

土壤重金属元素的前处理技术初探 ——微波消解-ICP-MS法

徐悦

(连云港市农产品质量监督检验测试中心, 江苏 连云港 222001)

摘要: 为防治土壤重金属污染, 维持生态平衡, 保护人体健康, 探寻简便、快捷、准确、定量分析土壤重金属元素含量的方法, 利用微波消解-ICP-MS法对土壤标准样品中7种重金属元素(Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb和Hg)的前处理技术进行研究, 结果表明: 不同的硝酸+氢氟酸体系在分析不同土壤标准样品中的7种重金属元素时, 用法、用量不尽相同; 土壤标准样品ESS-7a在硝酸+氢氟酸(预消解6+3, 二次消解3+0, mL)和土壤标准样品ESS-8a在硝酸+氢氟酸(预消解5+2, 二次消解3+0, mL)加酸体系下的测定结果与标准值基本符合; 这2种方法用酸量少, 简便快捷, 环境污染少, 准确度和精密度都较高, 因此可以作为同时测定这7种元素的前处理方法。

关键词: 微波消解; 土壤; 重金属; 测定; 前处理

Preliminary Study on Pretreatment Technology of Heavy Metal Elements in Soil with the Method of Microwave Digestion and ICP-MS

XU Yue

(Lianyungang Agricultural Products Quality Supervision, Inspection and Test Center, Lianyungang 222001, China)

Abstract: In order to prevent and control of soil pollution with heavy metal elements, maintain ecological balance and protect human health, a simple, rapid, accurate and quantitative analysis method of soil heavy metal contents was explored. The pretreatment technology of seven heavy metal elements (Cr, Cu, Zn, As, Cd, Pb and Hg) in soil standard samples by the method of microwave digestion and ICP-MS was studied. The results showed that in the analysis of seven heavy metal elements in different soil standard samples, the usage and dosage of nitric acid + hydrofluoric acid systems were different. The determination results of soil standard sample ESS-7a in nitric acid + hydrofluoric acid (6 mL+3 mL in predigestion, 3 mL+0 mL in redigestion) and soil standard sample ESS-8a in nitric acid + hydrofluoric acid (5 mL+2 mL in predigestion, 3 mL+0 mL in redigestion) systems were basically consistent with the standard values. These two methods were using less acid, simple and quick, less environmental pollution, high accuracy and precision, so they could be used as pretreatment methods for simultaneous determination of these seven elements.

Keywords: microwave digestion; soil; heavy metal; determination; pretreatment

土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一, 也是人类生态环境的重要组成部分。土壤污染不

收稿日期: 2021-08-20

但影响农产品的产量与品质,而且涉及大气和水环境质量,并可通过食物链危害动物和人类的生命和健康;因此,建立一种简单、高效、准确度高的土壤重金属元素检测方法对保障人们的生活有重要意义。

土壤中重金属元素主要以氧化物形态存在,测定其含量的关键在于前处理消解方法,常规的湿法消解、干灰化法消解存在消解不完全、准确性不高等缺点^[1]。微波消解是一项结合密闭高压和微波进行消解的前处理技术^[2],具有高效快速、密闭污染小、试剂用量少、元素不易损失(如挥发组分Hg、As)、操作简便等优点,在样品前处理方面的应用日趋成熟^[3]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有高灵敏度和精度、宽线性动态范围、强抗基体干扰能力以及高效率分析等优点^[4],已被广泛应用于环境、动植物及生化、化学化工、地质、有色金属及其合金、食品及饮料、核工业等领域的各类样品中无机成分的分析检测,且操作简单,进样量少,定量准确、迅速,可同时检测多种元素。本试验采用ICP-MS测定土壤样品中的重金属含量,以期寻找一种用酸量少、简便快捷、环境污染少、准确度和精密度都较高的方法,以更好地满足基体复杂的土壤样品中重金属元素含量的测定工作需求。

1 材料和方法

1.1 试验材料和仪器

1.1.1 试验材料

土壤标准样品GBW07407a(ESS-7a)采样地区为广东省徐闻县,雷州半岛背景区土壤;GBW07408a(ESS-8a)采样地点在陕西省洛川县,黄土高原土壤;均购于中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所。

重金属混合标准溶液(1 g/L,包含Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb)和Hg标准溶液(10.0 $\mu\text{g/mL}$),均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心。优级(提纯)硝酸、优级纯氢氟酸,均为默克化工技术(上海)有限公司产品。

