

二乙三胺五乙酸-三乙醇胺-硝酸钙体系 浸取土壤中 8 种重金属有效态

谢 飞, 谷子欣, 严 妍

(华东冶金地质勘查研究院, 安徽合肥 230088)

摘 要:采用土壤中重金属有效态指标来评价耕地土壤污染状况对反映土壤真实污染状况有重要意义,而在对土壤中重金属有效态进行测定时需先对其进行浸取。在采用二乙三胺五乙酸(DTPA)-三乙醇胺(TEA)-CaCl₂复合浸取剂对土壤中重金属有效态元素浸取时发现有效态 Zn 的空白较高,对有效态 Zn 的测定有一定的影响。按 DTPA-TEA-CaCl₂复合浸取剂中各组分浓度配制成相应的 DTPA、TEA 和 CaCl₂单组分水溶液,并对其中有效态 Zn 空白进行测定,结果发现 DTPA-TEA-CaCl₂复合浸取剂中有效态 Zn 空白的 93% 以上来源于 CaCl₂。据此,实验提出采用 Ca(NO₃)₂替代 DTPA-TEA-CaCl₂体系中的 CaCl₂来对土壤中重金属有效态元素进行浸取,即提出了一种浸取土壤中重金属有效态元素的新体系 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂,并对其浸取的条件进行了优化。结果表明,采用 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂体系浸取的最佳条件为:控制 0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA-0.01 mol/L Ca(NO₃)₂溶液的 pH 值为 7.2,土液比(土壤质量(g)与浸取剂体积(mL)之比)为 1:4,于 20℃条件下在往复振荡器上以 180 r/min 的速率振荡浸取 2 h 时效果最佳。分别采用 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂和 DTPA-TEA-CaCl₂两种体系对土壤标准样品中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、As 和 Hg 共 8 种重金属有效态进行浸取并对测定后的结果进行对比,结果表明,采用两种方法浸取后,各元素有效态的测定值保持一致,且与认定值相符,这表明采用这两种体系对这 8 种重金属有效态元素浸取的效果是一样的。试验进一步发现,采用 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂体系浸取时,Zn 有效态的测定值与其认定值更加接近,且其空白平均值也较 DTPA-TEA-CaCl₂体系低约 81.4%,这进一步验证了浸取时采用 Ca(NO₃)₂替代 DTPA-TEA-CaCl₂体系中的 CaCl₂可有效降低 Zn 有效态空白对测试结果的干扰。

关键词:土壤;重金属;有效态;二乙三胺五乙酸(DTPA);三乙醇胺(TEA);氯化钙

中图分类号:X132;O657.63

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2020)02-0012-06

耕地土壤中重金属离子含量是反映耕地土壤污染状况的重要依据,传统的耕地土壤中重金属污染评价方法是根据土壤中重金属总量是否符合相应的国家土壤质量标准来进行评判^[1-2]。随着对土壤中重金属污染研究的逐渐深入,大量的研究表明土壤中重金属往往以多种形态存在,而能够被作物吸收利用的仅有水溶态、可交换态及易还原态等几种^[3-4]。这几种土壤中重金属形态总称为土壤重金属的有效态,是土壤中重金属污染环境毒性的主要来源和生态效应的评价指标^[5]。因此,相比较土壤中重金属离子总量而言,采用土壤中重金属有效态指标来评价耕地土壤污染状况更能反映土壤真实污

染状况。土壤中重金属有效态通常需要通过适宜的化学方法浸取后采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)或原子荧光光谱法(AFS)等进行测定。而不同化学浸取方法的优劣,往往直接影响土壤中重金属有效态的浸取效率。

近年来,土壤中重金属有效态浸取方法得到了广泛的研究,目前,对于单个金属有效态主要采用的提取剂有弱碱溶液、弱酸溶液(提取砷)、缓冲溶液、中性盐溶液和螯合剂,如 HCl^[6]、EDTA^[7-8]、DTPA^[9-10]、Ca(NO₃)₂^[11]、CaCl₂、NaNO₃等^[12]。由于上述浸取剂在不同的土壤环境中,对土壤中不同的

