

A. Tessier 逐级提取程序应用于土镉形态研究的可靠性*

陈学诚 董文庚 郎志敏

(河北轻化工学院环境工程系)

李生志 钱金平

(河北师范大学地理系)

摘要 以国家级土壤标准物 GBW 07401 为样本,定量添加不同化学形态的镉,对较流行的加拿大地球化学家 Andre' Tessier 推荐的颗粒态痕量金属形态逐级提取程序进行了可靠性研究。结果表明,这一程序能以较高的准确度、精密度对土壤中各种形态的镉进行逐级提取。尽管各级分间有跨级现象,全部加标试样的平均镉回收率为 97.93%。

关键词 逐级提取;形态分布;镉;土壤。

在研究水系沉积物、土壤、城市灰尘中痕量重金属化学形态分布的逐级提取程序中,加拿大地球化学家 Andre' Tessier^[1] 的五级程序是较受推崇的一个,国内外都有人参照这一程序研究环境中重金属的化学形态。Tessier 将沉积物中的重金属元素分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态(包括氢氧化物)、有机物结合态(含硫化物)及残余晶格态(原生或次生矿物)五种形态,这与其他研究者的划分大体相似。其所以较受推崇是由于他在前人工作的基础上对浸提剂、提取条件进行了对比筛选,并通过对硫、硅、铝、碳等元素的定量分析和 X 射线结构分析从侧面论证了程序的可靠性。但是,这些工作仅仅是旁证,而且提供的数据仍不十分充分。Tessier 曾提到用加入已知地球化学相的增量实验可证实程序的可靠性,但未见具体报道。为此,笔者在这方面做了些探讨,以我国国家级标准土壤 GBW 07401 为样本,定量加入不同化学形态的镉的标准添加物,与样本试样分别在同条件下用 Tessier 程序逐级提取,得到的各级分提取液经巯基棉富集后以火焰原子吸收法测定。

一、实 验

(一) 仪器设备

原子吸收分光光度计, WFX-1F₂ 型(北京)

酸度计, pH-3 型(上海)

医用离心机、振荡器、消解器、恒温水浴。

(二) 试验材料

土壤标准物, GBW07401、GBW07408、GBW 08303

标准镉贮备液, 1g/L, 以 99.99% 的镉制备。低浓度的镉标准液皆由此用时现配。各级分的镉添加物用此制备。

标准锌、钙、锰贮备液, 均为 1g/L。

碳酸盐态镉的标准添加物, 含镉 100 $\mu\text{g/g}$ 。以定量配比的钙、镉标准溶液, 加入过量 Na_2CO_3 溶液使沉淀完全。沉淀洗净、烘干、研细, 密闭保存于干燥器中。

铁锰氧化物结合态镉的标准添加物, 含镉 100 $\mu\text{g/g}$ 。以定量配比的锰、镉标准溶液

* 本工作是河北省科委资助项目, 邢元喜、杨丽萍、吴景晨、刘淑坤、吕吉生、高青、边志清、刘芳晓参加部分工作。

加入过量 NaOH 溶液使之沉淀完全制备,纯化等操作同前。

有机态镉的标准添加物,含镉 $100\mu\text{g/g}$ 。以定量配比的锌、镉标准溶液在酸性条件下用 3.5% 的喹那啶酸钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}-\text{Na}$, Baker) 溶液使之沉淀完全,然后同前处理。

硫化物态镉的标准镉添加物,含镉 $100\mu\text{g/g}$ 。以定量配比的锌、镉标准溶液加入过量硫代乙酰胺,并追加适量硫化铵至沉淀完全。后续处理同前。

各级分镉的标准添加物的含镉量均经原子吸收测量核准。

级分 I 浸提液, 1mol/L MgCl_2 水溶液 ($\text{pH}7.0$); 级分 II 浸提液, 1mol/L NaOAc 水溶液 (pH 以 HOAc 调至 5.0); 级分 III 浸提液, 0.04mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 25% (V/V) 乙酸溶液; 级分 IV 浸提液, 0.02mol/L HNO_3 与 30% H_2O_2 ($\text{pH}2.0$, 以 HNO_3 调); 级分 V 浸提液, 王水与高氯酸。

