

微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 同时测定土壤中 11 种金属元素

王倩 直俊强 石奥 张建森
(北京市畜牧业环境监测站,北京 102200)

摘要 称取 0.25 g 样品加入 5 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,用微波消解技术对样品进行前处理。以 Re 作为 As、Pb、Tl 的内标,Rh 作为 Cd、Co、Cr、Ni 的内标,Bi 作为 Be、Cu、Zn 的内标,Tb 作为 V 的内标,建立了 KED 模式下微波消解电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 Be、As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V、Zn 等 11 种金属元素的方法。方法线性关系良好,线性相关系数均在 0.999 以上,检出限为 0.002~0.054 mg/kg。检测土壤标准物质 GSS-17、GSS-18 验证方法准确性,结果显示测定值均在标准差允许范围内,相对标准偏差在 0.29%~5.3%,是一种快速、可靠的土壤中多种金属元素同时检测方法。

关键词 ICP-MS;微波消解;土壤;金属元素

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)01-0007-05

Simultaneous Determination of Eleven Kinds of Metal Elements in Soil by ICP-MS with Microwave Digestion

WANG Qian,ZHI Junqiang,SHI Ao,ZHANG Jianmiao
(Beijing Monitoring Station for Animal Husbandry Environment,Beijing 102200,China)

Abstract Weighing 0.25 g samples,then adding 5 mL nitric acid and 2 mL hydrofluoric acid. The samples were decomposed by microwave digestion technique. Using rhenium as internal standard of arsenic,plumbum and thallium,rhodium as internal standard of cadmium,cobalt,chromium and nickel,bismuth as internal standard of beryllium,cuprum and zinc,terbium as internal standard of vanadium,the method of microwave digestion and ICP-MS in KED mode was established which could conduct the simultaneous determination of eleven kinds of metal elements of beryllium,arsenic,cadmium,cobalt,chromium,cuprum,nickel,plumbum,thallium,vanadium and zinc in soil. The method had good linear relationship and the linear correlation coefficients of eleven metal elements were all over 0.999. The detection limit was between 0.002 mg/kg and 0.054 mg/kg. The accuracy of this method was validated by determining and analyzing the soil reference materials GSS-17 and GSS-18. The results showed that the determination results of the soil reference materials were within the scope of the standard value,and the relative standard deviation was between 0.29% and 5.33%. This method was rapid and reliable for the simultaneous determination of multiple metal elements in soil.

Keywords ICP-MS;microwave digestion;soil;metal elements

收稿日期:2020-05-14 修回日期:2020-06-16

基金项目:北京市农委基金项目(PXM2020036240000003)

作者简介:王倩,女,兽医师,主要从事畜禽养殖产地环境分析研究。E-mail:wangqian130622@163.com

本文引用格式:王倩,直俊强,石奥,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 11 种金属元素[J].中国无机分析化学,2021,11(1):7-11.

WANG Qian,ZHI Junqiang,SHI Ao,et al. Simultaneous Determination of Eleven Kinds of Metal Elements in Soil by ICP-MS with Microwave Digestion[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(1):7-11.

前言

2016 年 5 月 31 日,中国环境保护部颁布了《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”),随后在全国范围内开展了“土壤污染状况详查”项目。土壤是人类赖以生存的自然环境和农业生产的重要资源,近年来,随着我国经济的快速发展,重金属污染问题日益严重^[1]。而稀有轻金属 Be 毒性较大,在土壤含量也不算低。重金属 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V、Zn 和稀有轻金属 Be 均是“土壤污染状况详查”中要求检测的金属元素。检测土壤中各种金属含量对于土壤金属污染的监测和治理具有重要意义。

土壤中金属检测常用的方法有原子吸收光谱法(火焰法和石墨炉法)、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[2-7],原子吸收光谱法和原子荧光光谱法不适合多元素同时测定,ICP-AES 可以同时测定多种元素,但相比 ICP-MS,灵敏度较低。而 ICP-MS 具有同时测定多种元素、动态线性范围变化大、高精度和高灵敏度的优点^[8],更适合同时测定土壤中多种金属元素。