收稿日期:2019-03-07

作者简介:谢 飞(1989—),男,工程师,硕士,研究方向是土壤环境分析方法研究与改进;E-mail:1594204666@qq.com

重金属离子具有不同的选择性,因此,对于一次性浸取多种重金属有效态元素,多采用复合提取剂。较为典型的是二乙三胺五乙酸(DTPA)-三乙醇胺(TEA)-CaCl₂ 复合浸取剂,多用于中性和碱性土壤中重金属有效态元素浸取。其原理是 DTPA 作为螯合剂与多数重金属离子结合形成稳定络合物,TEA 起到保持溶液 pH 值稳定的作用,CaCl₂ 中的 Ca²⁺ 能抑制土壤中 CaCO₃ 的溶解,避免其包覆的重金属元素释放造成对测试结果的干扰。但在试验的过程中发现,上述 DTPA-TEA-CaCl₂ 复合浸取剂在浸取土壤重金属有效态时,有效态 Zn 试验空白较高,对有效态 Zn 的测定有一定的影响。通过进一步试验验证表明,有效态 Zn 空白来自 DTPA-TEA-CaCl₂ 复合浸取剂中的 CaCl₂。因此,本文尝试采用 Ca(NO₃)₂ 替代 DTPA-TEA-CaCl₂ 体系中的 CaCl₂,通过优化浸取条件,提出了采用复合浸取剂 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂ 浸取土壤元素中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、As 和 Hg 共 8 种重金属有效态含量的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-SERIES II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),主要仪器参数:射频功率为 1350 W,等离子气流量为 14.5 L/min,载气流量为 1.05 L/min,辅助气流量为 1.00 L/min,采用跳峰扫描,停留时间为 40 ms,选择 8 种元素同位素为⁶³Cu,²⁰⁸Pb,⁶⁶Zn,⁶⁰Ni,⁵²Cr,¹¹⁴Cd,⁷⁵As,²⁰²Hg; HY-2 型往复振荡器(常州市凯航仪器有限公司); PXS-3C 型 pH 计(上海雷磁公司)。

1.2 主要试剂

土壤标准样品 GBW7460、GBW07412a、GBW07416 和 GBW07461;均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制;Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、As、Hg、Re 和 Rh 标准储备溶液(北京坛墨质检科技有限公司):各元素质量浓度均为 1.000 mg/mL,经适当稀释后用于绘制各元素的校准曲线及内标溶液;盐酸、硝酸、氨水均为优级纯;DTPA(上海展云化工有限公司)、TEA(天津欧博凯化工有限公司)、CaCl₂(上海展云化工有限公司、无锡展望化工试剂)、Ca(NO₃)₂(西陇科学股份有限公司)均为分析纯。

实验用水为实验室自制高纯水,电导率小于 1.00 μs/cm。

1.3 实验方法

1.3.1 浸取剂的配制方法

0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA-0.01 mol/L Ca(NO₃)₂ 溶液:准备一组 1000 mL 容量瓶,每组分别称取 1.967 g DTPA 溶于 14.92 g (13.3 mL) TEA,接着再溶于少量水中,将 1.64 g Ca(NO₃)₂ 溶于水作为一份溶液,然后将上述两种溶液转入 1000 mL 容量瓶中,加水至约 950 mL,用盐酸(1+1)和氨水调节溶液酸碱度并用数字 pH 计检测,至溶液 pH 值为 7.2,定容,摇匀备用。

1.3.2 8 种重金属有效态的浸取过程

称取多组 10.00 g(精确至 0.01 g)土壤样品于 200 mL 带盖广口塑料瓶中,按土液比(土壤质量(g)与浸取剂体积(mL)之比,如土液比 1:4 即为 10 g 土壤样品采用 40 mL 浸取剂进行浸取,下同)为 1:4 加入 40 mL 0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA-0.01 mol/L Ca(NO₃)₂ 溶液,旋紧盖子,于 20℃ 条件下在往复振荡器上以 180 r/min 的速率振荡 2 h,振荡结束后,定容至 40 mL,立即过滤,过滤后所得的滤液分取 5 mL,定容至 50 mL。

1.3.3 8 种重金属的测定方法

采取上述方法浸取土壤中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、As 和 Hg 的有效态后,采用电感耦合等离子体质谱法^[10]在 1.1 所示仪器工作条件下绘制各元素的校准曲线,然后再对最终所得试液进行测定,上述测定全过程采用内标在线加入法进行,内标溶液为各 10 μg/mL 的 Re、Rh 的混标溶液。

