

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定农产品地土壤中铅、镉、铬消解方法的改进

刘建军 王玉功* 倪能 余志峰

(国土资源部 兰州矿产资源监督检测中心,兰州 730050)

摘 要 采用赶酸电热板消解农产品地土壤中的重金属,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中的铅、镉、铬。研究了酸体系及酸用量、赶酸电热板的升温程序,确定了最佳消解条件。通过统计 50 个批次土壤样品中加入的质控样,做出质控图,结果表明:各元素测定值均落在中心附近、上下警告线之内,批次内平行样品各元素相对标准偏差均小于 5%。方法克服了传统的电热板消解法的缺点,弥补了高压罐消解法和微波消解法的不足,方法快速、准确,适合于大批量样品的分析。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;土壤;铅;镉;铬

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0010-04

Digestion Method Improvement on the Determination of Lead, Cadmium and Chromium in Agricultural Soil by ICP-MS

LIU Jianjun, WANG Yugong*, NI Neng, YU Zhifeng

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
The Ministry of Land and Resources, Lanzhou, Gansu 730050, China)

Abstract The agricultural soil sample was digested on an electric hot plate, and the digestion solution was used to determine the contents of heavy metals such as lead, cadmium and chromium by ICP-MS. Experimental parameters such as the acid volume and the temperature raising procedure of the electric hot plate were studied, and the optimum digestion conditions were obtained. The quality control samples were added into 50 batched of soil samples, Based on the analytical results, a quality control chart was plotted. The results showed that the measured value of each element was all near the center, which was also within the range of upper limit and lower limit of the warning line. The relative standard deviations were lower than 5%. This method not only overcame the shortcoming of traditional electric heating plate digestion method, but also compensated the shortage of high pressure tank digestion and microwave digestion methods. It was proved to be rapid, accurate and suitable for batch analysis.

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry; soil; lead; cadmium; chromium

收稿日期:2015-10-14 修回日期:2015-12-08

基金项目:甘肃矿产资源勘查与综合利用工程技术研究项目(1306FTGA011)资助

作者简介:刘建军,男,工程师,主要从事岩石矿物分析研究。

* 通信作者:王玉功,男,高级工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: wangyugong586@sohu.com

0 前言

随着经济的发展,土壤中重金属的污染问题日益成为全社会关注的焦点,土壤质量的好坏与人们的生活息息相关,尤其是防止农产品地土壤重金属污染,保护有限的土壤资源已成为亟待解决的问题^[1-2]。近年来电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法检测技术已经相当成熟,其检出限低,精密度高,线性范围宽,干扰少,可多元素同时测定,日益得到人们的青睐。测定土壤中的重金属,样品的消解是关键,传统的电热板消解^[3-6],需较高的温度,费时,各样品受热不均匀,消解程度不一致,结果重现性差。近年来发展起来的高压罐消解法^[7-9]和微波消解法^[10-14],能对样品消解完全,精密度好,但是一次同时消解的样品个数少,不适用于大批量样品分析。

采用赶酸电热板消解,ICP-MS 法同时测定农产品土壤中的铅、镉、铬。实际工作中批次内平行样品及批次间的质控样品各元素测定值均在保证值范围内。该法已用于农产品地土壤中的重金属的分析,效果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Xseries2ICP-MS 质谱仪(美国热电公司);可控温赶酸电热板。

所用 Pb(50.0 μg/mL)、Cd(0.50 μg/mL)、Cr

(0.50 μg/mL)标准溶液均由本检测中心标准室提供,内标液为 Rh(20 ng/mL)。

所用试剂均为优级纯,实验室用水为二次蒸馏水。

1.2 样品的制备

准确称取土壤样品 0.250 0 g,置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加几滴水润湿,加入 10 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸,将聚四氟乙烯坩埚置于赶酸电热板上升温至 160 ℃加热 1 h 后关闭电源,放置过夜后,再次将电热板调至 260 ℃加热至高氯酸烟冒尽。待电热板温度降至 160 ℃后,趁热加入 5 mL 王水(1+1),用少量去离子水冲洗杯壁,微热 5~10 min 至溶液清亮,取下冷却。将溶液转入 25.0 mL 聚乙烯比色管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,澄清。移取清液 1.0 mL 于聚乙烯比色管中,用硝酸(3+97)稀释至 10.0 mL,摇匀,备上机测定。随同实验做 2 份全程空白。

