

# Study on the Determination of Heavy Metals in Soil by Different Digestion Methods

Mochen Feng, Haijiang Wang\*, Hongwei Li

The Nuclear Industry Geological Survey 283 Brigade in Sichuan Province, Dazhou Sichuan  
Email: schgy283@163.com

Received: Feb. 29<sup>th</sup>, 2020; accepted: Mar. 18<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 25<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

Six soil samples collected from a certain area of Wanyuan were treated by total digestion and microwave digestion, and the contents of arsenic, cadmium, chromium, mercury, lead and selenium in the samples were determined by inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES). The accuracy and precision of the two digestion methods were compared. The results show that the two digestion methods have good correlation, the measured values are within the uncertainty range of the reference material, the relative standard deviation is less than 10%, and the relative standard deviation of microwave digestion method is less than 5%. By comparison, it is found that the microwave digestion method has the advantages of short digestion time, thorough sample digestion and less reagents, and is superior to the total digestion method in accuracy, precision and simplicity of operation.

## Keywords

Total Digestion, Microwave Digestion, Soil, Heavy Metal, Detection

---

# 不同消解方法对土壤中重金属含量的检测研究

冯莫沉, 王海苕\*, 李鸿巍

四川省核工业地质局283大队, 四川 达州  
Email: schgy283@163.com

收稿日期: 2020年2月29日; 录用日期: 2020年3月18日; 发布日期: 2020年3月25日

---

## 摘要

采用全消解法和微波消解法处理采自万源某地区6个点土壤样品, 并利用电感耦合等离子发射光谱仪  
\*通讯作者。

(ICP-OES)测定样品中的硒、砷和镉、铬、汞、铅4种重金属含量,对比两种消解方法的准确度和精密度等指标。结果表明,两种消解方法均具有良好的相关性,测定值均在标准物质的不确定度范围内,相对标准偏差均小于10%,其中微波消解法相对标准偏差小于5%。对比发现,微波消解法具有消解时间短、样品消解较彻底、所需试剂较少等优点,在准确度、精密度、操作简便程度等方面均优于全消解法。

## 关键词

全消解法,微波消解法,土壤,重金属,检测

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

土壤是中国经济可持续发展的物质基础,密切关系到人民健康水平。随着国家对土壤污染状况普查发现,我国土壤状况总体不佳,部分地区土壤中重金属含量较高,会对动植物体产生较大的生物毒性[1],导致耕地土壤退化,严重限制了土地的利用价值[2] [3]。土壤重金属污染一直是人民关注的环境问题,2016年5月28日,国务院印发了《土壤污染防治行动计划》,简称“土十条”,可见国家对土壤污染问题的极大重视[4]。因此,对土壤样品如何科学快速的处理以及对土壤中重金属含量如何准确的测定是极为重要的[5]。

在土壤重金属含量测定过程中,样品前处理的消解手段极为重要。不同的消解方法和消解流程,直接影响样品消解的程度和重金属测定结果的准确性[6]。在土壤消解方法中,全消解法以使用成本低,操作方便,可大剂量处理等优点最为常用,但同时也具有安全系数低,消解时间长,消耗试剂较多,对环境污染较大等缺点[7]。后来出现了智能微波消解法,具有安全性高,消解时间短,样品损失少,所需试剂较少等优点,但仪器使用和维修成本相对较高[8] [9]。有必要对不同的样品和检测目的采用不同的消解方法进行研究,为样品的实际检测需求,选择合适的消解处理手段提供参考依据。

本文采用全消解法和微波消解法对2种标准土壤样品和6种实际土壤样品进行前处理消解,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定样品中的重金属含量,对比不同消解方法对硒、砷和镉、铬、汞、铅4种重金属含量的测定结果,分析不同方法的准确度和精密度,为土壤中重金属的检测提供合适的消解前处理手段。

## 2. 实验材料和方法

### 2.1. 实验仪器和设备

ICAP6500 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司), MARS 型微波消解仪(美国 CEM Corporation 公司), GSY-24 型石墨赶酸仪(常州兆圣实验设备制造有限公司), EH35A Plus 微控数显电热板(北京莱伯泰科仪器股份有限公司), F-P400 型微型行星式球磨机(湖南弗卡斯实验仪器有限公司), ZA120R4 型电子天平(上海赞维衡器有限公司)。