2 结果与讨论

2.1 浸取体系的优化

采用 HJ804—2016 标准中 DTPA-TEA-CaCl₂ 复合浸取剂浸取土壤中重金属有效态时发现,该复合浸取剂中有效态 Zn 空白较高,这可能会对土壤有效态 Zn 的测定造成不利的影 响。按照实验方法,分别将 DTPA、TEA 和 CaCl₂ 按 DTPA-TEA-CaCl₂ 复合浸取剂中各组分浓度配制成相应的 DTPA、TEA 和 CaCl₂ 单组分水溶液(DTPA、TEA 和 CaCl₂ 的质量浓度分别为 1.967、14.92、1.11 g/L),测定其中有效态 Zn 的含量,结果见表 1。由表 1 中数据可见,DTPA-TEA-CaCl₂ 复合浸取剂浸取土壤中有效态 Zn 的空白约为 0.65 μg/mL(DTPA、TEA 和 CaCl₂ 单组分水溶液的有效态 Zn 空白之和)。按照实验方法采用 DTPA-TEA-CaCl₂ 复合浸取剂浸取土壤标准样品 GBW7460、GBW07412a、GBW07416 和

GBW07461, 定容至 40 mL, 对该体系中有效态 Zn 含量进行测定, 测定值分别为 3.10、1.25、1.73、1.29 $\mu\text{g}/\text{mL}$, DTPA-TEA- CaCl_2 复合浸取剂的有效态 Zn 空白与该体系浸取上述土壤标准样品后有效态 Zn 含量的百分比分别为 21.0%、52.0%、37.6%、50.4%, 这表明 DTPA-TEA- CaCl_2 复合浸取剂的有效态 Zn 空白对土壤中 Zn 有效态测定结果的影响不能忽视。由表 1 可见, DTPA、TEA 和 CaCl_2 这 3 组单组分溶液相比, CaCl_2 中有效态 Zn 空白的含量最高, 约占 DTPA-TEA- CaCl_2 复合浸取剂体系浸取土壤中有效态 Zn 空白的 93.8%, 这说明 DTPA-TEA- CaCl_2 复合浸取剂中的有效态 Zn 空白主要来自于 CaCl_2 中的有效态 Zn 含量。因此, 为了有效消除 CaCl_2 中 Zn 空白对有效态 Zn 测定产生的影响, 实验选择以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 替代 DTPA-TEA- CaCl_2 体系中的 CaCl_2 来对土壤中重金属有效态元素进行浸取, 即采用 DTPA-TEA- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系对土壤中重金属有效态元素进行浸取。

表 1 DTPA、TEA 和 CaCl_2 这 3 组单组分溶液的有效态 Zn 空白结果

Table 1 The test results of available state of Zn blank in the single solution of

DTPA, TEA and CaCl_2			
			$\mu\text{g}/\text{mL}$
溶液 Solution	DTPA 溶液	TEA 溶液	CaCl_2 溶液
有效态 Zn 空白 Available state of Zn blank	0.013	0.022	0.61*

*: 为两家生产厂商所生产 CaCl_2 配制所得溶液的平均值。

2.2 浸取条件的优化

2.2.1 浸取剂 pH 值

按照 1.3.1 的实验方法配制 0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA-0.01 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 并用盐酸(1+1)和氨水在数字 pH 计上按调节溶液 pH 值为 6.0~8.0, 然后按照实验方法用这组不同 pH 值的浸取剂对土壤标准样品 GBW07460 中的 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、As 和 Hg 的有效态进行浸取和测定, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, Cu、Pb、Zn 有效态的测定值随浸取剂 pH 值的变化而变化的情况较为显著, 这可能是由于不同的 pH 值下 Cu、Pb、Zn 有效态的溶出程度不同。而其他元素有效态的测定值在 pH 值为 6.0~8.0 范围内保持稳定; 当浸取剂 pH 值为 7.2 时, 上述各元素有效态的测定值与认定值最为接近。因此, 实验确定浸取剂 pH 值为 7.2。

