

微波消解和 ASD 消解 ICP - MS 测定土壤中重金属元素的比较

王媛媛,路新燕,王楠,陈纯,高勇,刘丹,彭华
(河南省环境监测中心,河南 郑州 450004)

摘要:采用微波消解和 ASD 消解 2 种消解方式对不同土壤样品进行消解,ICP - MS 测定其中重金属含量。微波和 ASD 2 种消解方式均能够较好地提取土壤中的 Cr、Co、Ni、Mn 和 V 元素,实验结果的相对误差和相对标准偏差均 $\leq 10\%$,符合实验分析的要求。微波消解精密度优于 ASD,可作为优先选择的前处理方法。

关键词:微波消解;ASD;土壤;ICP - MS;重金属

中图分类号:O657.3;X833

文献标志码:B

文章编号:1674 - 6732(2015)05 - 0025 - 03

Comparison between Microwave Digestion and Automatic Sample Digestion in the Determination of Heavy Metals in Soil Using ICP-MS

WANG Yuan-yuan, LU Xin-yan, WANG Nan, CHEN Chun, GAO Yong, LIU Dan, PENG Hua
(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: Soil samples were digested by microwave digestion and automatic sample digestion (ASD) separately, and ICP-MS was used to determine heavy metals in the digestion solution. Both methods were shown well in extracting Cr, Co, Ni, Mn and V in soil, and the relative error and RSD were less than 10%, which were consistent with the requirements for laboratory analysis. The microwave digestion method was shown to have higher precision than the ASD method. Therefore, it was a preferred choice of pretreatment.

Key words: Microwave digestion; ASD; Soil; ICP-MS; Heavy metal

土壤是人类赖以生存和发展的最根本的物质基础^[1],土壤重金属污染具有隐蔽性、潜伏性、不可逆性和长期性^[2]。快速准确测定土壤中的重金属含量,是环境监测中一项极其重要的工作。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS)是高灵敏度的分析仪器,它能够快速检测少量样品中的多种元素,具有检出限低、干扰少、线性范围宽、灵敏度高优点,被广泛应用于环境监测领域^[3-5]。

不同前处理方法对土壤中重金属测定的准确性、重复性影响较大^[6]。土壤样品消解多采用电热板加热、烘箱加热、高压罐密闭消解和微波消解。电热板消解土壤样品耗时且重现性较差,一次处理样品量少,赶酸容易造成易挥发组分的损失。烘箱加热受热从外到内温度和压力不均衡,导致样品溶解不完全。高压罐消解有一定危险性,需要人工调节消解时间和温度,产生的酸雾对人体伤害大。

微波消解(MW)是在传统湿法消解的基础上

发展起来的现代湿法消解技术,利用微波产生内加热和吸收极化作用,使样品在高温高压下于封闭容器溶解,样品用量少、方便快捷,目标分析物损失小,受基体干扰小^[7]。

无机样品全自动消解装置(ASD)具有电热板消解的功能,并且全自动化,具有危险性小、一次性处理样品量大、立体加热更均匀等优点,也是优先选用的前处理方法之一^[8]。

采用微波消解和 ASD 消解 2 种方式对不同土壤样品进行消解,ICP - MS 测定重金属含量,对测定准确度和精密度进行评价,为土壤重金属 ICP - MS 测定的前处理方法选择提供一定的参考依据。

收稿日期:2015 - 02 - 25;修订日期:2015 - 06 - 10

基金项目:国家仪器科技开发重大专项资助项目(2011YQ060100)

作者简介:王媛媛(1983—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

安捷伦 7500cx ICP-MS;德国 MWS-3 微波消解仪;DEENA 无机样品全自动消解装置(ASD);梅特勒万分之一电子分析天平。实验所用试剂均为优级纯,所有实验用水均为超纯水;金属元素标准溶液为安捷伦公司 8500-6940 多元素混标,储备液浓度为 10 mg/L;内标溶液为安捷伦公司 5188-6525 内标溶液,储备液浓度为 100 mg/L;等离子工作气和辅助气均为 99.9% 的高纯氩气;土壤使用国家标准土壤样品。

1.2 样品前处理

1.2.1 微波消解

称取约 0.50 g 土壤样品于微波消解罐中,加入双氧水 1.0 mL,静置待反应平稳后,加入硝酸 9.0 mL,氢氟酸 3.0 mL,置于微波消解仪中,10 min 上升至 180 °C,保持 10 min。冷却后转移至聚四氟乙烯烧杯中,加入高氯酸 1.0 mL,电热板加热赶酸至近干,冷却至室温,超纯水定容至 50.0 mL。