样品前处理是土壤金属元素测定的关键步骤,最常见的方法有微波消解^[9]、电热板湿法消解^[10]、石墨炉湿法消解^[11]等。微波消解具有简单、快速、节能、节省化学试剂、减轻环境污染、空白值低和劳动强度低等优点^[12-13]。本研究采用微波消解对土壤进行前处理,利用内标元素校正降低基体干扰,采用 KED 模式降低质谱干扰,建立了同时测定土壤中 Be、As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V、Zn 11 种金属元素的测定方法,为大规模土壤金属污染监测和治理提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 2000-C 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);CPA224S 电子分析天平(北京赛多利斯仪器有限公司);MARS 240/50 微波消解仪(美国 CEM 公司);99.99%高纯液氮;氦气。

硝酸(优级纯)、氢氟酸(优级纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

多元素混合标准储备溶液(GNM-M 171933-2013,100 $\mu\text{g/mL}$),Re、Rh 内标溶液(GNM-M 020013-2013,10 $\mu\text{g/mL}$)均购自国家有色金属及电

子材料分析测试中心,混合内标溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)购自美国 PerkinElmer 公司;土壤标准样品 GBW07446(GSS-17)和 GBW07447(GSS-18)均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 仪器工作参数

采样锥和截取锥经长期使用,表面和锥孔孔径会发生变化,因此在每次检测前需采用 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的 Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U 调谐液对仪器进行手动调谐,通过调整炬管位置、雾化器流量等,使仪器的灵敏度、分辨率、氧化物离子产率及双电荷离子产率等指标达到测定要求。仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 的仪器工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

参数	数值	参数	数值
射频功率/W	1 400	扫描方式	跳峰
雾化器气流量/(L·min ⁻¹)	1.12	积分时间/s	0.75
等离子体气流量/(L·min ⁻¹)	15	氧化物离子产率/%	2.2
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.2	双电荷离子产率/%	1.0

1.3 标准溶液的配制

待测元素选择 Be、As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V、Zn,用多元素混合标准储备溶液,由 HNO₃ (1%) 溶液逐级稀释到 0.5、1、10、20、50、200、500 $\mu\text{g/L}$,作为标准溶液系列。

1.4 样品前处理

精确称取 0.25 g(精确到 0.000 1 g)土壤样品,加入 5 mL 硝酸,2 mL 氢氟酸,拧紧盖子,放入微波消解仪进行消解,消解条件:1 600 W,20 min 升温至 190 $^{\circ}\text{C}$,再恒温保持 20 min;微波消解程序结束后,旋开盖子,置于通风橱内的控温电热消解器上,以 160 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸,至溶液体积剩 0.5 mL 左右;将溶液转移入 50 mL 离心管中,用去离子水定容,即得到待测溶液,同时做样品空白处理。

2 结果与讨论

2.1 前处理中消解体系的选择

土壤样品进行微波消解时消解体系的选择非常重要。高氯酸和硝酸均具有强氧化性和强酸性,但由于高氯酸在微波消解密闭体系下加热可能存在不安全的因素,因此微波消解一般不选择高氯酸,硝酸是常用的微波消解用酸。氢氟酸可以破坏土壤的晶格,消解土壤中的硅酸盐^[14],因此要加入足够的氢氟酸才能使土壤消解完全。土壤的微波消解体系一

般选择 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 体系^[15] 或 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 体系^[14]。加入盐酸的主要目的是和硝酸组成王水或者逆王水增强氧化性,但盐酸的加入引入了氯离子,可导致 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 等多原子离子的质谱干扰; H_2O_2 主要作用是辅助 HNO_3 消解土壤中复杂的有机质和金属氧化物^[14]。考虑到尽可能减少酸的种类,想验证 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 体系是否能满足检测需求,比较了 $\text{HNO}_3\text{-HF}(5:2)$ 体系和 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2(5:2:2)$ 体系的消解效果,经验证,两个体系都能得到准确的结果,因此,实验选择了 $\text{HNO}_3\text{-HF}(5:2)$ 体系对土壤样品进行消解,不仅减少了用酸的种类,还避免了引入干扰离子的可能。

