

土壤快速消解法

——适用于土壤中无机污染物的原子光谱检测



在所有环境样品中,土壤样品是最为复杂,最为难以应对的。这主要是由两个原因导致的:1、土壤样品成分最为复杂,2、土壤样品均一性最差。在最新公布的土壤环境质量标准(《GB 15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》、《GB 36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》)中^[1, 2],共有12个无机元素被列为关注项目(Cd、Hg、As、Cu、Ni、Zn、Pb、Cr、Sb、Be、Co、V),涉及的推荐检测方法包括原子吸收(AAS)、原子荧光(AFS)和ICP-MS。这三种检测方法均需要对土壤样品进行消解或浸提后才能上机检测。

由于土壤样品均一性差,所以往往需要大量采样,结果才能够具备足够的代表性;又由于土壤成分复杂,所以其消解过程极为复杂费时。而这也是困扰土壤检测实验室的一个非常严重的问题。

作者:

中国原子光谱技术支持团队
全球原子光谱应用工程师团队
亚太区市场部
珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司

根据国标方法，土壤样品的标准前处理方法为电热板消解，俗称四酸消解^[3-7]。所谓的四酸，是指 HNO₃、HCl、HF、HClO₄，其中 HNO₃ 和 HCl 用于溶解和提取土壤中的各无机元素，HF 用于溶解土壤中的硅氧化物，HClO₄ 用于氧化其中的有机质并利用其高沸点性挥发消解液中的硅氟化物。通常情况下该方法可以将土壤样品完全溶解得到澄清溶液，同时使得基体得到消除。但该方法的缺点包括：

- 1) 耗时长，视土壤性状，消解时间普遍在 4 小时以上，有些土壤样品甚至需要 10 小时以上；
- 2) 用酸量大，当土壤样品称样量在 0.2 g 时，至少需要 5 mL HCl、5 mL HNO₃、2 mL HF、2 mL HClO₄，而且在后续赶酸过程中为使样品不至烧干，需要不断补加各种酸，最终一个样品的用酸量往往在 20 mL 以上；
- 3) 友好性差，为防止烧干，消解过程基本需要全程监视，实验员不仅需要在高温条件下作业，忍受酸蒸汽，还要时刻小心避免大量 HF 接触到皮肤；
- 4) 难掌握，赶酸操作往往对实验员的经验要求比较高，同一个样品在不同的赶酸条件下往往会得到差异化很大的检测结果，例如有的标准说“冒浓厚高氯酸白烟时”，对这一时刻的把握，不同的人就会有不同的理解，导致实验结果再现性差。

国标的另一种推荐方法为微波消解法^[6-8]，这种方法虽然自动化程度较高，消解比较彻底，但存在成本高、转移过程复杂、容易交叉污染、存在安全隐患等缺陷；微波消解的另一个显著缺陷是样品通量低，不适合处理大样品量。

此外，现在有一些机构开发出了自动消解系统，也就是在电热板消解过程中实现自动加酸、自动升温、自动赶酸甚至自动定容，但由于该技术远未成熟，一旦样品量大，酸雾会导致设备中的传动装置迅速损坏，所以该技术难以在短期内解决土壤消解效率问题。