1.2.2 ASD 消解

准确称取约 0.50 g 土壤样品于 ASD 消解罐中,加入硝酸 3.0 mL,110 °C 预消解 30 min;加硝酸 6.0 mL,氢氟酸 3.0 mL,130 °C 消解 60 min;加入高氯酸 2.0 mL,150 °C 赶酸至近干,冷却至室温,超纯水定容至 50.0 mL。

1.3 样品测定

用 1.2 描述的 2 种前处理方法分别消解标准土壤 ESS2 和 ESS4,用 1.2.1 描述的微波消解方法消解标准土壤 GSS8 和 ESS3,各 6 个平行,每批样品测定 2 个全程序空白。处理好的样品稀释 10 倍后,ICP-MS 直接进样测定 Cr、Co、Ni、Mn 和 V,外标法定量。在线加入内标,内标溶液为含 Li、Sc、Ge、In、Tb、Lu、Rh 和 Bi 各 50 μg/L 的混合离子溶液。

2 结果和讨论

2.1 准确度的比较

微波和 ASD 消解标准土壤 ESS2 和 ESS4 测定结果的相对误差见图 1。由图 1 可见,2 种方法消解标准土壤 ESS2 和 ESS4,5 种元素测定值与真值的相对误差均 ≤ ±10%,2 种消解方法的准确度都较好。

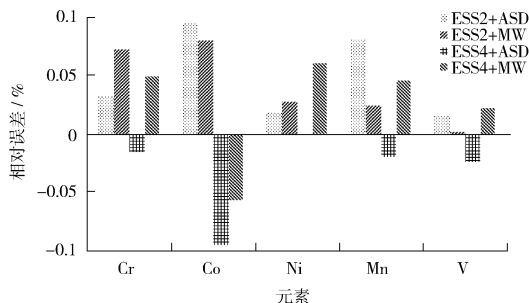


图 1 微波和 ASD 消解标准土壤 ESS2 和 ESS4 测定结果的相对误差

按照消解方法分析,对于 ESS2 来说,2 种消解方法,相对误差都是 Co 最大,V 最小。对 ESS4 来说,微波消解样品中,Ni 相对误差在 5 种元素中最大,V 最小;ASD 消解样品中,Co 的相对误差在 5 种元素中最大,Ni 最小。

按照土壤类型分析,ESS2 为棕壤,ESS4 为褐土。ASD 消解样品,除 V 外,ESS2 测定值的相对误差均 ≥ ESS4。微波消解样品,ESS2 的测定结果 Cr 和 Co 元素相对误差 > ESS4,而 Ni、Mn 和 V 相对误差 < ESS4。

2 种方法消解 ESS2,5 种元素的相对误差均为正误差。微波消解样品 ESS4,除 Co 为负误差,其余 4 种元素的相对误差均为正误差;ASD 消解样品 ESS4 全部为负误差。

我国土壤类型繁多,成土母质及成土过程差异很大,土壤样品的基质可能存在较大差异。在消解过程中,虽然加入同样的酸消解体系,但因土壤性质不同,消解效果会差异很大^[7-10]。

2.2 精密度的比较

微波和 ASD 消解标准土壤 ESS2 和 ESS4 测定结果的标准偏差见图 2。

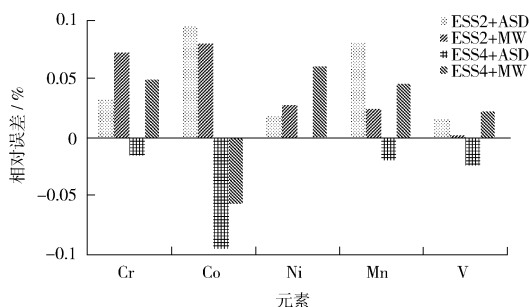


图 2 微波和 ASD 消解标准土壤 ESS2 和 ESS4 测定结果的标准偏差

由图2可见,2种方法消解标准土壤 ESS2 和 ESS4,5种元素测定相对标准偏差均 $\leq 10\%$,精密密度都较好。

ASD 消解的样品相对标准偏差大于微波消解的样品,微波消解精密密度优于 ASD 消解。ASD 消解的样品,ESS4 的相对标准偏差 $> ESS2$;微波消解的样品,除 Cr 略低外,ESS2 的相对标准偏差 $> ESS4$ 。

2.3 微波消解不同类型土壤的比较

表1 微波消解标准土壤 ESS3 和 GSS8 测定结果

| 微波消解 | | Cr | Co | Ni | Mn | V |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| GSS8 | 相对标准偏差 | 9.59 | 7.80 | 9.46 | 8.07 | 9.11 |
| | 相对误差 | -5.60 | -9.50 | -4.79 | -3.66 | -2.31 |
| ESS3 | 相对标准偏差 | 7.96 | 6.02 | 7.89 | 8.13 | 9.45 |
| | 相对误差 | 1.21 | -9.63 | -8.38 | -8.71 | 7.57 |

