

微波消解- ICP-MS 测定土壤样品中的 重金属离子

王晓晖^{a, b} 张玉玲^a 刘娜^a 王琳^c

^a(吉林大学环境与资源学院 长春市 130026)

^b(内蒙古民族大学化学学院 内蒙古通辽市霍林河大街22号 028000)

^c(大唐吉林发电有限公司 长春市 130026)

摘 要 采用微波消解-ICP-MS 测定土壤样品中铬、铜、镍、锌、镉、铅, 利用国家环境标准样品 ESS-1 验证了方法的准确度, 准确度在 100% 左右, 测定值与标准值吻合, 相对偏差小于 4%, 并比较了两种消化方法对测定结果的影响; 优化了 ICP-MS 工作参数; 用多内标法有效的校正了基体干扰。进行东北老工业基地某厂区土壤测试。方法的检出限 0.0144—1.0218 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 精密度的 0.15%—3.51%, 回收率为 83.2%—108.9%, 为环境土壤样品的分析测试提供了一种可靠、高灵敏分析方法。

关键词 微波消解-ICP-MS, 土壤样品。

中图分类号: O 657. 63

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)06-1183-05

1 前言

随着 ICP-MS 技术的出现, 在分析能力上, 它几乎可以取代传统的无机分析技术如电感耦合等离子体光谱技术(ICP-AES)、石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)等, 而 Agilent 7500 系列具有检出限低和灵敏度高、线性动态范围宽、干扰程度小、分析速度快、可测定的元素种类多、多元素同时测定能力强、需要样品量少等特点, 广泛应用于环境、冶金、石油、生物、医学、半导体、核材料分析等领域^[1-3]。本文通过消解环境土壤标准样品 ESS-1 确定土壤样品前处理方法, 在仪器最佳状态下, 测定东北老工业基地某厂土壤样品中重金属离子, 得到令人满意的效果。

2 实验部分

2.1 主要仪器和主要试剂

2.1.1 仪器

7500a ICP-MS (美国 Agilent 公司)、MDS-2002A 型压力自控密闭微波消解系统 (上海新仪公司)、ECH-1 电子控温加热板 (上海新仪公司)。

2.1.2 试剂

高氯酸 (GR)、氢氟酸 (GR)、硝酸 (GR)、盐酸 (GR), Milli-Q 超纯水 (电阻率为 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), 铬、铜、镍、锌、镉、铅的标准贮备溶液 (10 mg/L), 多元素标准校准溶液及内标元素溶液 (美国 Agilent 公司)。

973 项目 (2004CB418505) 资助; 吉林大学环境与资源学院重点实验室资助

联系人, 电话: (0475) 8173555; E-mail: wxh1009@126.com

作者简介: 王晓晖 (1975—), 女, 内蒙古通辽市人, 讲师, 主要从事金属有机化合物的研究工作。

收稿日期: 2008-06-20; 接受日期: 2008-07-03

2.2 分析方法

2.2.1 标准溶液制备

用 Agilent 微量移液器取一定体积的金属离子标准储备液, 采用称重法用 1% 硝酸溶液进行稀释, 定容至 Agilent 公司生产的 50mL EPT 瓶中, 进行测试。混合标准溶液中铬、铜、镍、锌、铅的浓度为: 0.00, 10.00, 20.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 镉为 0.00, 1.00, 2.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.2.2 仪器的工作参数

7500a 型 ICP-MS (美国 Agilent 公司), 以 Agilent 7, 89, 205 的调谐液对仪器进行最优化选择, 见表 1。

表 1 Agilent 7500a 仪器工作参数

RF 功率(W)	1400	重复测量次数	3
雾化室温度()	2	样品提升速率(mL/m in)	1.0
采样深度(mm)	6.5	模式	全定量
载气流速(L/m in)	1.22	分析室真空(Pa)	2×10^{-4}

在线内标: 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Agilent 公司的 Ge、In、Bi 等多元素混合内标。

2.2.3 样品制备

烘箱加热步骤: 在 150 烘箱中, 放入装有 0.1g 土样, 3mL 硝酸, 1mL 氢氟酸的 PTFE 密封罐中, 铬、铜、镍、锌、铅加标量分别为 20.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 镉为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 在烘箱中加热 2h 后, 从消解罐中取出溶样杯, 慢慢取下密封碗, 并用超纯水将其内壁上的液珠冲至溶样杯中, 将杯体置于通风橱中的 130 电子控温加热板上, 直到杯中液体变为很小的絮状物。倒入 10mL 左右超纯水, 摇匀, 迅速转移到容量瓶中, 冲洗容样杯 3 次, 使杯中所有物质转移到容量瓶中, 最后在电子天平上定容至 50mL。