2.2 干扰校正及内标元素的选择

ICP-MS 在分析过程中受到质谱干扰和非质谱干扰的影响。质谱干扰主要包括多原子离子干扰、同位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。多原子离子干扰是 ICP-MS 最主要的干扰来源,通过 He 碰撞(KED 模式)来减弱或消除此项干扰。非质谱干扰主要包括基体干扰、空间电荷效应干扰和物理效应干扰等。通过内标法来降低非质谱干扰。主要降低的是基体干扰引起的强度抑制效应。本方法在遵循筛选内标一般原则的基础上,通过筛选出与目标金属元素抑制强度一致的金属元素作为其内标。具体方法如下:准备纯水(A)、50 $\mu\text{g/L}$ 的多金属元素混合标准溶液(B)、土壤样品消解液(C)、同一土壤样品消解液+50 $\mu\text{g/L}$ 的多金属元素混合标准溶液(即土壤样品消解液中除了自身体系还含有 50 $\mu\text{g/L}$ 的多种金属元素)(D),将四种溶液分别上机测定各种金属元素的信号强度,用 I 代表强度值(counts/s), R 代表各金属元素被基体效应抑制的程度,那么 $R=(I_D-I_C)/(I_B-I_A)$ 。与目标金属元素抑制程度一致的金属元素可作为其内标。通过此方法最终筛选出各金属元素的内标,采用 Re 作为 As、Pb、Tl 的内标;Rh 作为 Cd、Co、Cr、Ni 的内标;Bi 作为 Be、Cu、Zn 的内标,Tb 作为 V 的内标。通过内标校正,基本可补偿基体效应的影响。

2.3 标准曲线和相关系数

将 Be、As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V、Zn 金属元素混合标准溶液系列进行测定,以元素响应值和内标响应值的比值为纵坐标,各元素的浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标,经拟合求得线性回归方程和相关系数,相关系数均大于 0.999,详见表 2。

表 2 线性回归方程和相关系数
Table 2 Equation of linear regression
and correlation coefficient

元素	线性回归方程	相关系数
Be	$y=0.001x$	0.999 9
As	$y=0.001x$	0.999 9
Cd	$y=0.005x$	0.999 9
Co	$y=0.053x$	0.999 2
Cr	$y=0.024x$	0.999 9
Cu	$y=0.015x$	0.999 9
Ni	$y=0.017x$	0.999 9
Pb	$y=0.052x$	0.999 7
Tl	$y=0.074x$	0.999 7
V	$y=0.005x$	0.999 9
Zn	$y=0.001x$	0.999 9

2.4 方法的准确度和精密度

用土壤有证标准物质对方法的准确度和精密度进行验证,选取了标准土壤样品 GBW07446(GSS-17)和 GBW07447(GSS-18),按照实验方法对样品进行前处理,设定好仪器参数上机测定。每个样本平行测定 6 次,分别计算不同样品的平均值、相对标准偏差等各项参数。如表 3 所示,11 种金属元素测定值和测定平均值均在标准值范围内,相对标准偏差在 0.29%~5.3%,准确度和精密度均符合要求。

2.5 方法的检出限

检出限按全试剂空白溶液平行测定 11 次所得的标准偏差的 3 倍计算,结果分别为 Be 0.002 mg/kg, As 0.007 mg/kg, Cd 0.002 mg/kg, Co 0.005 mg/kg, Cr 0.054 mg/kg, Cu 0.017 mg/kg, Ni 0.016 mg/kg, Pb 0.004 mg/kg, Tl 0.017 mg/kg, V 0.003 mg/kg, Zn 0.053 mg/kg。11 种金属元素的检出限在 0.002~0.054 mg/kg,表明此方法具有较高的检出能力。