巯基棉, 以优质脱脂棉、巯基乙酸、乙酸酐、乙酸等参照文献[2]制备。饱和吸附量应 $>10\text{mg/g}$ 。

络合掩蔽液, 抗坏血酸溶液 132g/L (用时现配); 磺基水杨酸溶液 344g/L 。

洗脱液, 0.05mol/L 盐酸。

所用全部试剂均为分析纯以上。玻璃器皿在各级分提取前均经硝酸浸泡 24h 以上。

(三) 标准土样的加标

以土壤标准 GBW 07401 为样本进行镉的各级分加标回收检验。所有的实验均是向准确称取的 2.000g 标准土壤中添加, 级分 I 的标准添加物为 1ml 浓度为 $1\mu\text{g/ml}$ 的镉标准溶液; 级分 II 的标准添加物为 10mg 制备的 $\text{CdCO}_3 + \text{CaCO}_3$ 共沉淀; 级分 III 的标准添加物为 10mg 制备的 $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Mn}(\text{OH})_2$ 共沉淀; 级分 IV 的标准添加物为 10mg 制备的喹那啶酸镉和喹那啶酸锌共沉淀或硫化镉与硫化锌共沉淀。当各级分标准添加物含镉量偏离设计值时, 以原子吸收测量的含

量折算出应添加的共沉淀量。

添加的方式分三种:

(1) 在该级分提取前个别加入。I 至 IV 级对应的代号分别为 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 (有机态镉)、 A'_1 (硫化物, 以下同);

(2) 在第一级分提取前个别加入。II 至 IV 级对应的代号为 B_2 、 B_3 、 B_4 和 B'_4 ;

(3) 在第一级分提取前将 I 至 IV 级标准添加物全部加入, 相应代号为 C 、 C' 等。

每次实验, 每种情况平行做三个等分试样。

(四) 逐级提取

连同样本试样在内的所有试样均按下列程序逐级提取。

(1) 级分 I 可交换态 向离心试管中准确称取 2.000g GBW07401 标样, 加入 16ml 级分 I 浸提液, 塞紧, 连续振荡 1h 后离心 0.5h (4000转/min)。倾出或吸出上清液至 100ml 烧杯中 (以后各级同), 浸余物以 16ml 水洗涤, 离心 0.5h , 上清液与前液合并为级分 I 待富集液。

(2) 级分 II 碳酸盐结合态 向 I 级浸余物加入 16ml 级分 II 浸提液, 连续振荡 5h 后离心 0.5h 。上清液倾出, 余物处理同级分 I。所得液为级分 II 待富集液。

(3) 级分 III 铁锰氧化物结合态 向 II 级浸余物加入 40ml 级分 III 浸提液, 于 $96\pm2^\circ\text{C}$ 水浴中保持 6h (间歇搅动), 离心 0.5h 。倾出上清液, 余物以 20ml 水洗涤、离心, 上清液合并为级分 III 待富集液。

(4) 级分 IV 有机质结合态 向 III 级浸余物加入 6ml 0.02mol/L 的 HNO_3 、 10ml H_2O_2 , 于 $85\pm2^\circ\text{C}$ 水浴中搅动提取 2h , 追加 5ml H_2O_2 , 继续浸提 3h 。取出离心管, 冷却后加入 10ml 3.2mol/L 的 NH_4OAc 20% HNO_3 溶液, 振荡 0.5h 后离心 0.5h 。上清液煮沸驱逐 H_2O_2 后为级分 IV 待富集液。