微波消解步骤: 样品采集后按国家标准进行处理后, 在酸煮洗净的 PTFE 密封罐中加入 0.1g 土样, 微波消解 1: 加入 3mL 硝酸, 1mL 氢氟酸; 微波消解 2: 加入 4mL 硝酸, 1mL 高氯酸, 2mL 氢氟酸。样品加标量为: 铬、铜、镍、锌、铅分别为 20.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 镉 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。密闭消解后, 敞口静置 10m in 左右, 把土样中过多的有机质反应掉。微波消解后, 参照烘箱加热后续步骤定容。

王水回流参照文献[4]。

2.3 应用试验

测定东北老工业基地某厂土壤样品, 并检验方法的可行性。

3 结果与讨论

3.1 仪器的干扰及其消除

ICP-MS 测定中的干扰大致可分为: 谱干扰、介质干扰和物理干扰。谱干扰是最严重的干扰, 它包括多原子(分子)干扰(Polyatomic or molecular interference)、氧化物、氢化物、双电荷干扰, 同质异序素干扰(Isobaric overlaps)。消除干扰可采用过柱净化、数学校正方程、冷等离子体炬技术、高分辨率质谱技术等, 消除物理干扰的经典方法是采用内标元素校正(Internal standardization), ^{52}Cr 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 既易被污染, 又有 ^{52}Cr 受 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 干扰, 还受 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ 干扰, ^{66}Zn 主要受 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 干扰, 而使用的 Ni 锥, 也会有 Ni 背景干扰。本方法采用了内标元素校正及数学校正方程作为减少干扰的手段, 并采用有较少干扰的同位素测定^[4]。采用内标元素校正如表 2 所示。

对于数学校正方程本实验采用仪器内设的 EPA 200.8 标准干扰校正方程。主要干扰校正方程

是:

$$As(75) = [75] \times 1 - [77] \times 3 + 127 + [82] \times 2 - 548505$$

$$Cd(114): [114] \times 1 - [118] \times 0 - 02311$$

$$Pb(208): [208] \times 1 - [206] \times 1 + [207] \times 1$$

此外, 由于Cd 的电离效果差, 需要延长时间, 把其浓度范围内的含量尽量采集到。响应值大, RSD 小。

清洗对测试过程的影响也不可忽视。标准溶液的测试要本着由低浓度到高浓度的顺序进行, 在进行样品测试之前, 要用5% 硝酸清洗系统, 同一类型样品之间要用超纯水涮洗, 不同类型样品之间还需用5% 硝酸清洗, 避免影响下一样品的测试结果。

表 2 内标元素校正参数

元素	参 数			
	原子量	内标元素	积分时间(s)	重复测量次数
Cr	53	Ge(72)	0.30	3
Cu	63	Ge(72)	0.30	3
Ni	60	Ge(72)	0.30	3
Zn	66	Ge(72)	0.30	3
Cd	114	In(115)	6.00	3
Pb	208	Bi(209)	0.30	3
As	75	Ge(72)	3.00	3

3.2 校准曲线制作

标准溶液系列经过测试, 绘制校准曲线后的相关系数及RSD 范围如表3 所示。

表 3 校准曲线相关系数及 RSD 范围

元素	$y = ax + b$	RSD 范围
Cr	相关系数(r) 0.9999 $y = 9.579 \times 10^{-2} \times x + 2.364 \times 10^{-2}$ 相关系数(r) 0.9998 $x = 1.044 \times 10 \times y - 2.468 \times 10^{-1}$	$9.19 \times 10^{-1} - 5.69$
Cu	相关系数(r) 0.9998 $y = 2.055 \times 10^{-2} \times x + 1.664 \times 10^{-1}$ 相关系数(r) 1.0000 $x = 4.866 \times 10 \times y - 8.097 \times 10$	$9.09 \times 10^{-1} - 3.04$
Ni	相关系数(r) 0.9999 $y = 6.342 \times 10^{-3} \times x + 1.835 \times 10^{-3}$ 相关系数(r) 1.0000 $x = 1.577 \times 10 + 2 \times y - 2.893 \times 10^{-1}$	$3.02 \times 10^{-1} - 1.07$
Zn	相关系数(r) 0.9999 $y = 2.017 \times 10^{-2} \times x + 1.384 \times 10^{-2}$ 相关系数(r) 1.0000 $x = 4.958 \times 10 \times y - 6.861 \times 10^{-1}$	$1.60 - 3.39$
Cd	相关系数(r) 0.9999 $y = 8.477 \times 10^{-2} \times x + 1.825 \times 10^{-2}$ 相关系数(r) 1.0000 $x = 1.180 \times 10 \times y - 2.153 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-1} - 2.38$
Pb	相关系数(r) 0.9994 $y = 4.182 \times 10^{-2} \times x + 6.555 \times 10^{-3}$ 相关系数(r) 0.9994 $x = 2.391 \times 10 \times y - 1.567 \times 10^{-1}$	$1.36 - 3.37$
As	$y = 7.978 \times 10^{-3} \times x + 1.848 \times 10^{-2}$ $x = 1.253 \times 102 \times y - 2.316 \times 10$	$0.38 - 2.37$