表 3 测定结果、方法准确度和精密度

Table 3 Determination results, accuracy and precision of the method ($n=6$)

元素	标准物质	标准值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)						平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %
Be	GSS-17	1.3 ± 0.1	1.22	1.28	1.29	1.30	1.24	1.29	1.27	2.5
	GSS-18	1.7 ± 0.1	1.72	1.71	1.78	1.72	1.77	1.70	1.73	1.9
As	GSS-17	6.2 ± 0.4	6.29	6.02	6.18	6.11	6.23	6.27	6.18	1.7
	GSS-18	10.7 ± 0.5	10.62	10.49	10.52	10.68	10.77	10.66	10.62	0.98
Cd	GSS-17	0.058 ± 0.011	0.058	0.061	0.056	0.058	0.065	0.061	0.060	5.3
	GSS-18	0.15 ± 0.01	0.145	0.148	0.148	0.153	0.142	0.146	0.15	2.5
Co	GSS-17	5.0 ± 0.2	5.12	4.96	4.88	5.06	5.04	5.08	5.02	1.8
	GSS-18	10.2 ± 0.3	10.22	10.38	10.33	10.18	10.12	10.12	10.23	1.1
Cr	GSS-17	25 ± 5	22.44	23.42	22.81	22.15	23.83	24.22	23.15	3.5
	GSS-18	55 ± 2	55.55	56.45	56.62	55.53	55.29	55.44	55.81	1.0
Cu	GSS-17	12.6 ± 0.6	12.22	12.30	12.28	12.22	12.31	12.28	12.27	0.32
	GSS-18	19.5 ± 0.5	19.37	19.25	19.23	19.33	19.35	19.28	19.30	0.29
Ni	GSS-17	9.6 ± 0.6	9.34	9.24	9.21	9.48	9.25	9.33	9.31	1.1
	GSS-18	25 ± 1	24.55	24.61	24.52	24.84	24.62	24.63	24.63	0.46
Pb	GSS-17	17.4 ± 1.1	17.62	17.15	17.44	17.52	17.33	17.38	17.41	0.93
	GSS-18	20 ± 1	19.81	19.45	19.42	19.88	19.53	19.24	19.56	1.3
Tl	GSS-17	0.51 ± 0.04	0.494	0.502	0.496	0.515	0.498	0.511	0.50	1.7
	GSS-18	0.55 ± 0.02	0.533	0.541	0.544	0.552	0.548	0.548	0.54	1.2
V	GSS-17	40 ± 4	37.39	37.12	37.56	38.25	37.62	38.88	37.80	1.7
	GSS-18	66 ± 5	65.37	66.19	65.55	66.12	65.32	65.78	65.72	0.57
Zn	GSS-17	29 ± 2	27.28	27.65	27.81	28.14	27.34	27.55	27.63	1.2
	GSS-18	63 ± 2	64.66	63.21	64.54	64.11	63.72	63.26	63.92	0.98

3 结论

采用微波消解对土壤样品进行前处理, 仅用 HNO_3 和 HF , 不仅减少了用酸种类, 还避免了引入干扰离子的可能, 且微波消解程序采用一步升温法, 确保消解效果的同时节省消解时间。测定方法采用 KED 模式, 并用内标法进行校正, 可消除大部分干扰。方法线性范围宽, 准确度和精密度高, 检出限低, 可应用于大批量同时测定土壤中 Be、As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V、Zn 11 种金属元素, 大大提高了检测效率。

参考文献

- [1] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 315-320.
ZHOU Jianjun, ZHOU Ju, FENG Renguo. Status of China's heavy metal contamination in soil and its remediation strategy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2014, 29(3): 315-320.
- [2] 贺金明. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅和镉的方法研究[J]. 华南预防医学, 2017, 43(1): 75-77.
HE Jinming. The method study of determination of plumbum and cadmium in soil by microwave digestion

and graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. South China Journal of Preventive Medicine, 2017, 43(1): 75-77.