### 2.2. 实验试剂

浓硝酸、浓盐酸、高氯酸、氢氟酸均为优级纯; As、Cd、Cr、Hg、Pb 和 Se 元素标准溶液 100.0 mg/L

(国家有色金属标准样品), GSS-10 土壤成分分析标准物质, 购买于中国标准物质网; GSS-27 土壤成分分析标准物质, 购买于中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

### 2.3. 样品制备

根据中华人民共和国农业部, 农田土壤环境质量监测技术规范(NY/T395-2012) [10], 采自万源某地区土壤样品, 编号分别为 1#, 2#, 3#, 4#, 5#, 6#。将采集的样品(约 1.0 Kg)除杂混匀后, 用四分法缩分至约 200.0 g, 再经过自然风干和人工压碎后, 再次除杂后, 用微型行星式球磨仪充分研磨后, 混合均匀过 100 号筛后备用。

### 2.4. 样品处理方法

#### 2.4.1. 全消解法[11]

称取制备好的 0.2 g 土壤样品于 50 ml 的聚四氟乙烯烧杯中, 加去离子水适当润湿后, 加入 5.0 ml 盐酸, 于通风橱内 100℃电热板上加热消解 1 h, 使样品初步分解。当残渣蒸发至 3.0 ml 左右时, 取出冷却后加入 5.0 ml 硝酸、3.0 ml 氢氟酸和 3.0 ml 高氯酸, 加盖于 190℃电热板上加热 1 h 后开盖继续加热。当开始冒浓厚白烟时, 加盖充分分解黑色有机碳物质。当聚四氟乙烯烧杯壁上的黑色有机物消失后, 开盖赶酸至内容物呈黏稠状。此时残渣应呈白色或淡黄色, 无沉淀物, 若颜色较深, 视情况加上上述少量酸重复以上步骤。残渣冷却后, 加入 2.0 ml 温热硝酸(1:1)溶解, 转移至 50 ml 容量瓶中, 用去离子水定容, 摇匀备用。同时做空白样品。

#### 2.4.2. 微波消解法[12]

称取制备好的 0.2 g 土壤样品于聚四氟乙烯微波消解管中, 加入 3.0 ml 硝酸、2.0 ml 盐酸和 1.0 ml 氢氟酸, 轻摇 5 min, 使样品充分与液体接触。盖上内盖, 旋紧外盖后置于微波炉内, 消解程序为: 以 5℃/min, 升温至 150℃, 保持 5 min; 继续升温至 190℃, 保持 30 min 后逐渐冷却至 50℃左右。旋开外盖, 把消解管置于通风橱内的石墨赶酸仪中, 190℃加热至液体剩余 1.0 ml 左右。取出冷却后, 转移至 50 ml 容量瓶中, 用去离子水定容, 摇匀备用。同时做空白样品。

### 2.5. 样品测试

两种消解方法制备的样品和标准品溶液, 在 ICP-OES 上同等条件下测定, 仪器参数参考袁润蕾等人 [13]的测试方法, 并加以改进: R 功率 1150 w, 泵速 50 rpm, 辅助气流量 0.5 L/min, 雾化器气体流量 0.55 L/min, 冷却气流量 12 L/min, 重复 3 次。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 标准曲线的绘制

取 As、Cd、Cr、Hg、Pb 和 Se 元素标准溶液, 分别配置成浓度为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、3.20 mg/L 的各元素标准溶液稀释液, 以各元素标准溶液质量浓度为横坐标, 对应的吸收强度为纵坐标, 绘制标准曲线。各元素的标准曲线方程如表 1 所示。可得出, 各元素的标准曲线线性相关系数均大于 0.999, 在线性范围内线性关系良好。

### 3.2. 土壤标准物质检测结果

对 GSS-10 和 GSS-27 两种土壤标准物质进行重金属含量测定, 其中 GSS-10 土壤标准物质采用全消解法处理, GSS-27 土壤标准物质采用微波消解法处理, 结果见表 2。由表 2 可知, 两种处理法的测定结

果均在标准值不确定度值范围内, 准确度较好, 特别是微波消解法处理的样品准确度较优。全消解法处理的土壤标准物质中, 砷和硒元素含量分别略低于和高于标准值, 但偏差不大, 仍在标准值不确定度值的 2 倍范围内, 准确度可行。