3.3 消解方法的选择

应用几种消解方法测定土壤标准样品ESS-1 的结果如表4 所示。从表4 数据可知, 应用微波消解2 中的工步2 溶解土壤样品较好。烘箱加热存在的问题是受热从外到内, 温度和压力不均衡, 导致样品溶解不完全。王水回流的过程中, 样品的砷、镉等容易损失, 样品定容后酸度很大, 且样品空白中有大量的氯, 在 ICP 中形成的 $ArCl$ 分子离子会对 As 的测定造成干扰, 使检出限变差。也对部分离子产生谱干扰。此外这些元素被硅酸盐包含在晶格中, 不对环境造成影响。封闭容器微波溶样方法主要是利用微波产生内加热和吸收极化作用, 使样品在高温高压于封闭容器溶解, 最明显的优点是微波分解样品能力强, 溶样速度快, 不仅能明显的节省时间, 而且还大大地减少待测元素遭到污

染的程度, 消化在密闭状态下进行, 试剂不挥发损失, 可保证反应的平行性和重复性, 既降低了试剂的用量, 又减少了酸气的排放, 避免了一些形成易挥发组分如As、Hg、Se的损失, 改善了工作环境, 同时也降低了体系对试样的氧化作用, 有利于对还原型物质的分析测试, 用电量少, 提高了能量的使用率。

通过 ICP-MS 测试也充分证明: 本实验采用的微波消解方法对仪器的采样锥及仪器的稳定状态没有影响。

表 4 土壤标准样品 ESS-1 测试结果

 $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

溶样方法	Cu	Zn	Cd	Cr	Pb	Ni	As
烘箱加热	16.38±1.2	19.19±1.8	—	29.09±2.1	10.94±3.2	24.99±0.2	9.35±0.5
王水回流	7.682±0.3	20.84±3.5	—	20.20±1.4	13.09±3.1	12.25±2.6	3.74±2.5
微波消解 1	17.09±1.3	20.84±0.7	0.078±3.1	39.43±2.8	10.18±2.9	26.04±0.9	12.16±1.5
	18.09±1.3	34.84±0.7	0.078±3.1	44.43±2.8	17.18±2.9	27.04±0.9	11.16±1.5
微波消解 2	19.09±1.3	40.84±2.1	0.076±0.05	44.43±2.8	18.12±0.3	25.83±2.9	7.65±1.1
	20.7±0.8	55.2±3.1	0.083±0.01	57.2±4.2	23.6±1.2	29.6±1.8	9.82±0.75

备注: 微波消解 1、2: 工步 1 为: 压力分别为 5, 10, 15, 20 MPa 时, 时间分别为 1, 1, 2, 8 min; 工步 2: 压力分别为 5, 10, 15, 20 MPa 时, 时间分别为 4, 3, 3, 10 min。

3.4 应用实验结果

结合国家相关标准, 将东北老工业基地某厂土壤的采样点分设三层 (A 100-150cm、B 250-300cm、C 450-500cm), 通过测定样品空白的 10 次测定值, 以 10 倍空白的标准偏差所对应的浓度确定方法的检出限。所得检出限如表 5 所示。从表 5 可知, 元素的检出限一般在 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。

表 5 方法检出限

序号	元素	检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	分析方法来源
1	Cu	1.02	EPA 6020
2	Zn	0.79	EPA 6020
3	Cd	0.056	EPA 6020
4	Cr	0.20	EPA 6020
5	Pb	0.073	EPA 6020
6	Ni	0.014	EPA 6020
7	As	0.80	EPA 6020