(5) 级分 V 残余晶格态 用少许水把 IV 级浸余物转移到 150ml 锥形瓶中, 于消解器

上蒸发近干。冷后,加王水 10ml, 盖上回流漏斗加热消解,保持微沸,待剧烈反应完成后取下。稍冷,加入 5ml HClO_4 , 继续消解、蒸干。放冷,加少许 H_2O_2 , 蒸干,并重复操作一次。此时残渣为灰白色或略呈淡黄。以 20 ml 1% 盐酸分 5 次浸洗残渣,洗涤液过滤合并为级分 V 待富集液。

各种标准添加物均按设计方式在适当的时候准确加入。为考察方法的可靠性,还对标准样 GBW07408、GBW08303 同时进行了镉的分级提取。

(五) 镉的巯基棉富集

富集装置及条件研究请见笔者前期工作^[3]。

将 100 ml 烧杯中各级分待富集液加水至 50 ml 左右。按表 1 所示体积加入不同量的络合掩蔽液,调节 pH 值使之稳定在 5.5—6.0 后,使溶液通过装好 0.1g 巯基棉的装置富集,然后以 6 ml 洗脱液分三次洗脱富集物至 10ml 容量瓶或比色管内,再以水定容待测。

表 1 富集各级分时掩蔽剂加入量(ml)

级 分	抗坏血酸	砷基水杨酸
I	0.45	0.25
II	0.45	0.25
III	3.00	1.70
IV	0.45	0.25
V	5.00	1.70

(六) 原子吸收测定

经正交设计选定的测量条件为:

波长 228.8nm 通带 0.4nm

灯电流 2.5mA 观测高度 6mm

乙炔 1.1L/min 空气 6.5L/min

用校正曲线法测量。标准镉浓度在 0.02—1.00 $\mu\text{g/ml}$ 区间线性良好, $r > 0.990$ 。

二、结果与讨论

(一) 标准土样镉的逐级提取

表 2 列举了对 GBW07401、GBW07408、GBW08303 中镉的分级测定值。标准值取自文献[4]。

由表 2 可见,各标样五个级分镉含量之总和与标准值的误差 $\leq 10\%$, 吻合良好。在本工作中作为样本的 GBW 07401 的各级分测定值是 25 份等分试样测定值按 Grubbs 检验剔除离群值后的平均值,总和虽比标准值高 7.7%,仍以此数据作为各级分镉含量的基础数据。

(二) 各级分加标回收率

按设计方案向样本等分试样中添加各种形态镉的标准添加物后,逐级提取测定的结果列于表 3。

由 A 系列数据可见,在某级分提取前添加相应的标准物虽有时导致下一级分稍有增加,但总的说除级分 IV 不太满意外均能较好回收。这说明 Tessier 程序各级分浸提液对本级分假定物确有较强的浸提能力。

由 B 系列数据可见,在级分 I 提取前,个别加入的那些组成与相应级分对应的镉标准添加物,除硫化物外在到达该级分前就受到了作用,出现了向前跨级的现象,级分回收率约下降 20—30%。这种情况很可能与外源镉的物理化学状态与土壤中相应级分镉的实际物理化学状态不尽相同有关,但也不能排除浸提剂选择性仍不够专一,在一定程度上作

表 2 三个标准土样中镉的逐级提取结果

标样代号	测 得 镉 含 量 ($\mu\text{g/g}$)						总镉标准值 ($\mu\text{g/g}$)
	I	II	III	IV	V	和	
GBW07401	2.08	1.15	0.74	0.45	0.21	4.63	4.3
GBW07408	0.022	0.025	0.028	0.019	0.023	0.117	0.13
GBW08303	0.27	0.62	0.11	0.06	0.05	1.11	1.20