**Table 1.** Standard curve equation and correlation coefficient of each element

**表 1.** 各元素标准曲线方程和相关系数

元素	拟合方程	线性相关系数	线性范围/(mg·L <sup>-1</sup> )
As	$E = 34686.05 C + 20.14$	0.9993	0.10~3.20
Cd	$E = 5357.35 C + 35.37$	0.9992	0.10~3.20
Cr	$E = 47526.02 C + 36.55$	0.9995	0.10~3.20
Hg	$E = 57251.37 C + 30.36$	0.9997	0.10~3.20
Pb	$E = 51785.15 C + 35.16$	0.9996	0.10~3.20
Se	$E = 42573.47 C + 42.26$	0.9991	0.10~3.20

**Table 2.** Determination results of heavy metals in soil reference materials of GSS-10 and GSS-27 (mg/Kg)

**表 2.** GSS-10 和 GSS-27 土壤标准物质重金属含量测定结果(mg/Kg)

标准物质	类型	As 含量	Cd 含量	Cr 含量	Hg 含量	Pb 含量	Se 含量
GSS-10	测定值	7.902	0.102	57.030	0.037	23.021	0.251
	标准值	8.900 ± 0.900	0.105 ± 0.013	58.000 ± 2.000	0.033 ± 0.004	22.000 ± 2.000	0.210 ± 0.020
GSS-27	测定值	12.703	0.582	95.024	0.125	42.031	0.292
	标准值	13.300 ± 1.100	0.590 ± 0.040	92.000 ± 4.000	0.116 ± 0.012	41.000 ± 2.000	0.290 ± 0.040

### 3.3. 精密度实验

取一待测样品, 分别用全消解法和微波消解法处理, 用 ICP-OES 各重复测定 5 次, 计算样品的平均值和相对标准偏差, 结果见表 3。结果可知, 全消解法的相对标准偏差在 2.2%~7.4%之间, 均小于 10%; 微波消解法的相对标准偏差在 1.3%~4.8%之间, 均小于 5%。两种方法处理样品的 RSD 均小于 10%, 均符合精密度要求, 特别是微波消解法效果较好。

**Table 3.** Experimental results of sample precision ( $n = 5$ )

**表 3.** 样品精密度实验结果( $n = 5$ )

标准物质	类型	As 含量	Cd 含量	Cr 含量	Hg 含量	Pb 含量	Se 含量
全消解法	平均值(mg/Kg)	9.0	0.4	78.5	0.7	26.8	0.4
	RSD (%)	7.4	2.2	4.2	5.2	3.7	6.5
微波消解法	平均值(mg/Kg)	9.5	0.4	79.9	0.7	27.4	0.4
	RSD (%)	4.6	2.6	3.8	1.3	2.5	4.8

### 3.4. 样品测定结果

采用全消解法和微波消解法处理采自万源某地区 6 个土壤样品中的 6 种重金属的含量, 每个样品测定 3 次后取平均值, 结果见表 4。结果可知, 6 种重金属含量的相对标准偏差均在 7.2% 以内, 表明两种测定方法均满足精密度检测要求, 结果可靠。全消解法处理的样品测定结果表明, 6 种重金属含量的相

对标准偏差在 2.3%~7.2%之间；微波消解法处理的样品测定结果表明，6 种重金属含量的相对标准偏差在 2.1%~4.6%之间，相比全消解法测定结果，微波消解法测定结果精密度更高，数据更可信。

**Table 4.** Determination results of heavy metals in soil  
**表 4.** 土壤中的重金属含量测定结果

样品	As 含量		Cd 含量		Cr 含量		Hg 含量		Pb 含量		Se 含量	
	测定值 (mg/Kg)	相对偏 差(%)										
1#	16.7/16.2	2.1/1.7	2.8/2.9	2.7/1.5	111.5/103.3	6.3/2.4	0.7/0.7	2.3/1.4	21.8/22.6	2.6/1.5	5.7/5.5	2.6/1.6
2#	12.0/12.1	2.3/1.3	3.6/3.4	2.4/1.8	167.0/156.6	4.5/3.1	0.2/0.3	4.6/2.1	29.9/29.5	3.2/2.8	5.3/5.4	2.5/1.7
3#	13.8/12.5	7.2/3.1	0.3/0.6	6.7/3.1	57.8/55.4	3.4/2.9	0.8/0.7	4.2/2.3	19.1/20.6	2.7/2.8	0.2/0.3	2.3/1.5
4#	10.6/10.3	3.1/3.3	0.2/0.3	2.6/1.7	75.2/76.5	2.4/1.5	0.2/0.2	2.3/1.5	23.1/24.5	2.9/3.6	0.9/1.0	3.1/2.1
5#	7.4/7.6	2.3/1.4	0.9/0.9	2.1/1.6	69.2/66.6	2.3/1.5	0.9/0.9	2.2/1.7	20.5/20.8	2.6/1.6	2.3/2.3	2.4/2.0
6#	7.8/7.6	2.5/1.4	0.6/0.7	2.9/1.7	54.6/50.2	2.3/1.4	1.1/1.1	2.4/1.5	21.2/21.8	2.5/1.7	1.2/1.5	3.6/2.5