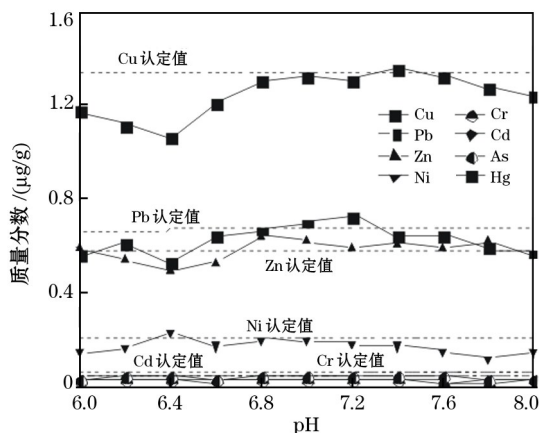


图 1 浸取剂 pH 值对各元素有效态测定结果的影响
Fig. 1 Effect of pH for the extraction agent on the determination results of available state of each element

2.2.2 振荡时间

按照实验方法, 在振荡时间为 0.5~4 h 范围内对多组土壤标准样品 GBW07460 中 8 种重金属有效态进行浸取和测定, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 刚开始时, 各元素有效态的测定值随振荡时间的延长而提升; 当振荡时间超过 2 h 后, 各元素有效态的测定值趋于稳定, 且与认定值基本一致。这可能是因为刚开始时随着浸取时间的增加, 被浸出的各元素有效态也随之增加, 而当振荡时间增长到一定程度时, 各元素有效态已被浸出完全, 故随后测定值保持稳定。因此, 实验选择振荡时间为 2 h。

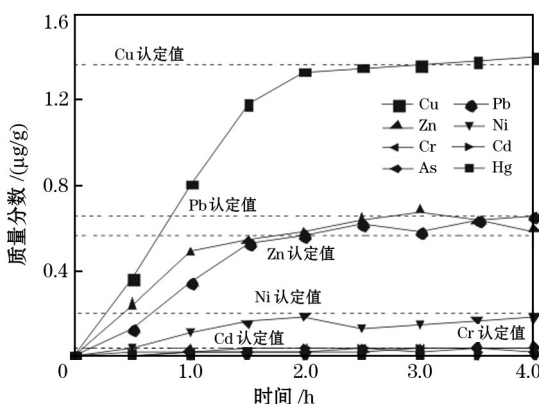


图 2 振荡时间对各元素有效态测定结果的影响
Fig. 2 Effect of oscillating time on the determination results of available state of each element

2.2.3 土液比对浸取效果的影响

按照实验方法, 称取多组 GBW07460 土壤样品, 分别按照土液比为 1:2、1:2.5、1:3、1:4、1:5、1:6、1:8、1:10 加入浸取剂对 8 种重金属有效态

进行浸取和测定,结果如图 3 所示。由图 3 可见,Cu、Pb、Zn、Ni 这 4 个元素有效态的测定值随着土液比的增加,呈现出先增加后保持稳定而后又稍有降低的趋势;当土液比为 1:4 时,各元素有效态的测定值与认定值最为接近。这可能是因为在刚开始时,随着土液比的增加,振荡时样品浸取重金属更加充分,因为被浸取的重金属含量越高;而土液比过高时,单位体积浸取剂中被浸取的重金属元素含量会因溶液体积的过大而被稀释,从而对测定产生影响。

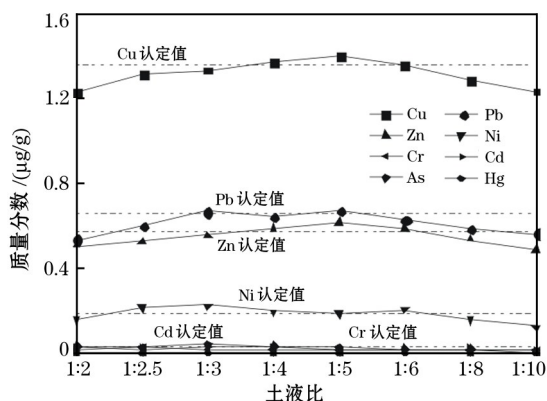


图 3 土液比对各元素有效态测定结果的影响
Fig. 3 Effect of the ratio of soil to extraction agent on the determination results of available state of each element

实验最终选择浸取最佳土液比为 1:4。

2.3 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂ 和 DTPA-TEA-CaCl₂ 两种浸取体系浸取结果的对比