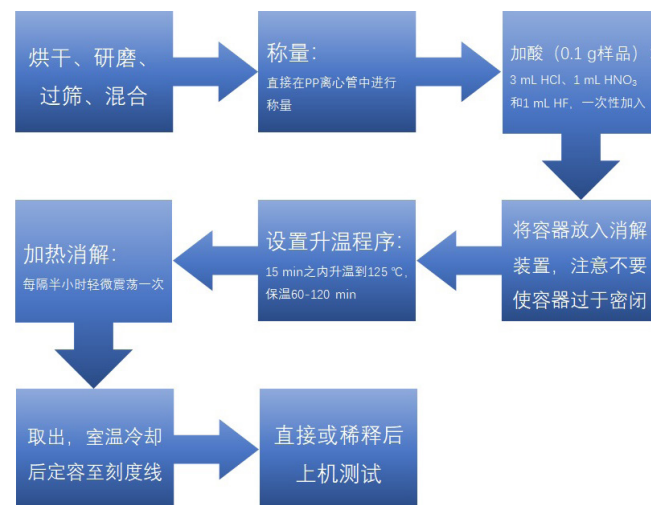
1. 土壤快速消解法过程介绍

1.1 试剂与容器：去离子水（电阻率 > 18 MΩ·cm），优级纯以上的盐酸、硝酸、氢氟酸；50 mL 聚丙烯（PP）

离心管。

1.2 设备：电子烘箱、100 目筛、研磨用具；电子天平：最小称量精度优于 0.1 mg；加热设备（推荐：珀金埃尔默 SPB 石墨消解仪）。

1.3 流程概述：



1.4 注意事项：

- 1) 如果消解液用于 ICP-MS 测定，建议称样量为 0.1 g，消解后取上清液，稀释 10 倍，进行测定；如果消解液用于原子吸收或 ICP-OES 测定，建议酌情增加称样量，消解之后直接取上清液进行测定；
- 2) 批量采购的 PP 离心管需要进行抽样本底实验，并用重量法考察定容刻度线是否准确。本底实验为使用本底较低的酸，进行消解空白测定，以评估离心管消解过程是否有目标元素溶出；
- 3) 不同品牌石墨消解仪设置温度与实际管存在较大差异，应进行温度补偿。石墨消解仪实际管温可采用在离心管中加入石英砂，插入温度计进行考察；
- 4) 保温时间（消解时间）根据不同的土壤样品有所不同，但经验验证最长不应超过 120 分钟；
- 5) 请根据实验室具体情况设置 SOP。

1.5 方法特点：

该方法的优点在于：(1) 节约时间，仅需最长 2 小时；(2) 用酸量少，每 0.1-0.25 g 样品仅需总共 5-6 mL；(3) 友

好性高，消解过程除每隔半小时震荡观察一下，无需值守，操作人员更加安全；(4) 方法简单易掌握；(5) 交叉污染少，结果更准确。

需要说明的是，该方法较适用于环境检测需求，对于地质检测，有些元素无法完全从该消解体系中消解出来。

2. 土壤快速消解法的依据

2.1 土壤快速消解法的现实依据

土壤无机元素检测方法主要被应用于两个领域：地质与环保。对于地质检测，主要目的是明确土壤、岩石或沉积物中所蕴含的总量元素，从而为地球化学研究提供数据支持；而对于环保检测，主要是明确土壤的污染水平，从而为评估土地安全状况提供数据支持。所以以环保为目的的进行的土壤元素检测，应重点关注有可能通过各种途径进入生物体或人体的部分，也就是“有效态”含量，而非总量。重金属总量分析采用的是最强的酸解体系，能把各种形态的重金属元素完全释放出来，以达到最大检出量为目的。但就环境安全而言，检测出固定在晶格中的重金属意义有多大还有待进一步评估。

根据新版的土壤污染风险管控标准，主要关注的元素包括 Cd、Hg、As、Cu、Ni、Zn、Pb、Cr、Sb、Be、Co、V 等 12 个，所以采用的消解方法，无论是否可以将土壤完全溶解得到澄清溶液，只要能保证在样品上机时这些元素能够被准确定量，即可认为消解方法有效。综上所述，从现实角度考虑，由于土壤样品往往数量较大，样品前处理方法的设计应在保证检测结果可控的前提下，提高易用性、快捷性、经济性，这样有利于相关部门和企业事业单位开展大规模土壤普查工作。

2.2 土壤快速消解法的方法依据

该方法采用 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}=3:1:n$ 的体系，其中：

王水 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$)：强酸性、络合性和氧化性，可以溶解土壤中绝大多数的矿物质、金属及氧化物以及有机质；

HF：能与硅和其化合物迅速反应，也能和许多高价金属离子生成稳定的络合物。主要用于破坏土壤中的 SiO_2 晶格，使其中的元素得以溶出。

之所以没有使用高氯酸 (HClO_4)，是因为王水已具备足够的氧化性，且是否高温挥发硅对检测结果并没有显著影响。

所以该消解酸体系，既能将土壤中矿物质和有机质溶解完全，又可以破坏大部分硅酸盐晶格，既能够将有效态元素基本溶解出来，又不至于使用太强的消解体系，兼顾了易用性与有效性。

2.3 土壤快速消解法的标准依据

该方法主要参考了《EPA METHOD 3050B ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS》^[9]，以及《ISO 11047:1998》^[10] 两个标准。这两个方法都是采用 $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 混合酸加热回流的方法对土壤进行消解，并没有使用 HF 来破坏硅酸盐晶格，也没有使用高沸点酸进行酸和硅的挥发。

