

赵志南,陈观宇,杨仁康.土壤样品快速消解与 ICP-MS 测定条件的优化[J].环境化学,2017,36(6):1428-1431.

ZHAO Zhinan, CHEN Guanyu, YANG Renkang. The optimization of soil digestion and ICP-MS testing conditions [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1428-1431.



土壤样品快速消解与 ICP-MS 测定条件的优化

赵志南^{1*} 陈观宇² 杨仁康²

(1. 广东省环境监测中心, 广州, 510308; 2. 珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司, 上海, 201203)

摘 要 在大批量土壤样品的无机元素检测过程中,前处理和仪器条件对于检测效率和结果具有非常重要的影响.本文探讨了土壤快速消解过程中的试剂种类和用量、消解温度、消解时间等条件,以及 ICP-MS 检测中的仪器调谐、干扰去除模式的选择等因素对于土壤中金属元素测定结果的影响,并总结了优化后的消解和测定条件.

关键词 土壤, 快速消解, ICP-MS, 金属元素.

近年来,随着我国工业化及城镇化的快速发展,土壤不断遭到各种污染物的侵害.2016 年,《土壤污染防治行动计划》正式颁布,《计划》中指出到 2020 年,受污染耕地和污染地块安全利用率达到 90%左右;到 2030 年,受污染耕地和污染地块安全利用率达到 95%以上.为了完成这一指标,首要任务就是开展土壤污染情况调查.2017 年,环保部会同农业部和国土资源部,开展了土壤污染状况详查工作,第二次对全国土壤污染状况进行摸底性调查.全国范围内的土壤详查工作由 200 多家具备资质的实验室承担,平均每个实验室将会在两年之内完成几万甚至十几万个土壤样品的取样、检测、数据汇总等工作,这对于实验室来说是一项非常艰巨的任务.

根据《全国土壤污染状况详查土壤样品分测试方法技术规范》,土壤中多个无机元素污染物的测定可使用 ICP-OES 或 ICP-MS,参照 HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》和 HJ 781-2016《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》标准.其中推荐的样品消解方法为微波消解和电热板消解法.这两种方法基本可以将绝大多数土壤样品完全消解,得到澄清溶液,但在实际操作过程中存在步骤繁复、用时较长、试剂用量大、器皿易沾污.这些缺陷一方面导致土壤样品检测周期长、成本高,可能在一定程度上影响实验室土壤详查任务的顺利完成;另一方面会导致检测结果不准确,尤其是 ICP-MS 这种灵敏度非常高的检测手段,器皿的轻微沾污都会导致痕量待测元素的结果偏差.

土壤快速消解法使用硝酸、盐酸和氢氟酸于石墨消解仪上加热消解,属于含硅基体完全消解法,由传统湿法消解发展而来.硝酸和盐酸具有强氧化和络合作用,用于溶解土壤中的可酸溶部分;氢氟酸用来破坏土壤晶格,以达到提取晶格中元素的目的.所以快速消解法可以测定的土壤中重金属元素的总量.具有步骤简单、用时短、试剂用量少和有效避免器皿沾污等优点.本文探讨了土壤快速消解过程中,流程、试剂、温度等条件,以及 ICP-MS 检测中仪器调谐、干扰去除模式等条件,对于土壤标准样品测定结果的影响,并总结了优化后的消解和测定条件,希望为广大土壤分析实验室工作人员的检测工作提供参考.

1 实验部分

1.1 样品及试剂

实验中所用土壤标准样品为土壤成分分析标准物质 GBW07401-07428(GSS-01-28)标准样品(其中缺少 GSS-15 标样);实验中所用试剂均为苏州晶瑞化学股份有限公司 UPS 级,所用超纯水由 Millipore Milli-Q 纯水机提供,电阻率大于 18.25 MΩ·cm.

检测校准溶液由 PerkinElmer 混合标准溶液配制,介质为 1%硝酸,浓度水平为:0.1、0.2、0.5、2、5、10、20、50、100、200、500、1000、2000 μg·L⁻¹.