2 结果与讨论

2.1 不同消解方法的特点比较

从表 1 的比较项目可以看出,微波消解法操作性优于赶酸电热板消解法和传统电热板消解法,但是对批量样品不适用,赶酸电热板消解法的可操作性略优于传统电热板消解法,但赶酸电热板消解法的结果重现性好且不需要人值守,所以对于批量样品的消解赶酸电热板消解法最优。

表 1 不同消解方法的比较
Table 1 Comparisons of analytical results of different digestion methods

| 比较项目 Compare the project | 微波消解 Microwave digestion | 传统电热板消解 The traditional electric hot plate digestion | 赶酸电热板消解 Catch acid electric hot plate digestion |
|-----------------------------|-----------------------------|--|---|
| 消解液的总体积 Volume | 10 mL | 24 mL | 22 mL |
| 消解时间 Time | 50 min | 6~8 h | 5~6 h |
| 升温速度 Speed | 快 | 慢 | 较快 |
| 消解最高温度 Temperature | 180 ℃ | 350 ℃ | 260 ℃ |
| 同时消解样品的数量 Quantity | 少 | 多 | 多 |
| 结果重现性 Reproducibility | 好 | 差 | 好 |
| 是否需要值守 Watch over | 否 | 是 | 否 |
| 是否适用批量样品 Batch | 否 | 是 | 是 |

2.2 温度控制程序

参照文献^[15-17]的基础上选用 HNO₃-HF-HClO₄ 三酸体系作为消解液。HNO₃ 能将土壤中大部分重金属溶出,Pb 和 Cr 主要包裹在土壤晶格中,用 HF 可有效地除去土壤中大量的硅,HClO₄ 的强氧化性可破坏土壤晶格和有机质。若电热板温度过

低,耗时,样品消解不完全;温度过高,酸液快速蒸发,同时温度过高,Cr 易挥发,都会使测定结果偏低。根据所用三种酸的特性,经大量实验最终确定消解温度程序为:低温升至 160 ℃保温 1 h 后关闭电源过夜,再升温至 260 ℃高氯酸白烟冒净后降温至 160 ℃王水溶解残渣。

2.3 消解体系酸用量的选择

对有机质含量较高的土壤标准物质 GSS1 进行消解实验,见表 2。由表 2 中消解评价可知,其中能消解完全的体系有 3 种,考虑到不同地域的土壤有机质含量的差别以及酸的用量、消解温度、消解时间对消解程度的影响,实验选择 10 mL HNO_3 , 10 mL HF , 2 mL HClO_4 为本法的消解体系。

表 2 消解体系酸用量的选择

Table 2 Choice of volume of acid digestion system

| 消解体系酸用量/mL Dosage of acid digestion system | | | 消解液颜色 Digestion liquid color | 残渣颜色 Residue color | 消解评价 Dispelling evaluation |
|--|-------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| HNO_3 | HF | HClO_4 | | | |
| 5 | 2 | 0.5 | 黑色浑浊 | 黑色 | 不完全 |
| 5 | 2 | 1 | 灰色浑浊 | 褐色 | 不完全 |
| 10 | 5 | 1 | 灰色清亮 | 灰色 | 不完全 |
| 10 | 10 | 1 | 黄色清亮 | 白色 | 完全 |
| 10 | 10 | 2 | 黄色清亮 | 白色 | 完全 |
| 15 | 15 | 2 | 黄色清亮 | 白色 | 完全 |

