

土壤分析中高压消解法最佳实验条件的研究

黄润华 徐云麟 周丽琼 汉红燕 张惟红

(北京大学地理系)

在土壤分析工作中,为提取土壤与沉积物中的金属元素,常用的样品消解法是 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 高温消解法.此法存在着费时、爆沸、样品炭化与挥发等问题.高压消解法较好地克服了这些缺点,同时其提取效果相当于甚至高于 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 高温消解法.有些国家已经把高压消解法定为常规方法.本文仅就此方法在国内一般实验室应用的可行性与最佳条件进行初步探讨.

一、实验方法

1. 高压消解法

准确称取约 1 克样品于 50 毫升磨口锥形瓶内,加入 1:1 HNO_3 20 毫升,加盖.把锥形瓶置于高压锅(一般生物学用的高压灭菌锅)内,加温并保持所需压力,经一定时间后,冷却,取出锥形瓶,定量转移至 100 毫升容量瓶中,待测定.

2. $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法

准确称取约 1 克样品于凯氏烧瓶中,加浓 HNO_3 10 毫升, HClO_4 2 毫升,在通风柜中加热至冒白烟,再加入浓 HNO_3 10ml, HClO_4 2ml 继续加热至冒白烟,再加 HClO_4 1ml 加热至糊状.定量转移至 100ml 容量瓶中待测定.

本研究中金属的测定用 Varian AA 475 型和 Hitachi 180-80 型原子吸收分光光度计进行.

二、可行性试验*

首先选取不同地点的 10 个土壤样品进行初步试验,分别用两种方法测定了常量元

素 Fe、Mn 与微量元素 Cu、Zn.

为了定量地比较两种方法的差异,我们用方法相对偏差%来描述:

方法相对偏差%

$$= \frac{\text{高压法数据} - \text{HNO}_3\text{-HClO}_4 \text{ 法数据}}{\text{HNO}_3\text{-HClO}_4 \text{ 法数据}}$$

$\times 100$

计算结果表明,所测得 Fe、Mn、Cu 三种元素的含量,高压法比 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法平均高 7.12—8.17%, Zn 虽然平均低 3.79%,但尚属分析误差的允许范围之内.说明高压法对样品中金属的提取略优于、或至少不低于 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法的水平.

三、精密度试验

取同一样品 15 份,空白一份经 HNO_3 高压消解后分别测定 Mn 和 Zn,测定结果表明: Mn 的变差系数为 0.019,相对平均偏差为 0.015; Zn 的变差系数为 0.066,相对平均偏差为 0.057.证明此方法有足够的精密度.

四、最佳实验条件的选择

我们考虑了影响本法的三个主要因子:加热时间,所用压力和 HNO_3 的浓度.对每个因子又考虑了三个条件:时间——2, 3, 4 小时;压力——1.4, 1.8, 2.2 大气压; $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ ——1:2、1:1、3:1.用正交试验法进行实验设计.

把压力限制在 2.5 公斤之内,时间不超过 4 小时,这主要考虑了国内实验室的实际情

* 限于篇幅,方法的准确度与精密度试验仅列出统计结果,略去原始数据.