* 通讯联系人, Tel: 13631448297, E-mail: blackyzzn@163.com;

1.2 样品消解

样品消解使用 PerkinElmer SPB 48 位消解仪,自动程序控温,温度精密度 $< \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;天平为 Mettler Toledo XS105 型电子天平.

消解过程:准确称取约 0.10 g 土壤标样,精确至 0.1 mg,于 50 mL 一次性聚丙烯容量管中,加少许超纯水润湿,使用移液管加入一定量的硝酸、盐酸和氢氟酸,轻微摇匀;用配套的盖子盖上容量管,切勿旋紧盖子以免加热过程中气体膨胀导致容量管损坏或开盖时试液溅出;将容量管置于消解仪孔位中,升温至所需温度,加热回流一定时间;加热完成后取出定量管,自然冷却,定容并摇匀;由于消解过后试液内仍有一定残渣,可进行离心使之快速沉淀,或静置 1 h 以上使之充分沉淀,无需赶酸.

1.3 仪器参数

PerkenElmer NexION 350X 型 ICP-MS,MEINHARD® 同心雾化器,玻璃旋流雾室,2.5 mm 高纯石英中心管;扫描次数 20,每个样品重复读取 3 次;辅助气流量为 $1.275\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,等离子体气流量为 $18\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 消解过程条件对检测结果的影响及参数优化

2.1.1 消解酸及用量对检测结果的影响

考察了不同消解体系对于检测结果的影响.消解体系为盐酸+硝酸+氢氟酸体系比例($\text{mL}/\text{mL}/\text{mL}$)为:(1)1:3:2;(2)2:2:2;(3)1:3:1;(4)2:2:1;标样检测结果见表 1.可见,当盐酸:硝酸=1:1 时,部分标样中 Pb 回收率偏低、Ba 回收率严重偏低,原因可能是氢氟酸与 Pb、Ba 形成微溶氟化物,该氟化物在强酸(硝酸、盐酸)下可以溶解;调整盐酸:硝酸=3:1(王水),因为王水具有特殊消解能力,主要表现为强氧化性及络合性,Ba 的回收率已提高至 80%以上,部分标样 Ag、As、Cd 回收率偏高,可能与样品中仍有大量残留盐酸有关(氯离子干扰);其余元素回收率良好.

表 1 不同酸消解体系时标样检测结果回收率(%)

样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Tl	Pb	Ag	Ba
条件(1)	90.9	101.3	100.7	100.1	98.5	100.7	101.4	82.2	103.8	102.2	102.6	97.2	98.6	115.6	86.3
SD	10.5	1.6	4.3	1.8	7.9	1.8	5.4	2.8	14	4.7	5.8	8.9	5.7	10.2	14.9
条件(2)	81.3	98.6	99.6	96.9	95.4	97.5	96.4	73.8	93.8	100.5	96.3	96.5	98.1	104.5	82.2
SD	7.9	1.9	4.7	2.2	6.9	2.9	4	2	15.4	3.2	3.9	7.7	6.4	7.3	6.4
条件(3)	93.2	103	101.4	102.3	99.3	101	100.3	82.3	124.3	101.2	104.8	99.1	101.4	116.1	87.3
SD	9.5	2.2	3.8	3	7.4	2.8	3.9	1.9	37.5	4.3	8.9	9.5	3	8.3	14.4
条件(4)	83.1	96.3	95.4	95.4	93.8	95.4	94.9	73.2	91.3	101.2	94.6	98	91.1	106.6	44.4
SD	11.3	2	3	2.1	7.4	2.4	2.8	1.8	10	4.5	8.8	6.8	13.4	6.7	40

考察王水和氢氟酸比例对检测结果的影响.王水和氢氟酸比例(mL/mL)分别为:(1)6:1;(2)5:1;(3)4:1;(4)3:1.经过检测验证,王水与 HF 比例对于检测结果影响并不明显,除王水:氢氟酸=3:1 时 Ba、Pb 回收率不理想,当王水:氢氟酸 $\geq 4:1$ 时各元素回收率都比较理想,且增加王水的比例并不能获得更好的回收率.值得注意的是:由于消解完成后无需进行赶酸操作,试液中仍然含有一定量的 HF,但含量较低(通常低于 2%),不会对进样系统产生明显的不良影响,所以为提高检测灵敏度,可以使用高灵敏度进样系统(同心雾化器+旋流雾室).