分别采用 0.005 mol/L DTPA-0.01 mol/L CaCl₂-0.1 mol/L TEA 溶液^[9-10] 和 0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA-0.01 mol/L Ca(NO₃)₂ 溶液两种复合浸取剂,对土壤标准样品 GBW07412a, GBW07416, GBW07461 和 GBW07460 中 8 种重金属有效态进行浸取和测定,控制第 2 种复合浸取剂在 pH 7.2,温度为 20℃,振荡时间为 2 h,土液比为 1:4 的条件下浸取,结果见表 2。采用两种方法浸取后,各元素的测定值保持一致,且与认定值相符,这表明采用这两种体系对这 8 种重金属有效态浸取的效果是一样的。由表 2 中数据还可以看出,采用 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂ 体系浸取时,Zn 的测定值与其认定值更加接近,其空白平均值也较 DTPA-TEA-CaCl₂ 体系的空白平均值低 81.4%,且该方法 Zn 元素的检出限和定量限更低。这进一步验证了浸取时采用 Ca(NO₃)₂ 替代 CaCl₂ 可有效降低 Zn 空白对测试结果干扰。表 1 的结果表明,采用上述新构建的 DTPA-TEA-Ca(NO₃)₂ 土壤浸取体系,有效地降低了空白对有效态 Zn 分析测试结果的干扰,且不会影响对土壤其他重金属有效态的浸取测定结果,有

表 2 采用两种不同浸取体系对土壤有效态成分分析标准物质中 8 种重金属有效态的测定结果

Table 2 Determination results of eight heavy available metals in soil available component analysis certified reference materials with two different leaching systems

标准物质编号 CRM No.	元素 Element	DTPA-TEA-Ca(NO ₃) ₂					DTPA-TEA-CaCl ₂					认定值 Certified/ (μg/g)
		测定值 Found/ (μg/g)	相对标准 偏差 RSD (n=12)/%	空白值 Blank/ (μg/g)	检出限*1 LOD/ (μg/g)	定量限*1 LOQ/ (μg/g)	测定值 Found/ (μg/g)	相对标准 偏差 RSD (n=12)/%	空白值 Blank/ (μg/g)	检出限*1 LOD/ (μg/g)	定量限*1 LOQ/ (μg/g)	
GBW07412a	Cu	2.92	1.5	0.03	0.05	0.17	2.96	2.6	0.02	0.06	0.20	2.9
	Pb	1.92	2.2	0.02	0.07	0.23	1.89	1.9	<0.01	0.09	0.30	1.9
	Zn	2.44	3.0	0.13	0.12	0.40	2.40	5.0	0.70	0.23	0.76	2.4
	Ni	0.91	5.6	<0.01	0.02	0.06	0.92	5.7	<0.01	0.02	0.05	1.1
	Cr	0.023	17.3	0.002	0.003	0.010	0.027	16.6	0.001	0.002	0.007	(0.025)
	Cd	0.032	14.3	<0.001	0.002	0.005	0.032	11.2	<0.001	0.002	0.006	0.033
	As	0.061	16.2	0.003	0.004	0.012	0.055	14.5	0.001	0.003	0.010	(0.070)
	Hg	0.005	25.0	<0.001	0.001	0.003	0.006	30.0	<0.001	0.001	0.003	(0.005)
GBW07416	Cu	0.25	6.4	0.03	0.05	0.17	0.24	6.0	0.02	0.06	0.20	0.24
	Pb	1.37	2.8	0.02	0.07	0.23	1.46	4.9	<0.01	0.09	0.30	1.5
	Zn	0.54	5.2	0.13	0.12	0.40	0.55	10.1	0.70	0.23	0.76	0.53
	Ni	0.070	10.8	0.005	0.02	0.06	0.064	8.2	<0.01	0.02	0.05	0.072
	Cr	0.021	18.4	0.002	0.003	0.010	0.022	20.9	0.001	0.002	0.007	(0.018)
	Cd	0.020	15.2	<0.001	0.002	0.005	0.024	21.7	<0.001	0.002	0.006	0.016
	As	0.040	16.5	0.003	0.004	0.012	0.042	13.3	0.001	0.003	0.010	(0.045)
Hg	0.004	30.8	<0.001	0.001	0.003	0.005	25.8	<0.001	0.001	0.003	(0.004)	
GBW07461	Cu	2.51	2.0	0.03	0.05	0.17	2.54	2.4	0.02	0.06	0.20	2.6
	Pb	3.68	1.6	0.02	0.07	0.23	3.76	1.9	<0.01	0.09	0.30	3.8
	Zn	1.01	3.8	0.13	0.12	0.40	1.03	5.4	0.70	0.23	0.76	1.04
	Ni	0.26	7.8	<0.01	0.02	0.06	0.25	10.2	<0.01	0.02	0.05	0.26
	Cr	0.020	20.5	0.002	0.003	0.010	0.022	16.7	0.001	0.002	0.007	(0.020)
Cd	0.045	8.5	<0.001	0.002	0.005	0.047	11.8	<0.001	0.002	0.006	0.049	