注：A/B 表示：A 为全消解法处理的样品测定结果，B 为微波消解法处理的样品测定结果。

### 3.5. 两种消解方法对比分析

本实验为了评价全消解法和微波消解法的优劣，对传统的全消解法和智能微波消解法进行对比，选择最优的样品消解手段。全消解法是传统的电热板消解法，较为常见，仪器成本低，安全系数低，消解时间长，消耗试剂较多，对环境污染较大，样品易被污染，易造成样品损失，常压下操作，受热不均匀易造成样品消解不彻底等。微波消解法仪器成本高，维修成本高，需要配置赶酸仪设备，安全性高，智能化操作，在一定压强下快速消解，消解时间短，受热均匀，样品消解较彻底，样品被污染的程度小，样品损失少，所需试剂较少，减少了对环境的污染，可一次性大批量处理样品等。样品测定结果对比发现，在一定的条件下，微波消解法处理的样品消解效果较好，具有较高的准确度和精密度。实际取样检测结果可知，两种方法结果均可靠，相对标准偏差较小。对比全消解法，微波消解法在准确度、精密度、操作简便程度等方面均优于全消解法。

## 4. 结论

分别利用全消解法和微波消解法消解万源某地区 6 个土壤样品，再结合 ICP-OES 测定土壤样品中的 6 种重金属的含量，通过各种评价体系对比发现，两种消解方法测定的重金属各元素的标准曲线线性相关系数均大于 0.999，在线性范围内线性关系良好，具有较高的精密度和准确度，结果可靠。通过全消解法和微波消解法对比发现，微波消解法具有消解时间短、样品消解较彻底、所需试剂较少等优点，且微波消解法在准确度、精密度、操作简便程度等方面均优于全消解法。在实际应用中，可根据对样品的实际检测需求，选择合适的消解前处理手段。

## 基金项目

由达州市科技局提供资助(立项编号：18YYJC0001)。

## 参考文献

- [1] Li, T., Song, Y., Yuan, X., *et al.* (2018) Incorporating Bioaccessibility into Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Rice (*Oryza sativa* L.): A Probabilistic-Based Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **66**, 5683-5690. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b01525>

- 
- [2] 姚真真, 李玲, 张志扬, 等. 我国土壤元素分析方法标准体系现状研究[J]. 农产品质量与安全, 2019(5): 69-74.
- [3] 郭兴强, 刘永琴. 不同消解方法测定土壤中重金属含量的研究[J]. 实验室科学, 2018, 21(5): 31-36.
- [4] 姜欣. PXRF、XRF、AAS 及 ICP-AES 测定土壤样品中重金属元素的对比研究[J]. 污染防治技术, 2019, 32(3): 30-34.
- [5] Gan, Y., Miao, Y., Wang, L., *et al.* (2018) Source Contribution Analysis and Collaborative Assessment of Heavy Metals in Vegetable-Growing Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **66**, 10943-10951. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04032>
- [6] 杨倩, 王琪, 蔺洋洋, 等. 土壤中重金属检测方法的研究进展[J]. 当代化工研究, 2019(7): 186-187.
- [7] 李健文. ICP-OES 测定三种方法消解土壤中重金属含量的研究[J]. 广州化学, 2019, 44(3): 35-40.
- [8] 黄晓琴. 微波消解法测试土壤重金属含量的方法学研究[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(17): 113-115+118.
- [9] 杨辉, 王书言, 黄继勇, 等. 同时检测土壤中铅镉铬汞砷重金属元素含量方法的优化[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 74-79+9.
- [10] 中华人民共和国农业部. 农田土壤环境质量监测技术规范: NY/T 395-2012[S]. 北京: 中国农业出版社, 2012.
- [11] 国家环境保护局. GB/T 17139-1997 土壤质量, 镍的测定, 火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [12] 国家环境保护部. HJ 832-2017 土壤和沉积物, 金属元素总量的消解, 微波消解法[S]. 北京: 中国环境保护标准出版社, 2017.
- [13] 袁润蕾, 于亚辉, 刘军, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 8 种组分[J]. 冶金分析, 2019, 39(11): 50-56.