综上所述,当称样量为 0.1 g 时,消解酸的最佳体系为 4 mL 王水+1 mL 氢氟酸.

2.1.2 消解时间的优化

选择 GSS-05 和 GSS-08 标样考察了不同消解时间(1—4 h)对于 Pb、Ba 两个元素检测结果的影响,见表 2.发现 GSS-5 Ba 在 1 h 时几乎全量溶出,但在 2 h 后几乎全部沉淀,而 Pb 也有同样的递减趋势,但 1 h Pb 回收较认定值高;相对应地,GSS-8 检测结果对消解时间不敏感,可见对于不同样品间 Pb、Ba 的回收率变化存在明显的差异性.这一原因为 Ba 等碱土金属元素与氢氟酸反应生成微溶氟化物,随着消解时间越长,体系中的强酸与样品中其他物质反应越充分,导致溶液中强酸总量减少,使原已溶解的 Ba、Pb 与过量的氢氟酸反应,生成氟化物沉淀析出.综上所述,经过 1 h 的消解,待测元素已基本得到溶出,此时不宜增加消解时间,否则会导致个别元素的测定结果不准确.

表 2 消解时间对 GSS-5、GSS-8 Ba、Pb 回收率的影响

标样编号	GSS-5-1h	GSS-5-2h	GSS-5-3h	GSS-5-4h	GSS-8-1h	GSS-8-2h	GSS-8-3h	GSS-8-4h
Ba	91.5%	9.7%	5.6%	1.3%	57.7%	55.2%	54.1%	54.2%
Pb	107.9%	98.1%	92.3%	86.0%	94.8%	92.9%	92.8%	92.6%

2.1.3 消解温度的优化

消解温度过低会导致酸与样品反应不完全,而过高则会导致聚丙烯定量管的变形甚至破损(聚丙烯熔点约 160 ℃).经过验证,最佳消解温度为 125 ℃.值得注意的是,125 ℃ 为实际管温,并不是指消解仪设置温度,因为消解仪温度和管温由于导热性差异存在一定差值.实际操作中管温可采用在定量管中加入石英砂,插入温度计进行考察.

经过上机检测,大部分消解后的试液中虽残留一定的残渣,但待测元素的测定值均符合标样值,可见残渣不影响测定结果.在实际土壤样品的检测过程中,建议样品在烘干、研磨之后过 200 目以上的筛,以得到细致而均匀的样品,可在不增加称样量的前提下提升样品代表性.

2.2 ICP-MS 调谐过程对检测结果的影响及参数优化

由于土壤样品基体较为复杂,仪器调谐对分析结果影响非常大.在土壤分析中,由于待测元素含量大部分在 1 mg·kg⁻¹ 以上,所以灵敏度不是最主要的调谐关注点,而应重点调谐背景噪声和质谱干扰物的含量.待测元素受到的主要质谱干扰为氧化物干扰,例如 Ag 和 Cd 等元素分别受到 ZrO⁺ 和 MoO⁺ 严重的质谱干扰.所以在保证灵敏度的情况下,如何有效降低氧化物的产率就成为调谐的重点.