续表 2

标准物质编号 CRM No.	元素 Element	DTPA-TEA-Ca(NO ₃) ₂					DTPA-TEA-CaCl ₂					认定值 Certified/ (μg/g)
		测定值 Found/ (μg/g)	相对标准 偏差 RSD (n=12)/%	空白值 Blank/ (μg/g)	检出限* ¹ LOD/ (μg/g)	定量限* ¹ LOQ/ (μg/g)	测定值 Found/ (μg/g)	相对标准 偏差 RSD (n=12)/%	空白值 Blank/ (μg/g)	检出限* ¹ LOD/ (μg/g)	定量限* ¹ LOQ/ (μg/g)	
GBW07461	As	0.047	15.5	0.003	0.004	0.012	0.049	13.9	0.001	0.003	0.010	(0.053)
	Hg	0.004	21.6	<0.001	0.001	0.003	0.005	31.3	<0.001	0.001	0.003	(0.004)
	Cu	1.40	2.3	0.03	0.05	0.17	1.37	3.3	0.02	0.06	0.20	1.36
	Pb	0.68	2.8	0.02	0.07	0.23	0.67	5.6	<0.01	0.09	0.30	0.67
	Zn	0.62	4.7	0.13	0.12	0.40	0.59	10.5	0.70	0.13	0.43	0.57
GBW07460	Ni	0.20	6.1	<0.01	0.02	0.06	0.19	8.9	<0.01	0.02	0.05	0.20
	Cr	0.019	17.9	0.002	0.003	0.010	0.016	23.5	0.001	0.002	0.007	(0.015)
	Cd	0.028	13.8	<0.001	0.002	0.005	0.032	7.1	<0.001	0.002	0.006	0.025
	As	0.035	15.5	0.003	0.004	0.012	0.042	18.3	0.001	0.003	0.010	(0.038)* ²
	Hg	0.006	26.3	<0.001	0.001	0.003	0.005	33.4	<0.001	0.001	0.003	(0.005)* ²

*¹:表中所示的检出限为3倍的空白值标准偏差,定量限为10倍的空白值标准偏差。*²:因对土壤标准样品GBW07460中有效态As和Hg无认定值,故以多家第三方实验室采用文献[13]测定所得平均值为参照值。

效确保了测定结果的准确性。

参考文献:

[1] 李其林,黄昀.重庆市近郊区蔬菜土壤重金属含量变化及污染情况[J].土壤通报,2002,33(2):158-160.
LI Qi-lin, HUANG Yun. Change of heavy metal pollution of vegetable field soil in the suburbs of Chongqing[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, 33(2): 158-160.

[2] 贾学萍.土壤重金属污染的来源及改良措施[J].现代农业科技,2007(9):197-199.
JIA Xue-ping. Sources and improvement measures of heavy metal pollution in soil[J]. Modern Agricultural Sciences and Technology, 2007(9): 197-199.

[3] Gambrell R P. Trace and toxic metals in wetland—a review[J]. Journal of Environment Quality, 1994(23): 883-819.

[4] Alborés A Fernández, Cid B Pérez, Gómez E Fernández, et al. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples[J]. Analyst, 2000, 125(7): 1353-1357.

[5] 陈宝才,罗建中,关红安,等.土壤重金属污染及其化学形态特征[J].广西轻工业,2009,25(1):94-95.
CHEN Bao-cai, LUO Jian-zhong, GUAN Hong-an, et al. Heavy metal pollution in soil and its chemical morphological characteristics[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2009, 25(1): 94-95.

