

土壤和沉积物中铅和镉的顺序提取方法研究及应用

倪珺

江西核工业环境保护中心有限公司 江西南昌 330000

【摘要】随着工业化和农业现代化的快速发展,土壤和沉积物中的重金属污染问题日益严峻。重金属污染物因毒性强、迁移转化能力强、不易分解且易富集等特性,对生态环境和人体健康构成了严重威胁。其中,铅是一种稳定且难以降解的污染物,长期累积会导致慢性中毒;镉则可以通过食物链传递,在人体内蓄积,引发多种疾病,甚至危及生命。本文研究了基于电感耦合等离子体质谱法的铅、镉顺序提取方法,并探讨了实际的应用效果,希望可以为土壤和沉积物中铅、镉形态分布的研究提供技术支持,进而推动重金属污染治理技术的发展。

【关键词】土壤;沉积物;铅;镉;顺序提取方法

Research and Application of Sequential Extraction Methods for Lead and Cadmium in Soil and Sediment by

Ni Jun

Jiangxi Nuclear Industry Environmental Protection Center Co., Ltd. Nanchang City, Jiangxi Province 330000

【Abstract】 With the rapid development of industrialization and agricultural modernization, heavy metal pollution in soil and sediment has become increasingly severe. Heavy metal pollutants pose serious threats to ecological environments and human health due to their strong toxicity, high mobility, resistance to decomposition, and tendency to accumulate. Lead, a stable and hard-to-degrade pollutant, can cause chronic poisoning through long-term accumulation. Cadmium, on the other hand, can be transmitted through the food chain and accumulate in the human body, leading to various diseases and even life-threatening conditions. This study investigates sequential extraction methods for lead and cadmium based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and explores their practical application effects. The research aims to provide technical support for studying the distribution patterns of lead and cadmium in soil and sediment, thereby advancing the development of heavy metal pollution control technologies.

【Key words】 soil; sediment; lead; sequential extraction methods

引言

电感耦合等离子体质谱法是一种高灵敏度的元素分析技术,它结合了电感耦合等离子体的高温电离特性和质谱仪的质量分离能力,能够同时检测多种元素,尤其适用于痕量和超痕量元素的分析。通过将样品引入高温等离子体中,使样品中的元素电离成离子,这些离子随后可以被质谱仪按照质荷比进行分离和检测。

1 基于电感耦合等离子体质谱法的铅和镉顺序提取方法

1.1 提取步骤

1.1.1 样品准备

土壤和沉积物样品的采集与预处理是确保分析结果准确性的关键步骤,在采样过程中需要根据研究区域的地理特征、污染源分布及土地利用类型进行合理布点,获取具有代表性的样品。样品采集后需要在遮光环境下自然风干,避免阳光直射导致样品中易挥发组分的损失,随后通过轻

微碾压破碎并剔除植物根系、石块等肉眼可见的杂质,使样品均匀化。最后将样品过筛,确保颗粒大小一致,从而减少分析误差。

1.1.2 顺序提取流程

铅和镉的顺序提取流程是为了分离可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态等不同形态,以便更全面地了解铅和镉在环境中的迁移性和生物有效性。首先对于可交换态的提取,取 1.000g 样品加入 16mL 浓度为 1mol/L 的 pH=7.0 的 MgCl₂ 溶液,在室温下连续搅拌 1 小时,随后离心分离并收集上清液;其次向残留物中加入 16mL 浓度为 1mol/L 的 NaOAc 溶液,用醋酸调节 pH 至 5.0,在室温下震荡 5 小时提取碳酸盐结合态,同样经离心分离后收集上清液;第三步是针对铁锰氧化物结合态的提取,向第二步残留物中加入 20mL 用醋酸调节 pH 至 2.0 的 NH₂OH·HCl 溶液,在 96℃ 水浴中加热 1 小时,冷却后离心分离并收集上清液;第四步为有机态的提取,向第三步残留物中加入 3mL 0.02mol/L HNO₃ 和 5mL 30% H₂O₂,用 HNO₃ 调节 pH 至 2.0,在 85℃ 水浴中加热 1 小时,随后再加入 3mL 30% H₂O₂ 并继续

