

## محور مقاله: شیمی خاک

## بررسی تأثیر آهک بر بازیابی فلزات سنگین خاک در محیط تیزآب سلطانی (روش ISO 11466)

کریم شهبازی<sup>۱\*</sup>، مهدی بهشتی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> دانشیار موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران (نویسنده مسئول)<sup>۲</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک پردیس کشاورزی دانشگاه تهران، کرج، ایران

## چکیده

تخمین دقیق غلظت فلزات سنگین در خاک‌های مختلف جهت تعیین درجه آلودگی خاک بسیار مهم می‌باشد. روش تیزآب سلطانی به عنوان یک روش روتین برای استخراج و اندازه‌گیری فلزات سنگین می‌باشد که در خاک‌های آهکی کارایی استخراج آن مورد تردید می‌باشد. هدف این مطالعه تعیین قابلیت استخراج فلزات سنگین (آرسنیک، کادمیوم، کبالت، کروم، مس، منگنز، نیکل، سرب، وانادیوم و روی) در ماده مرجع گواهی شده و در مقادیر مختلف آهک هضم شده به روش ISO 11466 به منظور بررسی تأثیر آهک بر بازیابی فلزات سنگین می‌باشد. نتایج نشان داد که درصد آهک تأثیری بر بازیابی عناصر در مقادیر مختلف آهک ندارد. در عنصر مس مقدار آهک باعث بیش برآورد شد ولی این مقدار بیش برآورد در محدوده خطای استاندارد ماده مرجع بود. با این حال، در عنصر منگنز در مقادیر بیش از ۱۰ درصد، آهک باعث کاهش درصد بازیابی شده است. و در عناصر آرسنیک، کادمیوم، کبالت، نیکل، سرب، وانادیوم و روی آهک تأثیری بر بازیابی نداشت. در نظر گرفتن همه عوامل مانند کارایی استخراج، حجم اسید مصرفی، تجهیزات مورد نیاز و سهولت انجام عمل هضم، روش تیزآب سلطانی (ISO 11466) به عنوان روش مناسب برای مطالعات زیست محیطی در خاک‌های آهکی توصیه می‌شود.