- [3] 刘景龙. 王水消解-冷原子吸收光谱法测定土壤中汞[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 32-37.
LIU Jinglong. Determination of mercury in soil by cold atomic absorption spectrometry with aqua regia digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 32-37.
- [4] 陈江, 姚雨鑫, 费勇, 等. 微波消解等离子体发射光谱法和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 25-28.
CHEN Jiang, YAO Yuxin, FEI Yong, et al. Determination of multi-elements in soil samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 25-28.
- [5] 韩亚, 郭伟, 汪洪. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法与氢化物发生-原子吸收光谱(HG-AAS)法测定土壤中硒含量的对比研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 28-32.
HAN Ya, GUO Wei, WANG Hong. Method comparison for determination of selenium in soil by ICP-MS and HG-AAS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 28-32.

- [6] 韩张雄,马娅妮,陶秋丽.微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定小麦中铜、锌、镉、镍和铅[J].理化检验-化学分册,2013,46(10):1199-1201.
HAN Zhangxiong, MA Yani, TAO Qiuli. ICP-MS determination of Cu, Zn, Cd, Ni and Pb in wheat with microwave assisted sample digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 46(10):1199-1201.
- [7] 闫学全.一种自动石墨消解-ICP-MS法监测工业区土壤中微量砷、汞、硒、锑元素残留方法的建立[J].中国测试,2018,44(11):77-80.
YAN Xuequan. Automatic graphite digestion-ICP-MS method for detection of arsenic, mercury, selenium and antimony elements in industrial soil[J]. China Measurement & Test, 2018, 44(11):77-80.
- [8] 贾海峰,刘恒杰,陈晨. ICP-MS法在测定痕量贵金属中的应用分析[J].广东化工,2020,47(2):151-152.
JIA Haifeng, LIU Hengjie, CHEN Chen. Analysis of the application of ICP-MS in the determination of trace precious metals[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(2):151-152.
- [9] 薛宾,李莉,柴华宁.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定硅石中五种杂质元素[J].中国无机分析化学,2020,10(1):58-61.
XUE Bin, LI Li, CHAI Huanning. Determination of five impurity elements in silica by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1):58-61.
- [10] 骆如欣,马栋,张素静,等.电热板消解电感耦合等离子体质谱法测定人发中33种无机元素的含量[J].法医杂志,2013,29(6):425-430.
LUO Ruxin, MA Dong, ZHANG Sujing, et al. Determination of 33 inorganic elements in human hair by electricity plate digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Forensic Medicine, 2013, 29(6):425-430.
- [11] 耿勇超.智能石墨消解在土壤重金属测定前处理中的应用[J].环境科技,2013,26(3):58-59.
GENG Yongchao. Sample pretreatment methods of intelligent graphite digestion in the determination of soil heavy metals [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 26(3):58-59.
- [12] DAS A K, CHAKRABORTY R. Microwave-enhanced speciation analysis of environmental samples[J]. Current Microwave Chemistry, 2017, 4(1):5-15.
- [13] HASSAN N M, RASMUSSEN P E, DABEK-ZLOTORZYNSKA E, et al. Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: maximizing total element recoveries[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2007, 178(1):323-334.
- [14] 徐聪,赵婷,池海涛,等.微波消解-ICP-MS法测定土壤及耕作物小麦中的8种重金属元素[J].中国测试,2019,45(5):85-92.
XU Cong, ZHAO Ting, CHI Haitao, et al. Determination of eight kinds of heavy metal elements in cultivated soil and the wheat by microwave digestion-ICP-MS method [J]. China Measurement & Test, 2019, 45(5):85-92.
- [15] 吴永盛,徐金龙,庄姜云,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中8种重金属元素[J].中国无机分析化学,2017,7(4):16-20.
WU Yongsheng, XU Jinlong, ZHUANG Jiangyun, et al. Simultaneous determination of eight heavy metals in soil by microwave digestion-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4):16-20.