加热 1 小时，冷却后加入 5mL 3.2mol/L NH_4Ac 溶液，震荡 30 分钟后离心分离并收集上清液；最后，残渣态通过消解法测定。每一步提取完成后都需要使用去离子水洗掉残留物，以减少交叉污染。

1.2 试剂选择

在铅和镉的顺序提取过程中，试剂的选择直接影响提取效率和结果的准确性， MgCl_2 溶液用于可交换态的提取，有助于最大限度地溶解土壤中的弱吸附态重金属。 NaOAc 溶液则用于碳酸盐结合态的提取，它能够有效络合与碳酸盐矿物结合的重金属离子。此外， $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液被用于铁锰氧化物结合态的提取，酸性条件可以促进铁锰氧化物的溶解，从而释放其中结合的重金属。有机态的提取则依赖于 H_2O_2 和 NH_4Ac 溶液的协同作用， H_2O_2 能够氧化分解有机质，而 NH_4Ac 则用于络合释放出的重金属离子。

1.3 仪器参数设置

电感耦合等离子体质谱法凭借高灵敏度和低检出限，被广泛应用于重金属形态分析。对于仪器的关键参数进行优化设置可以提高检测性能，首先雾化器流量设定为 0.8L/min，这一参数会直接影响样品进入等离子体的效率，过高或过低的流量都可能导致信号不稳定或背景噪声增加。其次炬管准直角度调整为 90° ，这样可以增强信号强度和稳定性。此外双电荷和氧化物干扰是电感耦合等离子体质谱法分析中常见的问题，为此射频功率应该设定为 1550W，采样深度设定为 8mm，这样可以有效抑制双电荷离子的生成，同时降低氧化物离子的比例。

1.4 准确性和可靠性验证

为了全面验证基于电感耦合等离子体质谱法的铅、镉顺序提取方法的准确性和可靠性，在实验设计中标准样品的选择至关重要，因此可以采用国家土壤成分分析标准物质 GBW07456 作为质量控制样品，该样品具有明确的铅、镉含量真值，能够确保实验结果的可比性和准确性。此外要进行重复实验以减少随机误差对结果的影响，并通过多次测量提高数据的稳定性。对照设置方面，实验分为两组，一组为未添加目标元素的标准土壤样品，用于检测背景值；另一组为空白对照组，仅包含提取试剂，用于评估试剂对实验结果的潜在干扰。

准确性验证主要通过对比测定结果与标准样品真值来实现，采用电感耦合等离子体质谱法对标准土壤样品中的铅、镉含量进行测定，并计算回收率以评估方法的准确性。可靠性验证主要通过分析多次重复实验结果的精密度来实现，对同一标准土壤样品进行多次重复测定，并计算相对标准偏差以评估方法的可靠性。此外通过优化仪器参数和消解条件等方式可以进一步提高方法的稳定性和重现性。

2 影响提取效率的因素分析

2.1 提取时间

提取时间是影响土壤和沉积物中铅、镉各形态提取效率的关键因素之一，不同形态的重金属在不同提取时间下表现出显著的差异性。例如在可交换态的提取过程中，较短的提取时间可能导致目标金属离子未能完全从样品基质中解吸，从而低估其实际含量；而过长的提取时间则可能引发其他形态的金属离子释放，导致结果偏差。对于碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态，提取时间的影响同样显著。碳酸盐结合态的提取效率在 6 小时内达到峰值，随后趋于稳定，而铁锰氧化物结合态则需要 12 小时才可以确保充分浸提。当提取时间分别为 1 小时、6 小时和 12 小时时，铅和镉的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的提取效率呈现明显的阶段性变化趋势。因此最佳提取时间为可交换态 1 小时，碳酸盐结合态 6 小时，铁锰氧化物结合态 12 小时，这些优化后的提取时间不仅能够保证各形态重金属的高效提取，还能有效避免因过度提取导致的交叉污染问题。