表 1 最佳条件试验结果

单位: mg/kg 烘干土

元素	样品号	试验号 平行号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn	05	1	63.98	79.92	59.95	51.92	50.04	47.96 (41.98)	59.96 59.93	65.88 65.86	91.94
		2	59.96	71.92	67.51	47.93	44.92	49.93	(54.95)	(61.98)	91.97
		3	63.95	71.97	60.02	49.92	45.00	47.98	59.95	65.86	91.94
		4	59.91	79.93	62.41	47.97	49.93	47.96	59.93	65.86	91.97 (77.79)
		合计 y_i	247.80	303.74	249.89	197.74	189.89	193.83	239.77	263.46	367.82
	10	1	47.93	58.00	67.36	31.97 31.99	54.96 (92.44)	39.94	44.97	54.03	68.10
		2	57.96	75.97	59.93	(34.00)	49.94	37.96	34.92	53.97	70.00 70.01
		3	59.94	69.91	67.47	31.97	44.96	37.94 39.94	34.98	48.00	(191.92)
		4	53.98	69.93	62.41	31.99	54.96	(47.95)	39.99	49.92	70.01
		合计 y_i	219.81	273.81	257.17	129.92	204.82	155.78	154.86	205.92	278.12
Mn	05	1	475.86	449.55	482.11 482.02	519.22	520.36	531.79	489.66	483.13 483.13	531.74 (535.62)
		2	471.72 473.50	463.49	(455.04)	515.23	524.11	531.26	482.07	(491.85)	531.84
		3	(461.63)	471.81	482.74	518.17	520.00	(535.73)	499.55	482.94	531.63
		4	475.29	463.58	481.92	515.64	529.26	531.52	464.44	482.94	530.56
		合计 y_i	1896.37	1848.43	1928.79	2069.26	2093.73	2126.23	1935.72	1932.14	2125.77
	10	1	942.59	956.00	988.02	1015.09 1015.70	1034.28	1026.56	936.94	950.48	1029.54
		2	937.34	941.62	971.43	(1020.00)	1028.76	1022.98	925.46	963.42	1012.00
		3	936.97	926.80	944.53	1014.98	(1013.97)	1034.24	926.85	955.90	1027.59
		4	943.72	963.04	871.14	1015.70	1034.28	1026.97	937.22	954.47	1016.20
		合计 y_i	3760.62	3787.46	3875.12	4061.47	4128.84	4110.75	3726.47	3824.27	4085.33

注 1: 括号内为离群值,其上面的数字为代替的中位数。

况。如常用灭菌锅的工作压力一般不大于 2.5 公斤; 又因高压法的一大优点是省时,如延长加热时间,则失去这个优点。

本实验选取了两个不同样品, 每个样品又分四份作平行试验, 分别测定 Mn 和 Zn,

所得结果见表 1。

五、数据处理

首先,对于个别离群值,采用 Q 检验法决定其取舍。

表 2 交互作用表

元素	样品号		05			10		
Zn	A × B	B \ A	1	2	3	1	2	3
		1	247.80	197.74	239.77	219.81	129.92	154.86
		2	303.74	189.89	263.46	273.81	204.82	205.92
		3	249.89	193.83	367.82	257.17	155.78	278.12
	A × C	C \ A	1	2	3	1	2	3
		1	247.80	193.83	263.46	219.81	155.78	205.92
		2	303.74	197.74	367.82	273.81	129.92	278.12
		3	249.89	189.89	239.77	257.17	204.82	154.86
	B × C	C \ B	1	2	3	1	2	3
		1	247.80	263.46	193.83	219.81	205.92	155.78
		2	197.74	303.74	367.82	129.92	273.81	278.12
		3	239.77	189.89	249.89	154.86	204.82	154.86
Mn	A × B	B \ A	1	2	3	1	2	3
		1	1896.37	2069.26	1932.72	3760.62	4061.47	3726.47
		2	1848.43	2093.73	1932.14	3787.46	4128.84	3824.27
		3	1928.79	2126.23	2125.77	3875.12	4110.75	4085.33
	A × C	C \ A	1	2	3	1	2	3
		1	1896.37	2126.23	1932.14	3760.62	4110.75	3824.27
		2	1848.43	2069.26	2125.77	3878.46	4061.47	4085.33
		3	1928.79	2093.73	1935.72	3875.12	4128.84	3726.47
	B × C	C \ B	1	2	3	1	2	3
		1	1896.37	1932.14	2126.23	3760.62	3824.27	4110.75
		2	2069.26	1848.43	2125.77	4061.47	3787.46	4085.33
		3	1935.72	2093.73	1928.79	3726.47	4128.84	3875.12

注：表中数据为表 1 中各条件的 y_i 值。

$$Q = \frac{X_{\text{高群值(最大或最小)}} - X_{\text{高群值的邻近值}}}{X_{\text{max}} - X_{\text{min}}}$$