EPA METHOD 3050B 标准提到：此方法并非全消解，但可以将全部环境有效态元素溶解出来，硅酸盐晶格内的元素通常不会参与环境迁移 (This method is not a total digestion technique for most samples. It is a very strong acid digestion that will dissolve almost all elements that could become “environmentally available.” By design, elements bound in silicate structures are not normally dissolved by this procedure as they are not usually mobile in the environment.)。由此可见，对土壤进行完全溶解，得到完全澄清的溶液，并非必要。国标标准往往推荐采用全消解方法，更多是考虑样品基体对于检测仪器适应性的影响。

2.4 土壤快速消解法的合规性依据

2018 版 GB 15618 和 GB 36600 土壤环境质量标准中，涉及 AAS 和 ICP-MS 的推荐检测方法包括：GB/T 17138 (Cu、Zn, FAAS)、GB/T 17139 (Ni, FAAS)、HJ 491 (Cr, FAAS)、GB/T 17141 (Cd、Pb, GFAAS)、HJ 737 (Be, GFAAS)、HJ 803 (As、Sb、Co、V, ICP-MS) 等。这些方法普遍采用全消解方法 (HJ 803 可选王水浸提，但经过验证很难获得标准要求的回收率，实际操作中多选用微波消解法)。检测实验室如需开展土壤样品的检测业务，必须通过 CNAS (中国合格评定国家认可委员会) 对上述标准的项目评审。

根据 CNAS-CL01（检测和校准实验室能力认可准则）第 7.2 节《方法的选择、验证和确认》中的要求^[11]：“推荐使用以国际标准、区域标准或国家标准发布的方法，或由知名技术组织或有关科技文献或期刊中公布的方法，或设备制造商规定的方法。实验室制定或修改的方法也可使用。……实验室应对非标准方法、实验室制定的方法、超出预定范围使用的标准方法、或其他修改的标准方法进行确认。”

由此可见，实验室在进行检测活动时，并不必须完全按照标准方法，可以对标准方法进行修改甚至采用自己制定的方法。只要按照 CL01 中 7.2.2 小节要求进行方法确认并形成书面的作业指导书和确认文件，也可获得认可。

CL01 7.2.2 小节推荐的方法确认手段中最常用也是认可度最高的方法是“使用参考标准或标准物质进行校准或评估偏倚和精密度”。本文的下一节即为使用土壤快速消解法制备的样品在检测仪器上的具体适用性评估。

3. 土壤快速消解法的适用性

为增加数据的可比性，对于快速消解法适用性的评估，均使用土壤成分分析标准物质 GBW 07401-07428(GSS 01-28)，及 GSD 系列标准土壤样品进行。

3.1 土壤快速消解法应用于 AAS 的适用性评估^[12]

AAS 的评估采用珀金埃尔默 PinAAcle 900 系列进行。PinAAcle 900 配备最新的 Syngistix 3.0 操作软件，操作简单；仪器本身的光纤光路以及双光束光学系统和 SSD 检测器都大大增加了仪器灵敏度，降低了信噪比；PinAAcle 独有的横向加热石墨炉技术使石墨管受热更均匀，提升原子化效率的同时降低了石墨管的损耗。本部分工作共考察了 6 个元素的适用性，其中 Cu、Ni、Zn、Cr 采用火焰法，Pb、Cd 采用石墨炉法。

3.1.1 仪器参数

火焰 AA 的仪器参数为：

元素	Cu	Ni	Zn	Cr
波长 (nm)	324.75	232.00 (可选 352.40)	213.86	357.87
狭缝宽度 (nm)	0.7	0.2	0.7	0.7
灯种类	空心阴极灯	空心阴极灯	空心阴极灯	空心阴极灯
灯电流 (mA)	15	25	15	25
读取时间 (秒)	3	3	3	3
火焰	空气 - 乙炔	空气 - 乙炔	空气 - 乙炔	空气 - 乙炔
乙炔气流量 (L/min)	2.5	2.5	2.5	4
空气流量 (L/min)	10	10	10	10

石墨炉 AA 的仪器参数为：

元素	Pb	Cd
波长 (nm)	283.31	228.80
狭缝宽度 (nm)	0.7	0.7
积分方式	峰面积	峰面积
读取时间 (秒)	3	3
灯种类	空心阴极灯	空心阴极灯
灯电流 (mA)	10	5
基体改进剂	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄
乙炔气流量 (L/min)	2.5	2.5
空气流量 (L/min)	10	10