表 3 2 g GBW07401 标样添加不同形态的镉标准添加物后
各级分镉的测定值 ($\mu\text{g/g}$) 及加标回收率 $p(\%)$

试样代号	级分测定值、回收率及总回收率						
	I P_1	II P_2	III P_3	IV P_4	V P_5	和量	P_t
纯标样	2.08	1.15	0.74	0.45	0.21	4.63	
A ₁	2.56 96	1.24	0.75	0.40	0.19	5.14	102
A ₂	2.04	1.59 88	0.99	0.38	0.15	5.15	104
A ₃	2.11	1.09	1.21 94	0.46	0.16	5.03	80
A ₄	2.05	1.13	0.81	0.86 82	0.26	5.11	96
A ₄ '	2.05	1.07	0.85	0.87 84	0.20	5.04	84
B ₂	2.30	1.48 66	0.72	0.40	0.19	5.09	92
B ₃	2.13	1.28	1.10 72	0.42	0.20	5.13	100
B ₄	2.05	1.19	0.87	0.75 60	0.24	5.10	94
B ₄ '	<0.01	<0.01	0.10	4.60 830	0.49	5.19	112
B ₄ ''	<0.01	0.12	2.05	2.75 460	0.23	5.15	104
B ₄ '''	2.11	1.45	0.82	0.59 28	0.19	5.16	106
C	2.75 134	1.75 120	0.95 42	0.83 76	0.23	6.51	96
C'	<0.01 —	<0.01 —	0.23 —	5.69 1048	0.72	6.64	122
C''	<0.01 —	0.14 —	2.53 358	3.53 616	0.21	6.41	89
C'''	2.59 102	2.56 282	0.49 —	0.57 24	0.18	6.39	88

用于相邻级分这一因素。

添加硫化物的级分 IV 给出三行数据。B₄、B₄' 都是添加了新制备的 CdS + ZnS 共沉淀 (B₄' 经重新洗涤净化), 情况却与 B₂、B₃、B₄ 迥然不同, 不仅没向前跨, 反而把原试样中可交换态甚至碳酸盐态镉几乎全部转化成了活性更低的 III、IV 级分。这种情况可能是由于新制备的硫化物为无定形物, 表面活性较高所致。这或许对镉污染农田的治理有些启发。B₄''' 是添加以层析 Al₂O₃ 在玛瑙研钵中三次稀释研磨的分析纯 CdS 测得的数据, 这一结果与 B₂、B₃、B₄ 相似, 并与笔者以前添加以基准 CaCO₃ 为稀释剂的 CdS 得到的结果也相近^[5]。由此看来, 目前这两种镉的标准硫化物添加物均不理想。至于有机态镉的标准添加物笔者也曾用过多级固体稀释法添加硬脂酸镉^[4], 用制备共沉淀法添加草酸镉均未获满意结果, 前者不易与稀释载体研匀, 后者前跨极严重, 级分回收率 <30%, 都不如本文采用的喹那啶酸共沉淀好。这种有机态镉标准添加物与土壤中的有机质结合

态镉不可能完全一致, 但有探索改善的余地。

C 系列的数据与 B 系列相仿。添加有机态镉的 C 行, 级分 II、III、IV 的标准添加物均明显前跨, 回收率前高后低; 添加硫化物态镉的 C'、C''、C''' 与 B'、B''、B''' 各级分镉的分布趋势大体一致。

纵观各种添加方式的加标回收率, 绝大多数在 90—110% 之间, 平均回收率 97.27%, 这个结果可以满足。

Tessier 在后续工作中专门研究过铁锰氧化物胶膜厚度对 CdO、Cd(OH)₂ 态镉测定值的影响^[6], 指出在未对铁锰氧化物进行标准化处理的情况下重金属的提取量与胶膜颗粒物粒径大小有关, 即与胶膜厚度有关。而这显然与土壤的种类、发育进程和人类活动有关。同时, 级分 IV 的提取量亦与微粒的粒径和有机物种类有关。

三、结 论

(一) 经用标样 GBW07401 为样本定量

(下转第 36 页)