若所得 Q 值大于置信度为 90% 的 Q 值

表中相应的 Q 值*时,则舍去此值,而以次大(或次小)值代替;若所得 Q 值小于 $Q_{0.9}$, 则应

* 从 Q 表查得 4 次平行试验的 $Q_{0.9} = 0.76$

表 3 高压消解法与 HNO_3 -

采样地点	土壤类型	元素 方法	K	Na	Ca	Mg	Fe	Al
北京	草甸褐土 0—14cm	I	6400	2000	2700	6300	22200	39400
		II	6400	2200	2800	6300	23400	38600
		S%	0	+10.0	+3.7	0	+5.0	-2.0
北京	淋溶褐土 0—20cm	I	5600	1700	1700	9000	26400	62700
		II	5000	1600	1800	9400	24400	64000
		S%	-10.7	-5.9	+5.9	+4.4	-7.6	+2.4
北京	山地棕壤 0—13cm	I	6000	5400	3000	11400	26500	63600
		II	6000	5400	3200	11500	25500	63000
		S%	0	0	+6.7	+0.87	-4.5	-0.94
北京	山地棕壤 32—60 cm	I	5100	4000	1200	8400	28300	91900
		II	5000	3800	1200	8400	25800	82400
		S%	-2.0	-5.0	0	0	-8.8	-10.3
北京	山地棕壤 83—100cm	I	4000	5400	3200	10000	26000	66800
		II	4000	4800	3200	10400	22600	63900
		S%	0	-11.1	0	+4.0	-13.1	-4.34
湖南	紫色土 0—20cm	I	1500	4100	3400	11800	2900	74900
		II	1500	4000	3400	11800	2800	73200
		S%	0	-2.4	0	0	-3.4	-2.3
内蒙古	淡栗钙土 0—19cm	I	6400	4200	5800	6300	11100	13700
		II	6100	3600	6000	6400	11100	11900
		S%	-4.7	-14.3	+3.4	+1.6	0	-13.1
云南	红壤 0—20cm	I	18800	1800	6000	4400	83200	190500
		II	15800	1400	6000	4200	83000	165800
		S%	-16.0	-22.2	0	-4.5	-0.24	-13.0
		S%	-4.2	-6.4	+2.5	+0.8	-4.1	-5.4

注: I— HNO_3 - HClO_4 消解法, II—高压消解法, S%—方法相对偏差% = $\frac{\text{II}-\text{I}}{\text{I}} \times 100$

* 此∞值不合理,统计时已舍去。

HClO₄ 法的比较

金属含量均为 mg/kg

Cu	Cd	Pb	Zn	Cr	Co	Ni	Ti	Sb
30	4	106	115	10	18	26	18400	154
27	4	106	94	15	18	16	13700	104
-10.0	0	0	-9.6	+50	0	-38.5	-25.5	-32.5
20	4	78	84	12	21	20	26100	104
18	4	78	72	21	20	18	16600	154
-10.0	0	0	-14.3	+75.0	-4.8	+10.0	-36.4	+48.1
13	5	78	63	16	19	31	18800	129
13	5	78	58	29	18	32	13600	104
0	0	0	-7.9	+81.3	-5.3	+3.1	-27.7	-19.4
13	4	78	79	16	21	31	27300	177
14	4	78	74	32	21	28	20400	104
+7.7	0	0	-6.3	+100.0	0	-9.7	-25.3	-41.2
14	6	78	89	6	26	28	37700	177
12	6	78	80	29	26	23	27800	104
-14.3	0	0	-10.1	+216.7	0	-17.9	-26.3	-41.2
13	4	106	96	14	28	52	9800	154
13	7	106	84	31	26	45	5500	154
0	+75.0	0	-12.5	+121.4	-7.1	-13.7	-43.9	0
6	3	52	28	0	12	22	6300	104
6	3	52	42	5	12	22	3700	104
0	0	0	+50.0	∞*	0	0	-41.3	0
36	10	184	218	8	52	106	19000	200
36	10	184	188	70	47	98	8600	200
0	0	0	-13.8	+775.0	-13.5	-7.5	-54.7	0
-3.3	+0.9	0	-3.1	+202.8	-3.8	-9.2	-35.1	-10.8