石墨炉升温程序：

	Temp. (oC)	Ramp (s)	Hold (s)	Internal Gas Flow (mL/min)	Gas type
Pb 283.3 nm					
Dry Step 1	120	5	30	250	Argon
Dry Step 2	150	30	30	250	Argon
Pyrolysis	700	10	20	250	Argon
Atomization	1900	0	4	0	Argon
Clean Out	2450	1	5	250	Argon
Cd 228.80 nm					
Dry Step 1	120	5	30	250	Argon
Dry Step 2	150	30	30	250	Argon
Pyrolysis	500	10	20	250	Argon
Atomization	1300	0	4	0	Argon
Clean Out	2450	1	5	250	Argon

3.1.2 实验结果

该方法的检出限与各国标准的对比图见图 1，可见，该方法的检出限完全可以满足最为严苛的法规要求。

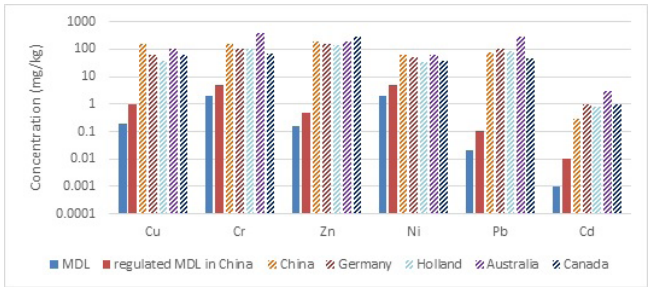


图 1 该方法的检出限与各国标准对比图

利用该方法对 GSS-2、8、13、14 标样进行了测定，结果回收率见图 2，可见所有数据均处于 90% - 110% 之间，说明检测结果准确可靠。

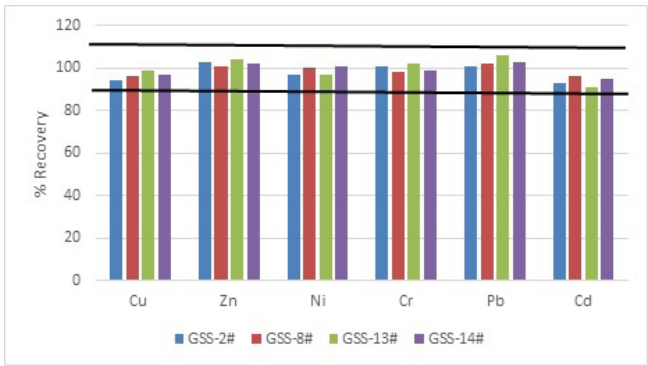


图 2 标样检测结果回收率

3.1.3 适用性评估结果

由以上数据可见，土壤快速消解法适用于 Cu、Ni、Zn、Cr、Pb、Cd 等 6 个元素的原子吸收检测方法。

3.2 土壤快速消解法应用于 ICP-OES 的适用性评估^[13]

ICP-OES 的评估采用珀金埃尔默 Avio 系列 ICP-OES 进行。Avio 系列 ICP-OES 具有基体耐受性强、节约氩气（最低可达 9 L/min）等优势。

3.2.1 仪器参数

项目	参数
等离子体气流量	10 L/min
雾化气流量	0.55 L/min
辅助气流量	0.3 L/min
射频功率	1,300 W
观测方式	径向
观测距离	15.0 mm
内标	Re (197.25 nm)

3.2.2 实验结果

本实验共对 24 个 GSS 标样的各 9 个元素进行了检测，得出 216 个检测数据，具体检测结果及回收率见图 3。可见其中有 210 个回收率保持在 80% - 120% 之间，占总数据量的 97.2%。需要说明的是：全部数据均为连续进样一次性测定的结果，旨在模拟实际检测实验室对常规土壤样品的批量检测工作。