کلمات کلیدی: خاک‌های آهکی، هضم اسیدی، ISO 11466، مطالعات زیست محیطی

## مقدمه

فلزات سنگین به عنوان منبع اصلی آلودگی محیط زیست در نظر گرفته می‌شوند، به این دلیل که آنها تأثیر مهمی بر کیفیت محیط زیست دارند (Sastre و همکاران ۲۰۰۲). منبع اصلی آلودگی فلزات سنگین در محیط زیست متأثر از فعالیت‌های انسانی که شامل مصرف سوخت-های فسیلی، معدن کاری، تخلیه فاضلاب کارخانه‌های صنعتی در محیط و دفع زباله‌ها می‌باشد (Friberg و همکاران ۱۹۷۹). سطوح بالای فلزات سنگین در رسوبات و خاک ممکن است وارد محیط‌های آبی، آب‌های زیرزمینی و گیاهان شود و از این چرخه به بدن انسان و حیوانات وارد شوند. بنابراین، استفاده از روش‌های ساده و دقیق برای بررسی فلزات سنگین در مطالعات زیست محیطی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. در حال حاضر، تخمین دقیق از غلظت فلزات سنگین در خاک و اکوسیستم‌های مختلف یک چالش بزرگ می‌باشد. تعیین دقیق غلظت کل فلزات سنگین در خاکها، به نحوی می‌تواند تعیین کننده درجه آلودگی محیط خاک باشد، لذا اندازه‌گیری دقیق پتانسیل سمیت فلزات سنگین و سمی در خاک برای اصلاح آلودگی‌ها و نظارت بر استفاده از مواد غیرخطرناک بسیار مهم می‌باشد (Chen و همکاران ۱۹۹۸). روش‌های هضم متنوعی برای این منظور استفاده می‌شود که شامل استفاده از اسیدهای غلیظی مثل هیدروفلوئوریک اسید (HF)، هیدروکلرید اسید (HCl)، نیتریک اسید (HNO<sub>3</sub>)، پرکلریک اسید (HClO<sub>4</sub>) و سولفوریک اسید (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) می‌باشد. از دستگاه‌های مختلفی برای هضم استفاده می‌شود مثل بشرهای در بازی که بر روی هات پلیت قرار داده می‌شوند، تیوب‌های هضم داخل بلوک‌های هضم و وسل‌های هضم که در داخل آون‌های میکروویوی قرار دارند (Hseu و همکاران ۲۰۰۲). روش‌های هضم، شامل روش هضم سنتی و هضم اسیدی با کمک میکروویو، به طور گسترده برای آماده سازی نمونه‌ها برای آنالیز طیف سنجی استفاده می‌شوند. روش‌های سنتی از وسل‌های باز، که در آن خاک بعد از حرارت در حضور مخلوطی از اسیدها عصاره‌گیری می‌شود، استفاده می‌کند. روش‌های سنتی دارای مزایای زیادی مانند هزینه نسبتاً کم وسایل و دستگاه‌ها، و کاهش نیاز به تیمار پیشرفته نمونه‌ها می‌باشند (Sastre و همکاران ۲۰۰۲). در طول ۳۰ سال گذشته ابزار و تکنیک‌های تجزیه‌ای برای تعیین غلظت فلزات سنگین در اکوسیستم ما، اتمسفر، آب، خاک‌ها و رسوبات توسعه یافته‌اند (Sandroni و همکاران ۲۰۰۳). روش‌های طیف سنجی با حساسیت بالا مانند طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) و طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS)، اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) و اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) به طور گسترده برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های زیست محیطی استفاده می‌شود (Sastre و همکاران ۲۰۰۲). با این حال، این تکنیک‌ها دارای اشکال بزرگی می‌باشند زیرا نیاز می‌باشد که نمونه جامد به فرم محلول درآید.

\* ایمیل نویسنده مسئول: kshahbazi@swri.ir

بسته به واکنش‌گرهای مورد استفاده، مقداری از نمونه می‌تواند بعد از عمل هضم باقی بماند که نشان می‌دهد هضم کامل نبوده و غلظت‌ها صرفاً شبه کل می‌باشند (Sastre و همکاران ۲۰۰۲). روش تیزآب سلطانی<sup>۱</sup> یا ISO 11466 برای استخراج مقادیر قابل بازیابی فلزات سنگین در خاک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و تخمینی از حد بیشینه قابلیت دسترسی این فلزات برای گیاه فراهم می‌کند. باقیمانده فلزات که با تیزآب سلطانی آزاد نمی‌شوند، بخشی است که به بخش سیلیس کانی‌ها پیوند شده است و تصور می‌شود که برای تخمین تحرک و رفتار آن عنصر مهم نباشد (Niskavaara و همکاران ۱۹۹۷). روش تیزآب سلطانی مرسوم یا سنتی شامل هضم نمونه‌های خاک بر روی اجاق و با استفاده از مخلوط اسیدها با نسبت ۳:۱ اسید نیتریک و اسید کلریدریک است (ávan den Akker and Delft, 1991). اسید نیتریک با اسید کلریدریک غلیظ واکنش داده و تولید Aqua regia می‌نماید:  $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \gggg 2\text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$ . در بسیاری از کشورها از این روش برای تنظیم تخمین اثر اصلاح‌کننده‌های خاک مثل لجن فاضلاب بر روی محیط زیست استفاده می‌شود (Krause و همکاران ۱۹۹۵؛ Marr و همکاران ۱۹۹۵). Matthews- Amune و Kakulu (2012) گزارش کردند که استفاده از تیزآب سلطانی قدرت بالایی در استخراج فلزات سنگین از خاک دارد (Matthews- Amune and Kakulu, 2012). با این وجود، در مواد غنی از کربنات‌ها مقدار قابل توجهی از HCl صرف خنثی شدن آهک می‌گردد. تحت چنین شرایطی تشکیل محیط Aqua regia مورد شک و تردید است (ISO 11466, 1995). مطالعات نشان می‌دهد که اختلاف در مورد روش هضم و بازده نامناسب در خاک‌های آهکی وجود دارد (Marin و همکاران ۲۰۰۸). هدف اصلی این مطالعه بررسی تأثیر مقادیر مختلف آهک بر بازیابی فلزات سنگین در محیط تیزآب سلطانی با استفاده از ماده مرجع گواهی شده<sup>۲</sup> (METRANAL<sup>TM</sup> 34) می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