[6] 夏家洪.土壤环境质量标准详解[M].北京:中国环境科学出版社,1996,11-12.

[7] Kim E J, Jeon E K, Baek K. Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA[J]. Chemosphere, 2016, 152: 274.

[8] 刘玉荣,党志,尚爱安,等.几种萃取剂对土壤中重金属生

物有效部分的萃取效果[J].土壤与环境,2002,11(3):245-247.

LIU Yu-rong, DANG Zhi, SHANG Ai-an, et al. Extraction effect of several extractants on bioactive parts of heavy metals in soil[J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(3): 245-247.

[9] 环境保护部. HJ 804—2016 土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2016.

[10] 罗治定,张宁,王敬功,等.二乙基三胺五乙酸浸取-电感耦合等离子体质谱法测定石灰性土壤中有效态铜锌铁锰[J].冶金分析,2019,39(1):42-47.

LUO Zhi-ding, ZHANG Ning, WANG Jing-gong, et al. Determination of available copper, zinc, iron and manganese in calcareous soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with diethylenetriaminepentaacetic acid extraction[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(1): 42-47.

[11] 陈飞霞,魏世强.土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J].干旱环境监测,2006,20(3):153-158.
CHEN Fei-xia, WEI Shi-qiang. Advances in chemical reagent extraction of available heavy metals in soil[J]. Arid Environmental Monitoring, 2006, 20(3): 153-158.

[12] Pueyo M, Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504(2): 217-221.

[13] 唐爱玲.土壤中有效态砷钒铬的两种提取方法比较[J].环境监测与预警,2019,11(1):21-25.
TANG Ai-ling. Comparative study of two methods on extraction of As, V and Cr in soil[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2019, 11(1): 21-25.

Extraction of eight available-state heavy metals in soil with diethyltriamine pentaacetic acid-triethanolamine-calcium nitrate system

XIE Fei, GU Zi-xin, YAN Yan

(East-China Metallurgical Institute of Geology and Exploration, Hefei 230088, China)

Abstract: It is of great significance to evaluate the soil pollution status of cultivated land using the indicators of available-state heavy metals to reflect the real pollution status of the soil. The heavy metals in soil should be leached before the determination of available state. When diethyltriamine pentaacetic acid (DTPA)-triethanolamine (TEA)-calcium chloride (CaCl_2) composite leaching system was used to extract the available-state heavy metals in the soil, it was found that the blank value of available-state Zn was relatively high, which had a certain influence on the determination of Zn. According to the concentration of each component in DTPA-TEA- CaCl_2 composite leaching system, the corresponding solution of single component (i. e., DTPA, TEA and CaCl_2) was prepared for the determination of blank value of available-state Zn. It was found that more than 93% of blank value of available-state Zn was from CaCl_2 in DTPA-TEA- CaCl_2 composite leaching reagent. Therefore, it proposed to use $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ to replace CaCl_2 in DTPA-TEA- CaCl_2 system for the extraction of available-state heavy metals. In other words, a new DTPA-TEA- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ system for the leaching of available-state heavy metals in soil was developed. Moreover, the leaching conditions were optimized. The results showed that the optimal conditions for DTPA-TEA- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ system were listed as follows: the pH of 0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA-0.01 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution was 7.2; the ratio of soil (mass of soil, g) to liquid (volume of leaching agent, mL) was 1 : 4; the sample was leached on reciprocating oscillator with rate of 180 r/min at 20 °C for 2 h. Eight available-state heavy metals in standard soil sample, including Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Cr, As and Hg, were leached with DTPA-TEA- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ system and DTPA-TEA- CaCl_2 system, respectively. The measured results were compared. It indicated that the measurement results of available states of elements were consistent with the certified values for both methods. In other words, the leaching effect of eight available-state heavy metals by two systems was same. It was further found that the determination result of available state of Zn was more close to the certified value in DTPA-TEA- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ system. Moreover, the average value of blank was about 81.4% lower than that in DTPA-TEA- CaCl_2 system, which further proved that the replacement of CaCl_2 in DTPA-TEA- CaCl_2 system by $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ could effectively reduce the interference of blank value of Zn with the determination results.

Key words: soil; heavy metal; available state; diethyltriamine pentaacetic acid (DTPA); triethanolamine (TEA); calcium chloride (CaCl_2)