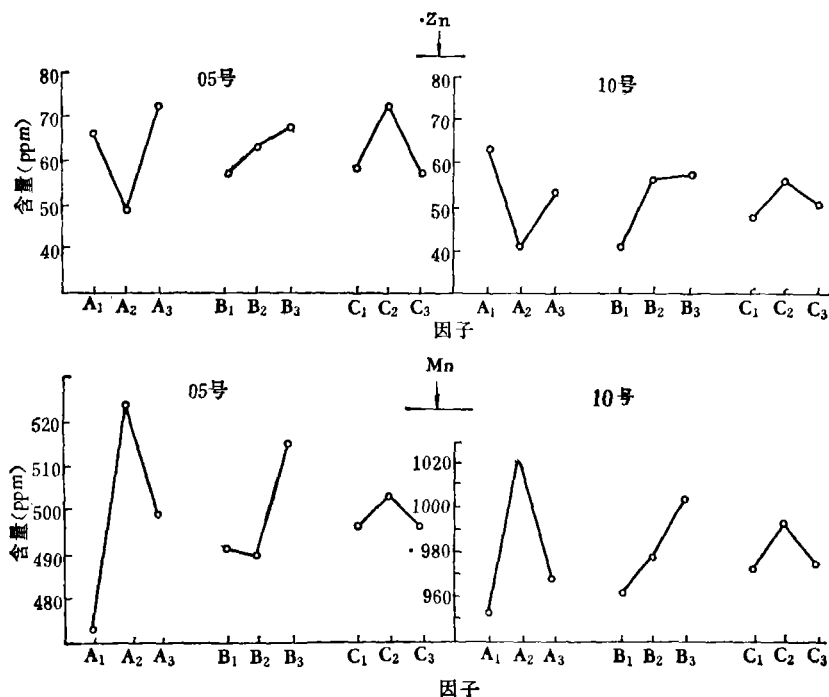


图1 各因子不同条件的效应

保留此值。考虑到有的值与 $Q_{0.9}$ 很接近, 说明此离群值对结果影响较大, 则以中位数*代替该离群值。

为了检验不同试验条件所得不同的结果究竟是由于因子水平改变所引起, 还是由于试验误差所致, 我们采用方差分析法。

方差分析法是通过计算各因子的 F_{ik} , 然后在 F 分布表中查出相应的 F 值。通过二者的比较确定该因子条件的改变对实验结果的显著性。从 F 表查得 $F_{0.01}(2, 27) = 5.49$, 计算出各因子的 F_{ik} 均大于此值, 说明所有因子(压力、时间与酸度)条件的改变对实验结果都有高度显著的影响。

为了更直观地表现各因子条件对实验结果影响的大小, 以便遴选出各因子对结果最有利的条件, 根据 $L_9(3^4)$ 计算表的数据作了因子与含量的关系图(图1)。由图可明显看出:

1. 对于时间因子, 结论颇不一致。测定

Mn 以 3 小时最佳; 但测 Zn 时, 对 05 号样品以 4 小时为最佳, 对 10 号样品则以 2 小时为佳。

2. 压力条件改变的影响, 对所有试验完全一致, 即以较高的压力 (2.2 大气压) 最佳, 此亦高压法的关键所在。

3. 酸度的影响也是一致的, 一律以 1:1 的浓度为最佳。

实际上我们不能为每个样品的每种元素选用不同的最佳条件, 而必须综合平衡选出一组普遍适用于各种元素的最佳条件。为此我们对三个因子的交互作用进行分析 (表 2)。从交互作用表中可以看出:

对 Zn 测定的最佳条件是 $A_3B_3C_3$ (表中框出的数据);