به منظور بررسی تأثیر آهک بر تشکیل محیط تیزآب سلطانی و عدم بازیابی کامل عناصر در حضور آهک، مقادیر معینی آهک (مرک) به ماده مرجع METRANAL<sup>TM</sup> 34 اضافه گردید به طوری که غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد آهک بدست آید. سپس میزان فلزات سنگین توسط روش ISO 11466.3 اندازه‌گیری و درصد بازیابی عناصر محاسبه گردید. برای هضم خاک به روش تیزآب سلطانی بدین صورت عمل شد که ۳ گرم نمونه خاک به دقت توزین و به لوله‌های هضم منتقل شد. ابتدا، مرحله پیش تیمار نمونه در دمای اتاق برای ۱۶ ساعت با ۲۸ میلی-لیتر مخلوط (۳:۱) از HCl ۱۲ مولار و HNO<sub>3</sub> ۱۷ مولار انجام شد تا اکسیداسیون مواد آلی خاک به طور آهسته صورت گیرد. سپس، مخلوط را به سیستم رفلکس متصل نموده و حرارات را بالا برده و تا جریان رفلکس برقرار گردد و به مدت ۲ ساعت عمل رفلکس ادامه یافت. مخلوط بدست آمده را بعد از سرد شدن تا دمای اتاق به بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری توسط کاغذ صافی بدون خاکستر<sup>۳</sup> واتمن ۴۱- فیلتر نموده و با اسید نیتریک ۰/۵ مولار به حجم رسانده و برای آنالیز دستگاهی در دمای ۴ °C نگهداری شد (ISO 11466, 1995). غلظت Ni, Cu, Cr, Co, As, Mn, V, Pb, و Zn در محلول‌های نهایی هضم شده با دستگاه ICP Perkin Elmer Optima 2100 DV (USA) و غلظت Cd با دستگاه GFAAS Perkin Elmer 900Z (USA) اندازه‌گیری گردید. درصد بازیابی فلزات سنگین از معادله زیر محاسبه گردید.

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{\text{مقدار اندازه‌گیری شده (mg/kg)}}{\text{مقدار واقعی (mg/kg)}} \times 100$$

برای محاسبه میانگین و انحراف معیار از نرم افزار SAS 9.2 (SAS Institute, 1982) و برای رسم نمودارها از نرم افزار Sigma Plot 14 استفاده شد.

### نتایج و بحث

جدول ۱ مقادیر غلظت در ماده مرجع را نشان می‌دهد. این مقادیر تأیید شده در ماده مرجع هضم شده به روش تیزآب سلطانی می‌باشد. شکل ۱ تأثیر درصدهای مختلف آهک بر بازیابی فلزات سنگین در ماده مرجع METRANAL<sup>TM</sup> 34 را نشان می‌دهد. آهک با مصرف و خنثی کردن مقداری از HCl در تشکیل محیط تیزآب سلطانی مشکل ایجاد می‌کند و منجر به کاهش بازیابی عناصر می‌شود (ISO 11466, 1995). همانطور که مشخص می‌باشد مقدار آهک تأثیری بر بازیابی اکثر عناصر نداشته است. در عنصر کروم مقداری باعث کاهش درصد بازیابی شده است که در محدود خطای استاندارد می‌باشد و احتمالاً این تفاوت مربوط به خطای دستگاهی بوده است. در عنصر مس مقدار آهک باعث بیش برآورد