2.4 方法精密度和准确度实验

为了验证方法在实际工作中的可行性,对 50 个批次的土壤样品(每个批次为 50 个样品插入 1 个质控样)插入国家标准物质 GSS15 作为质控样作出质控图,由图 1 可以看出:质控样的测定值绝大多数落在中心附近、上下警告线之内,只有极个别数据落在上下警告线之外,控制线之内,说明本法能满足分析质量的要求(GSS15 的标准值 Pb: (38 ± 2) mg/kg; Cd: (0.21 ± 0.02) mg/kg; Cr: (87 ± 4) mg/kg)。

2.5 方法对照

采用赶酸电热板消解法对有机质含量高低不同的土壤样品进行实验,表 3 结果表明,赶酸电热板消解法与微波消解法结果无显著差异。方法准确、可靠。

表 3 赶酸电热板消解法与微波消解法测定结果对照

Table 3 Comparisons of analytical results between electric hot plate digestion method and microwave digestion ($n=5$) / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

| 元素 Chemical element | 样品编号 Number of samples | 微波消解法 Microwave digestion | 赶酸电热板消解 Catch acid electric hot plate digestion | 偏差 Deviation |
|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|--|-----------------|
| Pb | 2014NY38 | 31.7 | 32.8 | -1.1 |
| | 2015NY40 | 56.8 | 57.1 | -0.3 |
| Cd | 2014NY38 | 0.404 | 0.414 | -0.01 |
| | 2015NY40 | 0.253 | 0.258 | +0.005 |
| Cr | 2014NY38 | 89.6 | 87.2 | +2.4 |
| | 2015NY40 | 67.8 | 66.8 | +1.00 |

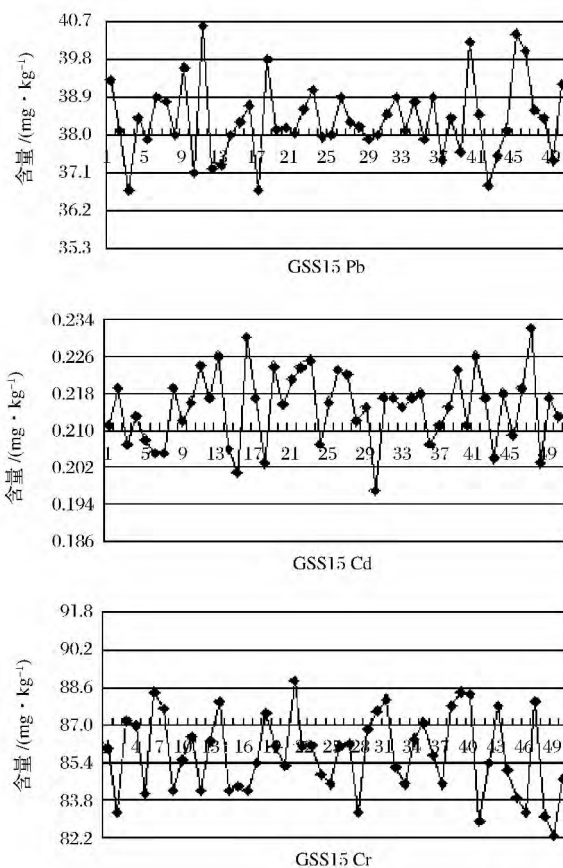


图 1 Pb、Cd、Cr 的质量控制图

Figure 1 Quality control charts of Pb, Cd, Cr.

2.6 质量控制

不同地域土壤样品有机质含量差别较大,对有机质含量较高的样品,应反复加入消解液消解,直至溶液清亮。

对于大批量样品,以 50 个样品为一批,至少插入 1 个国家标准物质作为质控样作出质控图,每批所带质控样的测定值均落在中心附近、上下警告线之内,则表示分析正常,此批样品测定结果可靠,数据可以采用;如果测定值落在上下控制线之外,表示分析失控,测定结果不可信,检查原因,纠正后重新测定;如果测定值落在上下警告线和上下控制线之间,虽分析结果可接受,但有失控倾向,应予以注意。如果测定值落在中心附近、上下警告线之内,但落在中心线一侧,表示有系统误差,当连续 7 次出现在保证值同一侧时,应停止测试,查出原因并予以纠正后再行测定。