3 结语

微波和 ASD 2种消解方式均能够较好地提取土壤中的 Cr、Co、Ni、Mn 和 V 元素,实验结果的相对误差和相对标准偏差均 $\leq 10\%$,符合实验分析的要求。微波消解精密密度优于 ASD,可作为优先选择的前处理方法。在前处理方法的选择上,要综合考虑土壤的性质,选择适合的酸体系和前处理方法。

[参考文献]

- [1] 王明聪,成杰民,纪发文,等.土壤重金属环境质量评价基准体系探讨[J].内蒙古环境科学,2007,19(4):75-77.
- [2] 李广云,曹永富,赵书民,等.土壤重金属危害及修复措施[J].山东林业科技,2011,41(6):96-101.
- [3] 加那尔别克·西里甫汗,张霖琳,滕恩江,等.电感耦合等离

子质谱法在土壤环境监测中的应用及进展[J].环境化学,2011,30(10):1799-1804.

选用微波消解作为前处理方法,消解2种性质不同的标准土壤 GSS8 和 ESS3,测定结果的相对误差和相对标准偏差见表1。由表1可见,消解标准土壤 GSS8 和 ESS3,5种元素测定值的相对标准偏差和相对误差均 $\leq 10\%$ 。除 Cr 外,其余4种元素测定值的相对误差 ESS3 均大于 GSS8。GSS8 样品中5种元素测定值的相对误差均为负误差,ESS3 测定值中 Cr 和 V 为正误差,其余为负误差。2种土壤测定值的相对误差中,都是 Co 元素最大。

- [4] 姜娜.电感耦合等离子体质谱技术在环境监测中的应用进展[J].中国环境监测,2014,30(2):118-124.
- [5] 袁静.微波消解-ICP-MS 测定土壤和底泥中的12种金属元素[J].中国环境监测,2012,28(5):96-99.
- [6] 刘传娟,刘凤枝,蔡彦明,等.不同前处理方法-ICP-MS 测定土壤中的重金属[J].分析试验室,2009,28(S1):91-94.
- [7] 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,2007,47(2):223-225.
- [8] 龙加洪,谭菊,吴银菊,等.土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J].中国环境监测,2013,29(1):123-126.
- [9] 倪刘建,程滢,毛慧.微波消解-氢化物发生原子荧光法测定土壤中的砷[J].环境监控与预警,2013,5(1):30-32.
- [10] 陈纯,刘丹,路新燕.ASD-ICP-AES 联用快速测定土壤中部分重金属[J].环境监控与预警,2011,3(2):16-20.

(上接第15页)

[参考文献]

- [1] SUBRAMANIAN S V, KAWACHI I. Income inequality and health: What have we learned so far[J]. Epidemiologic Reviews, 2004, 26(1):78-91.
- [2] SUBRAMANIAN S V, KAWACHI I. Whose health is affected by income inequality a multilevel interaction analysis of contemporaneous and lagged effects of state income inequality on individual self-rated health in the United States[J]. Health & Place, 2006, 12(2):141-156.
- [3] WILKINSON R C, PICKETT K E. Income inequality and population health: A review and explanation of the evidence[J]. Social Science & Medicine, 2006, 62(7):1768-1784.
- [4] 叶礼奇.基尼系数计算方法[J].中国统计,2003,9(4):58.

- [5] 罗日美.从基尼系数看居民收入差距[J].统计观察,2005,8(6):89-90.
- [6] 王金南,逮元堂,周劲松,等.基于 GDP 的中国资源环境基尼系数分析[J].中国环境科学,2006,26(1):111-115.
- [7] 王丽琼.中国能源利用效率区域差异基尼系数分析[J].生态环境学报,2009,18(3):974-978.
- [8] 张音波,麦志勤,陈新庚,等.广东省城市资源环境基尼系数[J].生态学报,2008,28(2):728-734.
- [9] 刘颖,谢萌,丁勇.对基尼系数计算方法的比较与思考[J].统计与决策,2004(9):15-16.
- [10] 朱增银,周金金,严彬,等.通榆河南段控制单元最大日负荷估算及分配研究[J].环境监控与预警,2013,5(4):35-39.
- [11] 陈静,吕丹,许鹏飞.基于环境行为的企业环境管理评价研究——以 H 省为例[J].环境监控与预警,2014,6(6):58-60.