<sup>۱</sup> Aqua regia

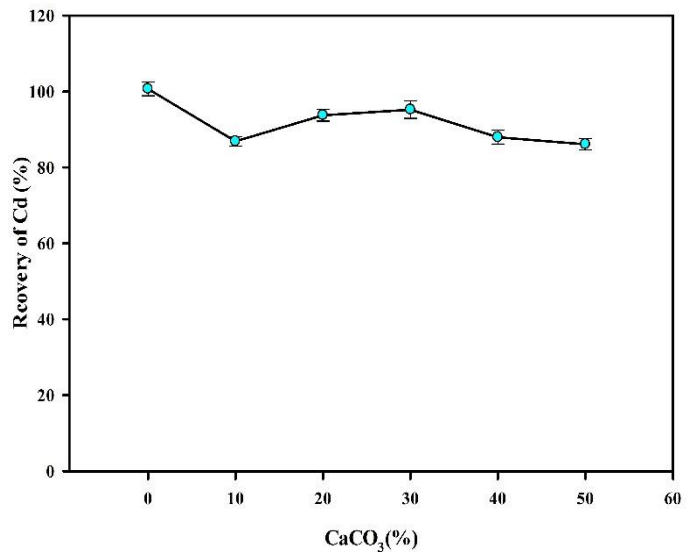
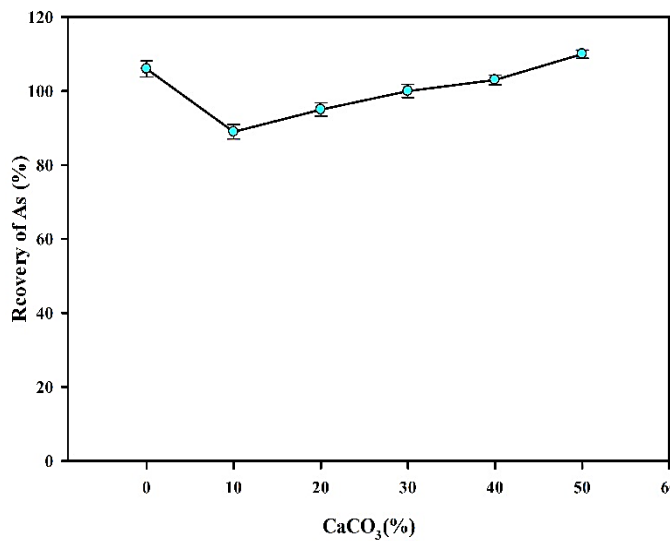
<sup>۲</sup> Certified Reference Materials