从表 6 可知, 样品加标回收率一般在 83.20%—108.9% 之间, 样品回收率较好, 该方法可行。

表 6 加标回收率

 (μg)

元素	样品编号	加标量	加标样品测定值	样品实测值	回收率 (%)	浓度	实测值	相对偏差
Cu	ZK6	1	2.866	1.777	108.9	20.7	19.09	±0.8
Zn	ZK6	1	5.475	4.502	97.26	55.2	52.06	±3.1
Cd	ZK6	0.1	0.0975	0.004494	93.01	0.083	0.06492	±0.011
Cr	ZK6	1	5.610	4.750	85.94	57.2	55.42	±4.2
Pb	ZK6	2	4.430	2.382	102.4	23.6	20.55	±1.2
Ni	ZK6	1	3.263	2.428	83.20	29.6	27.21	±1.8
As	ZK6	1	2.459	1.505	95.40	10.70	11.12	±0.8

各采样点测试结果动态分布如图 1 所示, 对照中国土壤环境质量标准 (GB 15618-1995) 可知, 东北老工业基地某厂土壤未受重金属元素污染, 土壤环境质量良好。

4 结论

本文通过采用几种消解方法溶解土壤标准样品 ESS-1, 结合在线内标加入法进行 ICP-MS 测试, 确定微波消解方法为最佳前处理方法, 并应用于东北老工业基地土壤中重金属元素测定, 证明了本方法的可行性, 为环境土壤样品的分析测试提供了一种可靠、高灵敏分析方法。

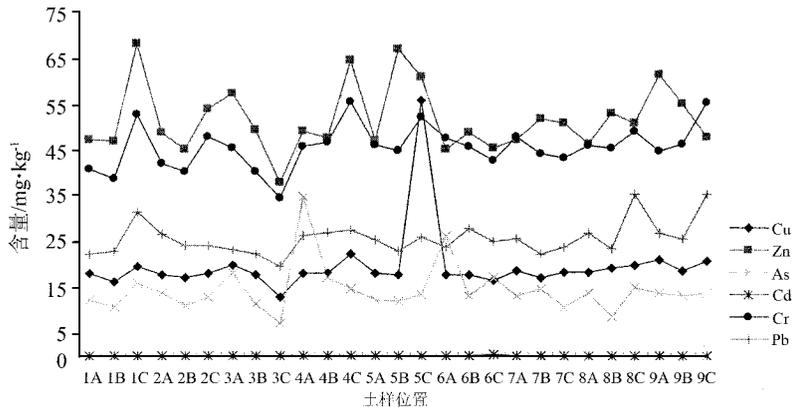


图 1 各采样点测试结果

参考文献

[1] Horvath J G. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明, 李冰译. 北京: 原子能出版社, 1997.
 [2] 李述信. 分析样品的预处理[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986.
 [3] 刘湘生, 张安定. 电感耦合等离子体质谱技术新进展[J]. 现代科学仪器, 2000, (1): 19—26.
 [4] 陈登云, 蔡彦明. 应用 ICP-M S 技术分析土壤及污泥中的关键元素的方法研究[A]. 第一届 Agilent ICP-用户学术交流会议论文集 [C]. 青岛: 2003.

Determination of Heavy Metal Ions in Soil by ICP-M S with Microwave Digestion

WANG Xiao-Hui^{a,b} ZHANG Yu-Ling^a LU Na^a WANG Lin^c

^a(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, P. R. China)

^b(College of Chemistry, Inner Mongolia University for Nationalities Tongliao, Inner Mongolia 028043, P. R. China)

^c(Datang Jilin Power Generation Co LTD, Changchun 130026, P. R. China)

Abstract The microwave digestion-ICP-M S was used to detect the Cr, Cu, Ni, Zn, Cd and Pb in soil. The method accuracy was proved by the national environmental standard sample ESS-1, and the accuracy reached 100%, which suggested that the detection parameters is in line with the standard's and the RSD Lower than 4%. The two digestion methods were compared on the effect of the result; the optimal parameters of ICP-M S were studied; the matrix interference were corrected by the multi-internal standard method. The soil of a factory in northeast industrial base was detected with the above method. The method detection limit is 0.0144—1.0218 μg · g⁻¹, the precision is 0.15%—3.51% and the recovery is 83.2%—108.9%. It is a promising analysis method on environmental soil samples.

Key words Microwave Digestion-ICP-M S, Soil Sample