对 Mn 测定的最佳条件 05 号样品为 $A_2B_3C_1$ (表中横线所划出的数据), 10 号样品为 $A_2B_2C_3$ (表中划横线的数据)。

* 中位数 = $\frac{\text{次大值} + \text{次小值}}{2}$

但从表中也可以看出,对这两个样品选用 $A_3B_3C_2$ 时的数据也是很高的(表中框出的数据)。它是所有数据中的次高值,与最高数据相差甚小,因此完全可以利用 $A_3B_3C_2$ 的条件进行 Mn 的测定。

六、最佳条件的验证

为了验证这组最佳条件能否适用于不同地区样品的不同元素,我们选取了北京、内蒙、湖南与云南四省市六个亚类八个样品的 15 种元素进行高压法与 HNO_3-HClO_4 消解法的比较实验。操作按本文第一节所描述的方法进行。每个样品均作平行试验,二个平行样品的误差均在允许范围之内,所得结果列于表 3,表中数据为二个平行样品的平均数。

对表 3 中 120 对分析数据的简单统计分析表明,方法相对偏差正值出现 25 次,占 20.8%,0 值出现 40 次占 33.4%,二者合计占 54.2%,负值出现 55 次占 45.8%。总的看来,高压法略优于 HNO_3-HClO_4 法。

对所测定的每种元素而言,如果把 8 个样品的方法相对偏差求出均值,以说明该方法应用于各种元素所引起的平均相对偏差,则正值出现于 4 种元素: Cr (202.8%)、Ca (2.5%)、Cd (0.9%) 和 Mg (0.8%); 0 值出现于一种元素 Pb; 负值出现于 10 种元素: Ti (-35.1%)、Sb (-10.8%)、Ni (-9.2%)、Na (-6.4%)、Al (-5.4%)、K (-4.2%)、Fe (-4.1%)、Co (-3.8%)、Cu (-3.3%) 和 Zn (-3.1%)。

(上接第85页)

测浓度没有明显的相关性,这就说明了污染机率与柳州市实际应用不相符,所以污染机率在城市总体规划中不一定实用。同时指数分级、相对值的换算, I 值及 F 值的计算式等方面还存在着不合理的地方,这些都有待于在实际应用中加以改正。污染指数和污染机

率是否可在其它类型的城市如平原、北方,气候干燥等地应用有待于进一步研究。

上述 15 个数据的总平均偏差(以中位数计算)为 -4.15%。说明对所测 15 种元素而言,总的平均偏差在 -5% 以内。

这 15 种元素,可以分为三组:

1. 高压法最宜于测定 Cr、Ca、Cd、Mg 和 Pb 五种元素,所得数据等于或高于 HNO_3-HClO_4 法;

2. 高压法可用于测定 Zn、Cu、Co、Fe 和 K, 这时所得数据可能比 HNO_3-HClO_4 法低,但不低于 5%;

3. 高压法用于测定 Sb、Ni、Na 和 Al 时所得结果较差,比 HNO_3-HClO_4 法低 10.8—5.4%, 测定 Ti 最差,低 35.1%。

上述仅系我们把高压法应用于为数不多的样品和 15 种元素时得出来的初步结论,对于更广泛的地区与更多的元素的适用性尚有待于对本法有兴趣的同行进一步验证。

七、结 论

1. 高压消解法能较广泛地应用于测定土壤与沉积物中的多种金属元素,并具有足够的精密度与准确度。

2. 此方法在本实验室的最佳条件为: 2.2 大气压、1:1 HNO_3 、消解 4 小时。这组条件用于不同土壤样品的 15 个元素测定,得到较好的结果。

3. 高压法具有省时、设备简便、便于处理大批样品、安全、不爆沸、不需要通风设备、避免样品炭化与挥发等优点。可作为实验室的常规方法使用。

参 考 文 献

- [1] 张景哲,刘继韩,环境科学,3(6),15(1982).
- [2] 中国科学院数学研究所,回归分析方法,科学出版社,1975 年.
- [3] Pasquill, F., Meteor. Mag., 90(1), 33(1961).