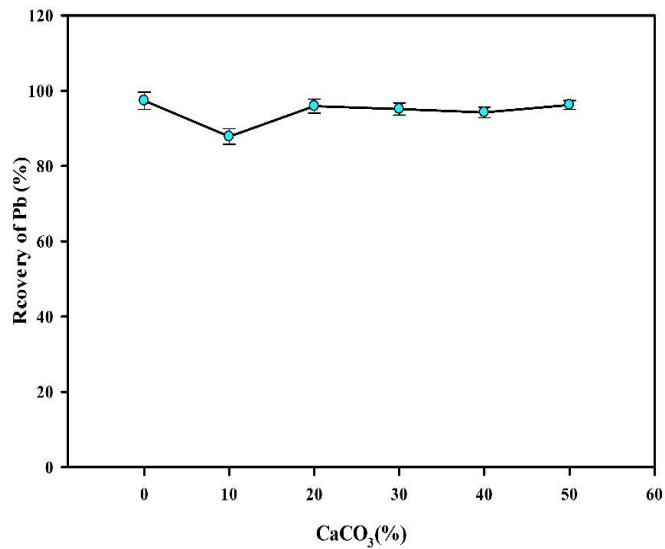
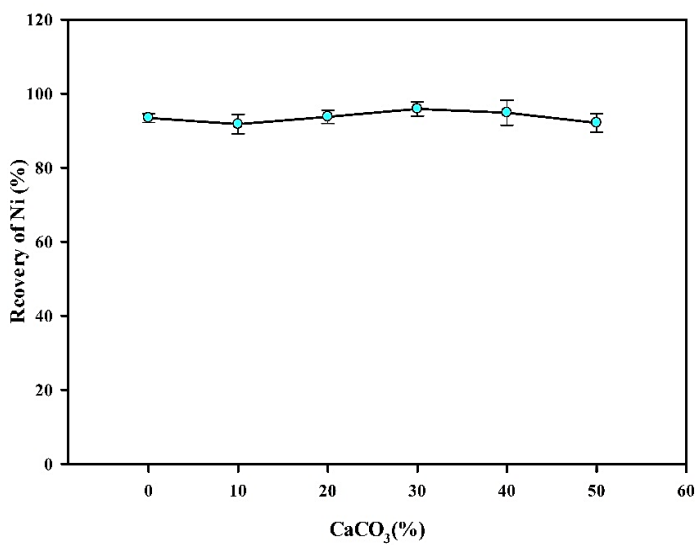
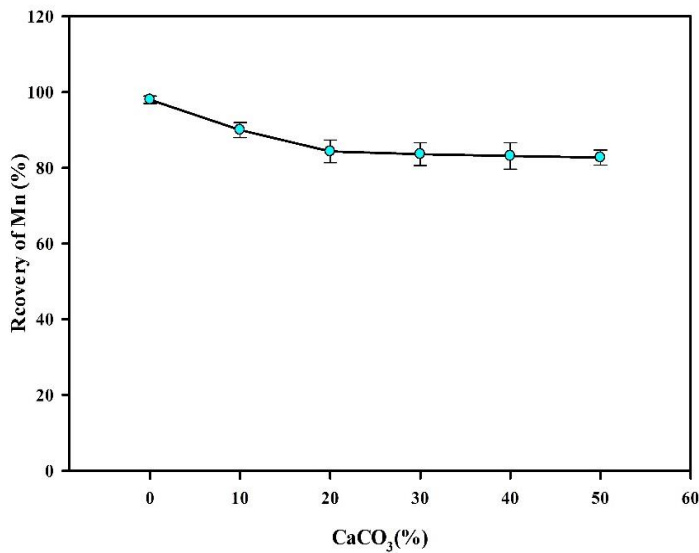
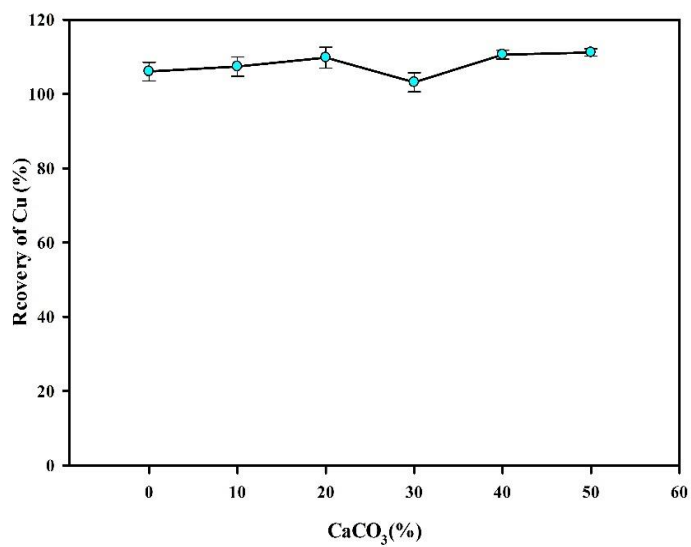
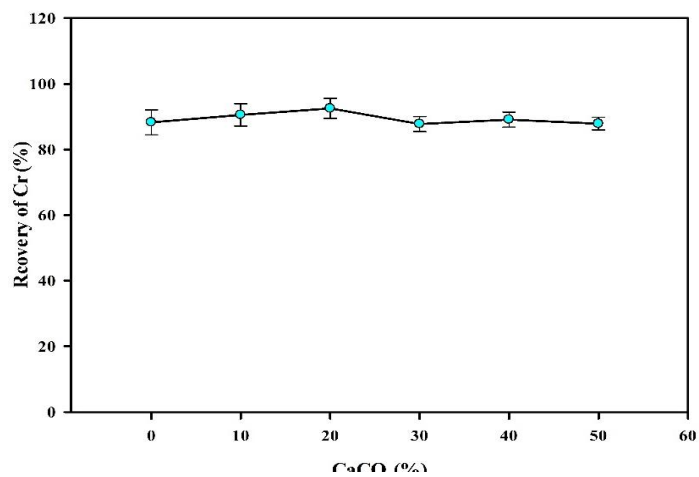
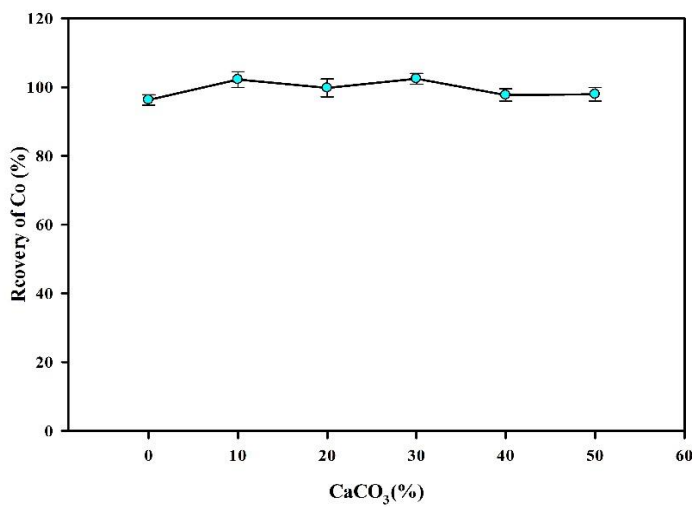
<sup>۳</sup> Ash-less