3 结语

采用硝酸+氢氟酸+高氯酸三酸体系消解土壤样品,测定土壤中的 Pb、Cd、Cr 含量,具有很好的精

密度和准确度,能满足土壤环境监测分析的要求,且操作简单,赶酸电热板消解法改进了电热板消解法的缺点,弥补了高压罐消解法和微波消解法的不足,且缩短消解时间。因此该方法不仅可以同时消解和测定 3 种重金属元素,且具有操作简便、快速、准确,大大提高了工作效率。

参考文献

- [1] 陈守莉,孙波,王平祖,等. 污染水稻土中重金属的形态分布及其影响因素[J]. 土壤(*Soil*), 2007, 39(3): 375-380.
- [2] 史红星,黄廷林. 黄土地区土壤对石油类污染物吸附特性的实验研究[J]. 环境科学与技术(*Environmental Science & Technology*), 2002, 25(3): 10-12.
- [3] 江治,陈素兰. 电感耦合等离子体质谱法分析土壤及沉积物中的 32 个微量元素[J]. 地质学刊(*Journal of Geology*), 2010, 34(4): 415-418.
- [4] 乐淑葵,段永梅. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2015, 5(3): 16-19.
- [5] 何晓文,许光泉,王伟宁. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中金属元素[J]. 理化检验(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*), 2011, 47(7): 56-58.
- [6] 杨仙娥,张博文. 酸浸法测定土壤中的铅[J]. 内蒙古环境科学(*Inner Mongolia Environmental Science*), 2011(5): 73-73.
- [7] 张蕴光,于水军. 微波增压溶样-石墨炉原子吸收光谱法同时测定植物性样品中微量铅镉[J]. 理化检验(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*), 2003, 39(4): 226-228.
- [8] 褚卓栋,肖亚兵,刘文菊,等. 高压密闭消解土壤砷、汞、铅、镉酸体系比较[J]. 中国环境监测, (*Environmental Monitoring in China*), 2009, 25(5): 57-61.
- [9] 张琪,刘琳娟. 高压密闭消解-原子吸收光度法同时测定土壤中的铜、锌、铅、镉、镍、铬[J]. 化学分析计量(*Chemical Analysis of Measurement*), 2007, 16(5): 48-50.
- [10] 史啸勇,郁建桥. 微波消解原子吸收光度法测定土壤中铜锌铅镉镍铬[J]. 环境监测管理与技术(*Environmental Monitoring Management and Technology*), 2003, 15(1): 32-33.
- [11] 林松. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤样品中八种重金属元素[J]. 福建分析测试(*Fujian Analysis & Testing*), 2008, 17(3): 21-23.
- [12] 徐子优. 固体直接进样石墨炉原子吸收法测定土壤中镉元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2013, 3(3): 8-12.
- [13] 王敏,赵冲厚,张晴,等. 微波消解-原子吸收分光光度法测定土壤中重金属的研究[J]. 安徽农业科学(*Journal Anhui Agricultural Science*), 2013, 41(16): 7128-7129, 7176.
- [14] 高芹,邵劲松,余云飞. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中铅镉铬铜[J]. 农业环境与发展(*Environment and Development in Agriculture*), 2006, 23(3): 99-101.
- [15] 于天霞,张剑平,王玉芝. 用原子吸收法分析污泥、土壤时几种分析方法的比较[J]. 化学工程师(*Chemical Engineer*), 2011, 25(2): 30-32.
- [16] 王京文,徐文,周航,等. 土壤样品中重金属消解方法的探讨[J]. 浙江农业科学(*Zhejiang Agricultural Science*), 2007, 19(2): 223-225.
- [17] 黄哲伟,王宪,邱海源,等. 土壤重金属含量的微波消解法与电热板消解法测定的应用比较[J]. 厦门大学学报(*Journal of Xiamen University*), 2007, 46(增刊): 103-106.