digestion nitrate hydrofluoric acid-hydrochloric acid-perchloric acid system combined with ICP-MS. The two most suitable pretreatment methods were then applied to analysis of four actual samples respectively, and the results showed that the two different digestion systems had similar extraction capacities for Tl and Sb in soil. The proposed method can simultaneously and accurately determine Tl and Sb in soil samples, providing accurate data support for the evaluation of their pollution levels in contaminated areas.

**Keywords:** Sample pretreatment technique; Simultaneous determination; Antimony; Thallium