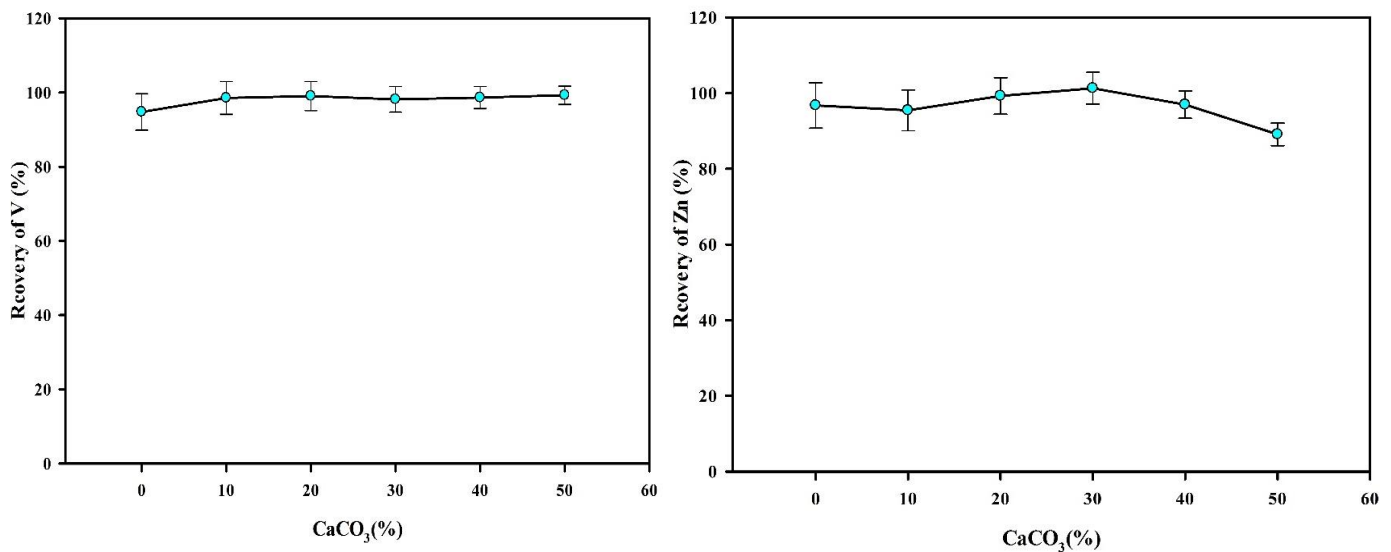
شده است ولی این مقدار بیش برآورد در محدوده خطای استاندارد ماده مرجع نبود. با این حال، در عنصر منگنز در مقادیر بیش از ۱۰ درصد باعث کاهش درصد بازیابی شده است. و در عناصر آرسنیک، کادمیوم، کبالت، نیکل، سرب، وانادیوم و روی تأثیری بر بازیابی نداشته است. درصد بازیابی عناصر مس، نیکل و سرب در ماده مرجع IAEA-405 به ترتیب ۱۱۰، ۱۰۵ و ۱۱۴ درصد با اسپیک استاندارد به ماده مرجع به دست آمد (Peña-Icart و همکاران ۲۰۱۱). درصد بازیابی در ماده مرجع CRM 141R به روش ISO 11466 برای عناصر کادمیوم، کبالت، کروم، مس، منگنز، سرب و روی به ترتیب ۹۸، ۹۸، ۸۴، ۹۴، ۸۹، ۸۲ و ۱۰۱ درصد گزارش شد (Marin و همکاران ۲۰۰۸). درصد بازیابی عناصر در ماده مرجع LGC6187 به روش ISO 11466 برای عناصر کروم، نیکل، مس، روی و آرسنیک به ترتیب ۱۱۰، ۱۰۴، ۱۰۳، ۸۹ و ۱۰۵ درصد گزارش شد (Gaudino و همکاران ۲۰۰۷). درصد بازیابی عناصر به روش ISO 11466 برای ماده مرجع CRM 142 برای عناصر کادمیوم، مس، نیکل، سرب و روی به ترتیب ۹۶، ۱۰۳، ۹۵، ۸۴ و ۹۶ درصد و برای ماده مرجع CRM 143 به ترتیب ۹۸، ۱۰۱، ۹۸، ۹۶ و ۱۰۲ درصد گزارش گردید (Melaku و همکاران ۲۰۰۵).