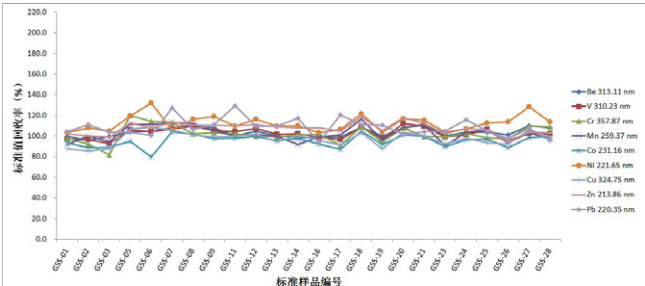


图 3 24 个 GSS 标准土壤样品中 9 个元素的 ICP-OES 检测数据回收率，回收率计算方法：检测值 / 标样值 × 100%

3.2.3 适用性评估结果

由数据可见，土壤快速消解法适用于 9 个元素的 ICP-OES 分析工作。

3.3 土壤快速消解法应用于 ICP-MS 的适用性评估^[14]

ICP-MS 的评估采用珀金埃尔默 NexION 350X 进行。NexION 系列 ICP-MS 拥有大锥口三锥采样界面、四极杆离子偏转器、四极杆碰撞 / 反应通用池等独特设计，非

常适合土壤等复杂基体样品的检测。在运行中存在无需频繁清洗维护、数据长期稳定性好，数据精密度高、准确性高等优势。

3.3.1 仪器参数

项目	参数
雾化器	PFA 雾化器
雾室	玻璃旋流雾室
中心管	石英中心管, 2.5 mm 内径
扫描数	20
重复读取次数	3
辅助气流量	0.915 L/min
等离子体气流量	18 L/min
等离子体射频功率	1420 W
氧化物离子产率	CeO/Ce < 0.3%
干扰去除模式	KED, He = 5.1 mL/min

3.3.2 内标及质量数选择

元素	质量数	内标
Be	9	Ge-72
V	51	Ge-72
Cr	52	Ge-72
Mn	55	Ge-72
Co	59	Ge-72
Ni	60	Ge-72
Cu	63	Ge-72
Zn	66	Ge-72
As	75	Ge-72
Mo	95	Rh-103
Cd	111	Rh-103
Tl	205	Re-186
Pb	208	Re-186
Ag	107	Rh-103
Ba	137	Rh-103

3.3.3 实验结果

对来源于不同地区的沉积物标准样品进行检测，实测值回收率见图 4。可见，除了 Tl、Ba 平均回收率偏低 (84%) 之外，其余元素平均回收率均在 90% - 110% 之间。在测定标准物质的 405 个有效数据中，回收率在 80%-120% 之间有 376 个，占总数据 93%；回收率低于 70% 有 22 个，占总数据 5.4%，其中大部分出现在 Tl 与 Ba 元素中（共 17 个）；回收率高于 120% 的共 7 个，占总

数据 1.7%。需要说明的是：所有标准物质的测定数据均是连续的、一次性进样情况下测定，对于日常土壤分析测定具有参考价值。

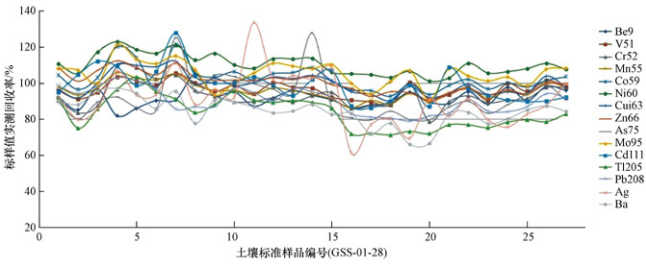


图 4 土壤快速消解-ICP-MS 标样实测值回收率分布图

为了评估大批量检测过程中的数据稳定性，在连续进样的 4 h 中，每隔 1 h 读取 1 个 GSS-28 的数据进行评估。回收率曲线图见图 5。可见，仪器在 4 h 之内展现了很好的稳定性，除 Cd 由于含量较低 (0.53 mg/kg) 表现出了较大波动性外，其余各元素的读数波动均在 $\pm 10\%$ 以内。