2.2 温度

温度对重金属提取效率的影响主要体现在分子扩散速率和化学反应动力学两个方面。在高温条件下，分子的热运动加剧，有助于提高提取试剂与目标金属离子之间的接触频率，从而加速金属离子的解吸过程。然而过高的温度可能导致某些有机质分解或试剂挥发，进而影响提取结果的准确性，在 25°C 至 40°C 的温度范围内，铅和镉的可交换态提取效率随温度升高而显著增加，但在 40°C 以上时，提取效率的增长趋于平缓，甚至出现下降趋势，这可能是由于高温条件下提取试剂的稳定性降低所致。此外温度对铁锰氧化物结合态的提取效率影响尤为显著，铁锰氧化物的还原溶解过程在高温下更为迅速，因此适当提高温度可以显著提升该形态的提取效率，然而对于碳酸盐结合态而言，温度的升高对其提取效率的影响相对有限，因为它主要受控于 pH 值和提取试剂的浓度。

2.3 pH 值

pH 值是影响土壤和沉积物中重金属提取效率的重要参数，它的作用机制主要涉及金属离子的吸附-解吸平衡以及提取试剂的化学性质。在酸性条件下， H^+ 浓度的增加能够促进金属离子从样品表面解吸，从而提高可交换态和碳酸盐结合态的提取效率，过低的 pH 值可能导致样品中铝、铁等其他金属元素的溶解，从而干扰目标金属离子的测定。当 pH 值从 7.0 降至 5.0 时，铅和镉的可交换态提取效率显著提升，但进一步降低 pH 值则会导致提取效率的下降，这一现象可能与提取试剂的选择性有关。对于碳酸盐结合态而言，pH 值的降低能够加速碳酸盐矿物的溶解，从而释放更多的结合态金属离子，当 pH 值低于 4.0 时提取试剂本身可能发生水解反应，导致提取效率的下降。此外，pH 值对铁锰氧化物结合态的提取效率影响较小，因为该形态的提取主要依

赖于还原剂的化学作用。

3 电感耦合等离子体质谱法实际样品分析与应用

3.1 样品采集

首先在采样区域选择上,要注重代表性,涵盖不同土地利用类型,像农田、工业区、居民区等,同时考虑地形地貌和植被覆盖情况,并且依据污染源分布与历史污染事件等已知污染信息,确定受污染区域为重点采样对象,并设置对照区域。采样点布设可以采用多种方法,对于大面积区域,网格布点法较为适宜,根据区域面积和污染复杂程度确定网格大小,在交点处设置采样点,以均匀覆盖区域。在污染情况均匀且面积较小的区域可以用随机布点法,保证采样点分布随机。还有系统布点法沿河流、道路等特定规律布点,适用于研究污染物特定方向分布情况。

采样深度方面,土壤样品通常重点采集 0-20cm 表层土壤,也可以根据需要采集不同深度样品,例如 20-40cm、40-60cm 等,以了解铅和镉在土壤剖面垂直分布。沉积物样品则要考虑沉积历史和污染特征,采集 0-10cm 的表层沉积物及不同深度柱状样品可以反映铅和镉历史沉积与污染变化过程。采样工具的选择也很关键,土壤采样可以用不锈钢土钻、土铲等,要确保工具干净,采样前需清洗消毒。沉积物采样则采用沉积物采样器,例如彼得森采泥器、抓斗式采泥器等,这样能采集不同深度样品并保持完整性。样品采集量要充足,以满足实验分析需求,一般每个采样点采集的土壤或沉积物样品量不少于 1kg,如果需要多次分析和不同形态提取,就应该增加采集量。