جدول ۱. غلظت گواهی شده ماده مرجع METRANAL<sup>TM</sup> 34 (میانگین  $\pm$  انحراف میعار)

روی	وانادیوم	سرب	نیکل	منگنز	مس	کروم	کبالت	کادمیم	آرسنیک
۱۹۸ $\pm$ ۶	۹۵/۱ $\pm$ ۴/۹	۸۳/۱ $\pm$ ۲/۳	۳۰/۴ $\pm$ ۱/۲	۷۴/۱ $\pm$ ۳/۶	۱۶۷ $\pm$ ۱	۴۶/۳ $\pm$ ۳/۸	۱۷/۵ $\pm$ ۰/۹	۱/۴۴ $\pm$ ۰/۷/۰	۴۲/۴ $\pm$ ۲/۲







شکل ۱- درصد بازیابی فلزات سنگین (Zn, V, Pb, Ni, Mn, Cu, Cr, Co, Cd, As) در CRM METRANAL™ 34 در مقادیر مختلف آهک

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که آهک تأثیر چندانی بر بازیابی فلزات سنگین هضم شده به روش تیزآب سلطانی (ISO 11466) ندارد. با در نظر گرفتن همه عوامل مانند درصد بازیابی فلزات، حجم اسید مصرفی و تجهیزات مورد نیاز در صورتی که هضم کل عناصر مورد نیاز نباشد این روش به عنوان روشی قابل کاربرد در خاک‌های آهکی معرفی می‌شود. روش تیزآب سلطانی روشی مناسب برای آنالیزهای روتین می‌باشد که به ابزار و وسایل گران قیمت مانند لوله‌های پلاتینی، لوله‌های هضم PTFE یا بمب‌های هضم و ابزار و امکانات ویژه در مقایسه با دیگر روش‌های هضم نیاز ندارد. با توجه به مزایای روش تیزآب سلطانی مانند سهولت و ملاحظات ایمنی که در آن از اسیدهای خطرناک مانند هیدروفلوئوریک اسید و پرکلریک اسید استفاده نمی‌شود، روشی مناسب و قابل کاربرد برای مطالعات زیست محیطی که در آن‌ها به هضم کل فلزات سنگین ضروری نمی‌باشد، در خاک‌های آهکی می‌باشد.