(1) 雾化气流量的调谐: CeO/Ce(156/140) 需控制在 < 0.3%, 否则会严重影响部分元素的准确度.当采用默认 CeO/Ce=0.5%, 部分标准物质测定结果对于认定值的回收率在 150% 到 400% 不等,无法满足检测要求.当 CeO/Ce=0.2% 时,所有标准物质回收均有明显改善.在具体调谐过程中,在满足灵敏度最低的 0.1 μg·kg⁻¹, ¹¹¹Cd 有稳定检测器脉冲计数(100 CPS 以上,空白 < 10 CPS)的基础上,尽量减小雾化气流量.经过优化,最终选择的雾化气流量为 0.915 L·min⁻¹.

(2) 射频发生器功率调谐: 射频发生器功率过低会导致基体效应增加,同时氧化物质谱干扰增加;而功率过高会使待测元素进一步电离生成双电荷,导致灵敏度下降.经过调谐,最优的射频发生器功率为 1420 W.

2.3 待测元素质量数与内标元素的选择

内标元素的选择遵循在尽量满足质量数、电离能相近原则下,按标准物质分析结果更准确为准;内标元素不宜设置过多,否则会造成分析方法的复杂化;内标元素浓度应遵循比样品中待测元素浓度高 10² 数量级以上,但浓度不宜过高,否则会造成检测器计数饱和.经过评估,待测元素 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 的推荐内标元素为 ⁷²Ge; Mo、Cd、Sb、Ag、Ba、Tl、Pb 的推荐内标元素为 ¹⁰³Rh.

此外,Co、Ni、Cu、Zn、As 等中质量数待测元素也可选择 ¹⁰³Rh 作为内标,而 Ba、Tl 可以选择 ¹⁸⁷Re 作为内标.需要注意的是:在实际土壤样品检测中,可根据加标回收来调整内标的选用,以得到最准确的检测结果.

2.4 碰撞气流量的优化

在检测过程中,所有元素均采用 KED(碰撞)模式,且采用统一的碰撞气流量.碰撞气采用高纯(纯度 > 99.999%) He. 由于 He 流量过低会导致多原子离子干扰无法有效去除,而过高有会导致待测元素灵敏度过低.利用仪器自带的 KED 方法优化功能,得到最优的 He 流量为 5.1 mL·min⁻¹.

2.5 样品检测

对 27 个来源于不同地区的沉积物标准样品进行检测,实测值回收率见图 1.