3.2 铅、镉形态分布特征

土壤和沉积物中的铅和镉主要以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等形式存在。可交换态的铅和镉具有较高的迁移性和生物有效性,它们易受 pH 值、氧化还原电位等环境条件的影响,在土壤中可以迅速被植物吸收或随水迁移,对生态环境和人类健康构成直接威胁。碳酸盐结合态的铅和镉可以与土壤中的碳酸盐矿物相结合,当土壤环境发生变化,这部分铅和镉可能会被释放出来,增加它潜在的环境风险。铁锰氧化物结合态的铅和镉则与土壤中的铁锰氧化物紧密结合,这种结合相对稳定,但在一定的还原条件下,铁锰氧化物可能被还原,从而导致铅

和镉的释放。有机结合态的铅和镉与土壤中的有机质结合,有机质的分解过程可能会影响这些铅和镉的形态转化和释放。残渣态的铅和镉,一般被认为是最稳定的形态,通常存在于土壤矿物的晶格中,难以被生物利用和迁移,但在长期的地质作用和极端环境条件下,也可能逐渐释放出来。不同形态的铅和镉在土壤和沉积物中的分布比例受到多种因素的综合影响,例如土壤的类型、质地、酸碱度等理化性质起着关键作用,在酸性土壤中,可交换态和碳酸盐结合态的铅、镉可能相对较多。而沉积物的来源、沉积环境以及周边的人类活动也会显著改变铅、镉的形态分布特征。

3.3 形态分布差异原因探讨

首先土壤和沉积物的理化性质对铅、镉的形态分布起着基础性的影响,砂土、壤土和黏土等土壤质地因颗粒大小、比表面积及电荷特性不同,对铅、镉的吸附和解吸能力有显著差异,黏土矿物因较大的比表面积和丰富的吸附位点,可能使铅、镉更多地以稳定形态存在。土壤的酸碱度同样至关重要,酸性条件下可交换态的铅、镉比例可能增加,易于被植物吸收或随水迁移;而在碱性环境中,铅、镉更易与碳酸盐结合,形成相对稳定的碳酸盐结合态。

氧化还原电位的变化能显著影响铁锰氧化物的形态,进而影响与铁锰氧化物结合的铅、镉的稳定性。例如在还原环境下,铁锰氧化物可能被还原,导致原本稳定的铅、镉释放出来,增加它们的环境风险。酸雨等降水也会降低土壤和沉积物的 pH 值,促使碳酸盐结合态的铅、镉溶解,增加它们在环境中的迁移性和生物可利用性。此外大气沉降带来的铅、镉,也会在土壤和沉积物中积累,它们的形态分布受沉降物质的性质及环境条件的共同影响。

总结

综上所述,电感耦合等离子体质谱法通过样品消解、提取和分离等一系列步骤可以实现对铅和镉的有效提取。在提取过程中,可以利用不同试剂选择性地提取土壤中不同形态的重金属。电感耦合等离子体质谱法具有高灵敏度、高分辨率以及多元素同时检测的能力,能够准确测定提取液中的铅、镉含量。通过对土壤和沉积物中铅、镉的顺序提取及测定可以了解重金属在环境中的赋存形态和迁移转化规律,为环境污染治理提供科学依据。

参考文献

- [1]崔胜红,毛新兰,董莹,等.基于原子吸收光谱法的土壤及沉积物中铅元素测定研究[J].能源与环境,2024(03):155-157.
- [2]文雅琦.ICP-MS 法测定土壤和沉积物中铅、镉、铊[J].中国科技信息,2021(15):73-74.
- [3]伍少福,孙涛,陈德,等.基于长期定位监测的稻田土壤理化变化和镉污染风险评价[J].中国无机分析化学,2023,13(12):1342-1353.
- [4]张永康,冯乃琦,刘岩,等.江西某铅锌矿区土壤重金属形态分析及风险评价[J].矿产综合利用,2023(03):199-204+210.