### منابع

- ávan den Akker, A.H., Delft, W., 1991. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst* 116, 347-351.
- Chen, M., Ma, L.Q., 1998. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. *Journal of Environmental Quality* 27, 1294-1300.
- Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi, S., de Zorzi, P., Jaćimović, R., Jeran, Z., Pati, A., Sansone, U., 2007. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accreditation and quality assurance* 12, 84-93.
- Hseu, Z.-Y., Chen, Z.-S., Tsai, C.-C., Tsui, C.-C., Cheng, S.-F., Liu, C.-L., Lin, H.-T., 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 141, 189-205.
- ISO, D., 1995. Soil quality—extraction of trace elements soluble in aqua regia. International standard. Zagreb Croatia Croatian Standards Institute.
- Friberg, L., Nordberg, G., Vouk, V., 1979. Handbook on the toxicology of Metals Elsevier. North Holland Biomedical Press.
- Krause, P., Erbslöh, B., Niedergesäß, R., Pepelnik, R., Prange, A., 1995. Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe. *Fresenius' journal of analytical chemistry* 353, 3-11.
- Marin, B., Chopin, E., Jupinet, B., Gauthier, D., 2008. Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. *Talanta* 77, 282-288.



- Marr, I.L., Kluge, P., Main, L., Margerin, V., Lescop, C., 1995. Digests or extracts?—Some interesting but conflicting results for three widely differing polluted sediment samples. *Microchimica Acta* 119, 219-232.
- Matthews-Amune, O.C., Kakulu, S., 2012. Comparison of digestion methods for the determination of metal levels in soils in Itakpe, Kogi State, Nigeria. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology* 13, 42.
- Melaku, S., Dams, R., Moens, L., 2005. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta* 543, 117-123.
- Niskavaara, H., Reimann, C., Chekushin, V., Kashulina, G., 1997. Seasonal variability of total and easily leachable element contents in topsoils (0–5 cm) from eight catchments in the European Arctic (Finland, Norway and Russia). *Environmental pollution* 96,261-274.
- Peña-Icart, M., Tagle, M.E.V., Alonso-Hernández, C., Hernández, J.R., Behar, M., Alfonso, M.S.P., 2011. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Marine environmental research* 72, 60-66.
- Sandroni, V., Smith, C.M., Donovan, A., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta* 60, 715-723.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta* 462, 59-72.



# 16<sup>th</sup> Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



**Topic for submission: Soil Chemistry**

## **The Study effect of lime on heavy metals recovery in Aqua regia media (method ISO 11466)**

Karim Shahbazi<sup>\*1</sup>, Mehdi Beheshti<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associate Prof., Soil and water research institute, Education and extension Organization (AREEO), Tehran, Iran, kshahbazi@swri.ir  
(Corresponding author)

<sup>2</sup> Ph.D. Student, Department of soil science, University of Tehran, Tehran, Iran, m.beheshti@ut.ac.ir

### **Abstract**

The exact estimation of the heavy metals concentration in different soils is very important for determining the degree of soil contamination. Aqua regia method is a routine method for extraction and measurement of heavy metals that is doubtful about its extraction efficiency in calcareous soils. The aim of this study was to determine the ability of extraction of heavy metals (arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, manganese, nickel, lead, vanadium and zinc) in certified reference material and in different amounts of lime that digested using ISO 11466 to evaluate the effect of lime on the recovery of heavy metals. The results showed that lime percent has no effect on the recovery of elements in different amounts. In the copper element, the amount of lime was over estimated, but this value was more than estimated within the standard deviation range of the reference material. However, in manganese in quantities of more than 10%, lime has reduced the recovery rate. And in elements of arsenic, cadmium, cobalt, nickel, lead, vanadium and zinc had no effect on recovery. Considering all factors such as recovery percentage, the amount of acid used, the required equipment and the ease of digestion, the aqua regia method (ISO 11466) is recommended as a suitable method for environmental studies in calcareous soils.

**Keywords:** Calcareous Soils, Acid digestion, ISO 11466, Environmental Study.

---

\* Corresponding author, Email: kshahbazi@swri.ir