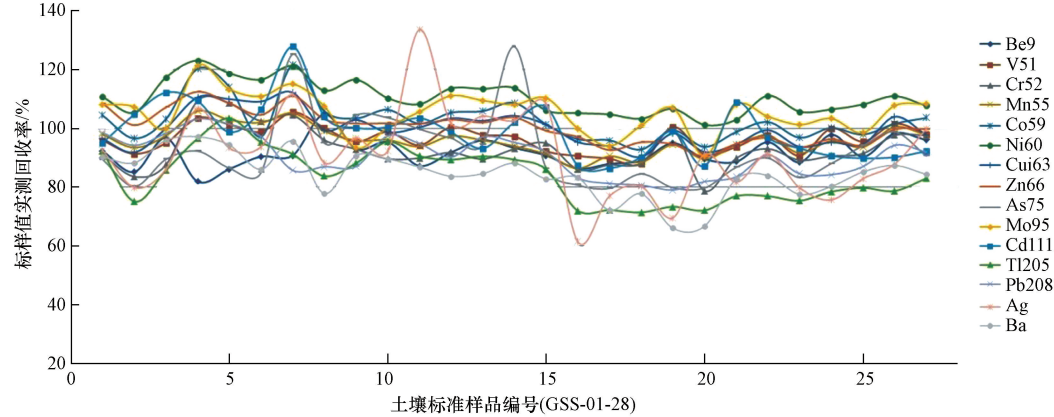


图 1 标样实测值回收率分布图

注: GSS-01: 黑龙江西林铅锌矿区的暗棕壤; GSS-02: 内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土; GSS-03: 山东掖县焦家黄棕壤; GSS-04: 广西宜山石灰岩风化土; GSS-05: 湖南七宝山砂卡岩铜多金属矿区黄红壤; GSS-06: 广东阳春多金属矿区黄色红壤; GSS-07: 广东徐闻玄武岩砖红壤; GSS-08: 陕西洛川黄土; GSS-09: 洪泽湖沉积物; GSS-10: 松嫩平原; GSS-11: 辽河平原; GSS-12: 新疆北部; GSS-13: 华北平原; GSS-14: 四川盆地; GSS-16: 珠江三角洲; GSS-17: 内蒙古乌拉特后旗沙化土; GSS-18: 内蒙古杭锦旗后旗盐碱土; GSS-19: 青海省海晏县棕漠土; GSS-20: 新疆鄯善盐碱土; GSS-21: 新疆石河子市灰钙土; GSS-22: 山东省日照市黄河滩涂沉积物; GSS-23: 浙江省象山山东海滩涂沉积物; GSS-24: 广东省阳江市南海滩涂沉积物; GSS-25: 陕西省洛川黄土; GSS-26: 安徽五河淮河沉积物; GSS-27: 江苏省张家港长江沉积物; GSS-28: 湖南省益阳市湘江沉积物

除了 Tl、Ba 平均回收率偏低(84%)之外,其余元素平均回收率均在 90%—110%之间.在测定标准物质的 405 个有效数据中,回收率在 80%—120%之间有 376 个,占总数据 93%;回收率低于 70%有 22 个,占总数据 5.4%,其中大部分出现在 Tl 与 Ba 元素中(共 17 个);回收率高于 120%的共 7 个,占总数据 1.7%.需要说明的是:所有标准物质的测定数据均是连续的、一次性进样情况下测定,对于日常土壤分析测定具有参考价值.

检测过程中的仪器稳定性由在连续进样的 4 h 中,每隔 1 h 读取 1 个 GSS-28 的数据进行评估.回收率曲线图见图 2.可见,仪器在 4 h 之内展现了很好的稳定性,除 Cd 由于含量较低($0.53\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)表现出了较大波动性外,其余各元素的读数波动均在 $\pm 10\%$ 以内.

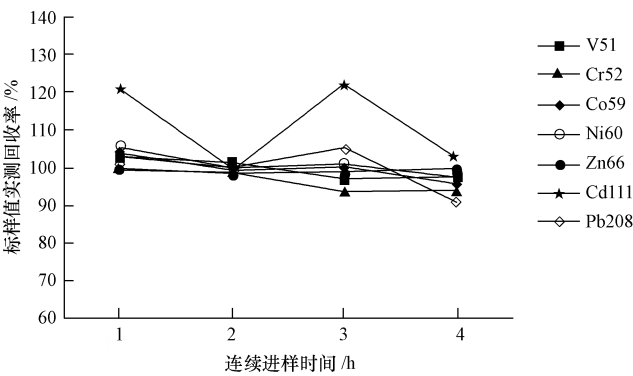


图 2 4 h 内每隔 1 h 读取 1 次 GSS-28 的回收率数据

3 结论

由 PerkinElmer 公司技术专家开发的土壤快速消解法与传统电热板消解法和微波消解法相比,过程简单,用时大大缩短;消解过程不需要人为干预,可尽可能地避免人为操作带来的误差,消解过程使用一次性聚丙烯定量管,可避免消解管重复使用带来的样品间的交叉污染;消解容器为半密闭容器,可避免敞开式消解带来的外界污染;消解过程用酸量少,对实验环境和一线分析人员的健康非常友好.此方法不仅适用于 ICP-MS 的检测,也适用于 ICP-OES.本文深入探讨了消解过程,以及后续 ICP-MS 检测过程中条件对测定结果的影响,并总结出最优化的条件,为实际大批量土壤样品的检测工作提供参考.值得注意的是:虽然经过细致的条件优化,但 27 个标样的 16 个待测元素的检测结果在一次性测定中并不能完全符合标样值,希望在后续的工作中继续深入探讨和优化实验条件,获得质量更高的检测结果.