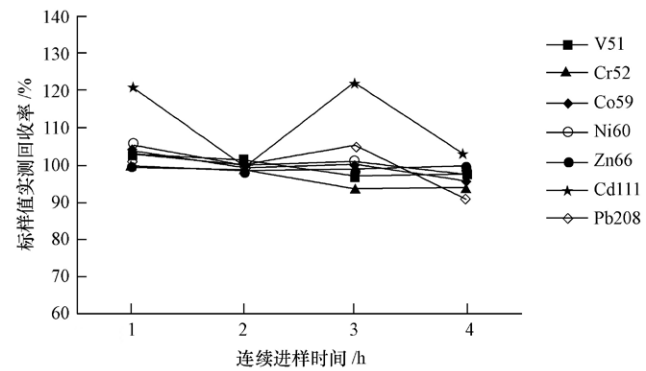


图 5 4 h 内每隔 1 h 读取 1 次 GSS-28 的回收率数据

3.3.4 适用性评估结果

通过实测数据可见，此方法总体适用于 ICP-MS 的检测，

4. 土壤快速消解法对检测仪器的要求

经快速消解法处理的土壤样品，消解溶液中含有一定量的硅离子及有机质，直接进样在 AA 仪器上测量，对仪器的分辨率，背景抗干扰能力，背景校正能力都有挑战性。珀金埃尔默 PinAAcle 900 系列 AAS 不论是火焰还是石墨炉检测，不论是氘灯扣背景方式还是专利的纵向塞曼扣背景方式，都可以满足对高基体的复杂样品的检测需求，有效清除复杂的环境样品中的基体的干扰。并且峰面积的积分方式进一步确保了结果的准确度及精密度。采用的光纤光学系统可以获得最佳的元素检出限。

珀金埃尔默 Avio 系列 ICP-OES 采用专利的平板等离子体技术具有更坚实稳定的等离子体，垂直矩管的设计以及等离子炬尾焰切除技术，对任何复杂类型的样品都可达到 100% 的基体耐受力。仪器具有最快的检测速度，并且双向观测保证了一次进样高、低浓度元素同时检测，可大大提高实验室的样品检测效率。

由于前处理时没有进行高温赶酸挥发硅的操作，所以使用快速消解法处理的土壤样品基体较四酸消解的含量更高，也对仪器的基体耐受性提出了更高的要求。珀金埃尔默 NexION 系列 ICP-MS 独特的大锥孔三锥设计大大延缓了分析土壤等高盐样品时，锥孔积盐情况，使得进样锥的清洗维护频次大大降低。先进的全固态射频等离子体发生器，可确保在分析高基体样品时等离子体的稳定性。

结论

综上所述，珀金埃尔默专为土壤中元素检测开发的快速消解法，具有节约时间、节约成本、友好性高、方法简单易掌握、交叉污染少等优势。该方法虽然暂时未能成为标准方法，但无论从方法学和合规性方面都具备科学性与合理性。通过在 AAS、ICP-OES、ICP-MS 三种检测手段上的验证，该方法的适用性非常好，可以有效保证数据质量。对于土壤检测实验室，尤其是面对大批量样品时，这一方法尤为适用，可以有效降低运营成本、缩短报告周期、提高数据质量。但同时，该方法对于检测设备的基体耐受性也提出了一定的要求，为了让该方法的优势能够尽可能发挥，推荐使用基体耐受性高的检测设备。

参考文献

- [1] GB 15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行），CNMEE, 2018.
- [2] GB 36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险

管控标准（试行），CNMEE, 2018.

- [3] GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法，CNMEE, 1997.
- [4] GB/T 17139-1997 土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法，CNMEE, 1997.
- [5] GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法，CNMEE, 1997
- [6] HJ 491-2009 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法，CNMEE, 2009
- [7] HJ 737-2015 土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法，CNMEE, 2015.
- [8] HJ 832-2017 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法，CNMEE, 2017.
- [9] EPA Method 3050B Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, USEPA, 1996.
- [10] ISO 11047:1998 Soil Quality -- Determination of Cadmium, Chromium, Cobalt, Copper, Lead, Manganese, Nickel and Zinc -- Flame and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Methods, ISO, 1998.
- [11] CNAS-CL01: 2018 检测和校准实验室能力认可准则，CNAS, 2018.
- [12] Shu-li Cheng, Simple and reliable determination of heavy metals in soil with the PinAAcle 900H AAS, PerkinElmer Application Note,
- [13] 陈观宇，土壤样品的快速消解与多元素快速检测，珀金埃尔默应用简报，300013_CHN_01, 2017.
- [14] 赵志南，等，土壤样品快速消解与 ICP-MS 测定条件的优化，环境化学，36(6), 2017.

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer.

300022A_CHN_01 PKI



欲了解更多信息，
请扫描二维码关注我们的
微信公众账号