表 2 回收率试验

样品	样品中 硫含量 (μg)	加入硫量 (μg)	应得量 (μg)	实测量 (μg)	回收率 (%)
湖南大学 工厂水样	1.33	1.21	2.54	2.55	100.8
		2.42	3.75	3.70	98.0
		4.84	6.17	6.12	99.0
	2.66	1.21	3.87	3.85	98.3
		2.42	5.08	5.06	99.2
		4.84	7.50	7.41	98.1
师大工厂 水样	3.67	1.21	4.88	4.85	97.5
		2.42	6.09	6.09	100.0
		4.84	8.51	8.49	99.6
	7.34	1.21	8.55	8.52	97.5
		2.42	9.76	9.72	98.3
		4.84	12.18	12.20	100.4
造纸厂 水样	3.74	1.21	4.95	4.94	99.2
		2.42	6.16	6.11	97.6
		4.84	8.58	8.49	98.1
	7.48	1.21	8.69	8.67	98.3
		2.42	9.90	9.85	98.0
		4.84	12.32	12.24	98.4*
制革厂 水样	6.23	1.21	7.44	7.46	101.7
		4.84	11.07	10.98	98.1
		9.68	15.91	15.77	98.6
	12.46	1.21	13.67	13.64	97.5
		4.84	17.30	17.21	98.1
		9.68	22.14	22.08	99.4

(四) 回收率试验

将定量 S^{2-} 离子标准溶液分别加入到废水试液中,按实验方法测定回收率,结果见表 2。

三、小 结

本文采用多组电极串联形式,提高了离子选择性电极法的精密度和准确度。文中在理论上对此作了简要的阐述,并对电极组合形式进行了比较研究,从对废水中 S^{2-} 离子含量测定的实验中看出,此法简便、快速,结果准确,是提高离子选择电极法准确度的有效途径。

参 考 文 献

- [1] 邹景瑶等,化学传感器,7(3),61(1987).
- [2] 董英惠等,化工环保,7(3),159(1987).
- [3] 冯建军,离子选择电极通讯,4(2),101(1984).
- [4] 朱明华,仪器分析,第 133 页,高等教育出版社,北京,1983 年.
- [5] 中国医学科学院卫生研究所编,水质分析法,第 106 页,人民卫生出版社,北京,1974 年.

(收稿日期:1990 年 12 月 15 日)

(上接第 28 页)

添加不同化学形态的外源镉进行逐级回收研究,证实 Tessier 提出的颗粒态沉积物中痕量重金属逐级提取程序用于土壤中镉的化学分级基本可行。

(二) 跨级现象暗示,推荐的级分浸提剂可能对某些土壤而言,对相邻级分有一定程度的作用。不过,由于不同土壤、污泥、颗粒物的异质性,用 Tessier 程序或其它程序得到的某元素化学形态分布通常只有相对的意义。

(三) 添加 μg 级的固体状态的不同化学形态的外源镉是困难的,准确计量较难,模

拟土壤中各种天然地球化学相更难。本文采用共沉淀标准添加物获得初步成功,为解决这一难题迈出了一大步。

参 考 文 献

- [1] Tessier, A. et al., *Anal. Chem.*, 51 (7), 844 (1979).
- [2] 俞穆青等,环境科学学报,1(2),180(1981).
- [3] 陈学诚等,农业环境保护,7(4),33(1988).
- [4] 国家计量局,中华人民共和国标准物质目录(1988).
- [5] 陈学诚等,河北化工学院学报(1),76(1988).
- [6] Tessier, A. et al., *J. Geochem. Explor.*, 16, 77(1982).

(收稿日期:1991 年 2 月 23 日)

Mining and Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 20—24

The effects of Ca^{2+} and Al^{3+} ions on flocculating process of kaolin using polyacrylamide as flocculant was studied. It is found that Ca^{2+} and Al^{3+} ions depress the flocculation of kaolin. The higher the pH value, the greater the effect of Ca^{2+} ion will be and the lower the pH value, the greater the effect of Al^{3+} ion will be. Mechanism of the effects was investigated and discussed through molecular orbit (MO) theory, solution chemistry calculation and electronic probe examination. It is revealed that bonding interaction of Ca^{2+} , Al^{3+} and their positively charged hydrolyzed ions with polyacrylamide causes the crooking of molecular chains of the later, resulting in a low efficiency of flocculation of kaolin under acidic and neutral conditions; while the deposition of hydroxides of Ca^{2+} , Al^{3+} ions on the surface of kaolin hinders or depress the hydrogen bond interaction between polyacrylamide and kaolin at pH values higher than 9.

Key Words: calcium ion; aluminium ion; kaolin; polyacrylamide; flocculation.

Reliability of Tessier's Fractional Extraction Procedure for Cadmium Species in Soil.

Chen Xuecheng (Department of Environmental Engineering Hebei Institute of Light and Chemical Engineering, 050018, Shijiazhuang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 25—28

By quantitatively adding various chemical species of cadmium to soil sample GBW07401 (National Certified Reference Material of P. R. C.), the reliability of Tessier's sequential extraction procedure for the speciation analysis of trace metals was studied. It turns out that various fraction of cadmium in these samples could be extracted out with fairly good accuracy and precision. In spite of the fact that the transference from one fraction to another had taken place, the average recovery of added cadmium was determined to be 97.27%.

Key Words: sequential extraction; speciation analysis; cadmium in soil.

Effects of Cadmium on Seed Germination, Seedling Growth and Oxidase Isozymes in Crops. Liu Hailiang, Cui Shimin (Dept. of Geography, Tianjin Normal University, Tianjin), Li Qing, Liu Xin, Peng Yongkang (Dept. of Biology, Tianjin Normal University, Tianjin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 29—31

This paper discusses the influence of Cadmium on seed germination, seedlings growth and oxidase isozymes of four crops which have been exposed to Cd solution of various concentrations. Obvious inhibitory effects were identified in seedling growth of *Zea mays* and *Cucurbita pepo*. Peroxidase (POD) isozyme bands in roots of treated *Zea mays* and *Cucurbita pepo* are less than those in control crops. Apparent correlation between inhibitive effects and changes of POD isozyme was observed. The changes could be taken as index for the resistance of the crops to Cd damage. The cytochrome oxidase (COD) isozyme changes may also relate to the harmful effects of Cd in *Raphanus sativus* (Shawo) and *Cucurbita pepo*.

Key Words: Cadminm, peroxidase, cytochrome oxidase isozyme, seedling growth

Toxicity Evaluation of Cyanogen Wastes and Antimony Smelting Alkali Wastes by *Daphnia Magna* Straus. Gao Shirong, Xiu Ruiqin (Institute of Environmental Health and Engineering, Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 32—33

The toxicity test on solid wastes of cyanogen and antimony smelting alkali wastes with *Daphnia magna* as test organism is introduced in this paper. The results show that the solid wastes of cyanogen and antimony smelting alkali wastes were toxic to the test organism. For cyanogen wastes, the EC50 values (median effective concentration) at exposure time of 24 hr, 48 hr and 96 hr were determined to be 7.5%, 0.24% and 0.167%, respectively. While for antimony smelting alkali wastes, the EC50 value at exposure time of 96 hr was found to be 89%. The LC50 for cyanogen wastes at 48 hr and 96 hr were calculated to be 0.43% and 0.19%, respectively. The results show that the cyanogen wastes and antimony smelting alkali wastes were highly toxic to aquatic organisms. It should be indicated that *Daphnia magna* bioassay is a rapid and sensitive method in environmental toxicological studies.

Key Words: cyanogen wastes; antimony smelting alkali wastes; *Daphnia magna straus*.

Investigation of Ion Selective-Electrodes by Series Combination—Determination of Sulfide Ion in Wastewater with Silver Sulfide Electrode. Cheng Zhaopeng, Zhang Zhengqi, Cao Zhixiang, Chen Shengzong, Wu Laoxi (Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 34—36