1.1.2 试验仪器

同心雾化器(Agilent 7900 ICP-MS MicroMist)、微波消解仪(CEM MARS6)、高

压密封消解罐。

1.2 试验方法

1.2.1 7种重金属元素标准曲线绘制

分别吸取2.5 mL重金属混合标准溶液和Hg标准溶液到50 mL容量瓶中,用1%硝酸定容至刻度线,摇匀,配制成重金属混合溶液,再依次吸取不同体积的重金属混合标准溶液,用1%硝酸稀释至50 mL容量瓶中,配制成不同浓度标准溶液(表1)。Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb均为0、1、5、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 这7个级别,Hg是0.0、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 6个级别。

设置ICP-MS仪器的工作条件为氩气压力650~750 kPa,反应气(氢气和氦气)压力60~100 kPa,循环水为蒸馏水,压力230~400 kPa,室内温度控制在25 $^{\circ}\text{C}$ 。要求排风量为10~15 m/s。仪器的各项工作参数优化完成后,进样针依次由低浓度到高浓度对标准溶液(包括空白)进行测定。以各元素的标准质量浓度为横坐标,试液中待测元素的测定值为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.2 土壤样品消解

设置3种不同的加酸处理方法进行土壤标准样品预处理(表2),之后采用相同程序进行微波消解,微波消解结束后,再在3种不同预处理方法基础上又试验了3种不同的消解方法,最终总结出测定结果与保证值基本符合、重复性较好、用酸量少、简便快捷、准确度和精密度均较高的消解方法。具体操作步骤如下。

1.2.2.1 预消解过程

准确称取0.2 g土壤标准样

表1 7种重金属元素标液浓度

元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Cr	0	1.0	5	10	50	100	200
Cu	0	1.0	5	10	50	100	200
Zn	0	1.0	5	10	50	100	200
As	0	1.0	5	10	50	100	200
Cd	0	1.0	5	10	50	100	200
Pb	0	1.0	5	10	50	100	200
Hg	0	0.5	1	5	10	20	—

品ESS-7a于高压密封消解罐的消解管中,共称取27个样品,3个样品为1组,共9组,编号如表2;同样方法处理土壤标准样品ESS-8a并编号;再分别加入表2不同的酸体系。放入电热板中150℃预消解30 min。消解过程中注意观察样品情况并记录。每次试验都做2个空白样品(不加土样)。

1.2.2.2 微波消解 预消解完成后冷却至室温,盖好盖子转移到微波消解仪中,摆好顺序进行消解。设置微波消解程序,设置温度190℃,爬升时间30 min,保持时间25 min,功率1 100 W。

1.2.2.3 二次消解 微波消解完成后冷却至室温,放至电热板上继续加酸消解,电热板温度设置为150℃,根据表3消解方法加入不同的酸体系。

第2次消解时间根据样品消解情况决定,消解过程中随时观察样品情况,保证样品不少于0.5 mL。消解至样品体积介于0.5~1.0 mL时,从赶酸板取出、冷却至室温后,用纯净水定容至50 mL容量瓶中,取上清液上机检测。

1.2.2.4 消解效果评定 预消解过程中,消解液和残渣呈黄色时,表明消解完全,浅黄色表明消解更充分。二次消解过程中,消解液澄清、无色,残渣灰白,表明消解完全,残渣越少则消解更充分;消解液浑浊、黄或浅黄色、残渣灰黑,

表明未消解完全。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的建立

通过绘制各元素的标准曲线,得到7种重金属元素的线性方程如表4所示,结果表明这7种重金属元素的线性关系良好,校正系数均达0.999 7及以上。

2.2 不同加酸体系对消解结果的影响

2.2.1 加酸体系对预消解结果的影响

加酸体系预消解情况见表2。土壤标准样品ESS-7a在3预消解体系(HNO_3 6 mL+HF 3 mL)处理下,消解液和残渣都呈浅黄色,消解很充分;土壤标准样品ESS-8a在2预消解体系(HNO_3 5 mL+HF 2 mL)处理下,消解液和残渣都呈浅黄色,消解很充分。

2.2.2 加酸体系对二次消解的影响

土壤标准样品ESS-7a在3-2消解体系即 HNO_3 +HF (6+3, 3+0, mL)下,消解液无色透明,仅有少量灰白残渣,无悬浮物,表明土壤基质消解完全;在3-1与3-3消解体系下,消解液虽澄清,但有灰白色沉淀;而1-1—2-3消解体系下的消解液在定容后均呈悬浊状态,有灰色沉淀及悬浮物,说明其未消解完全。土壤标准样品

表2 土壤预处理加酸体系及其预消解情况

预消解处理	消解方法		ESS-7a					ESS-8a				
	HNO_3 / mL	HF/ mL	样品编号			消解液颜色	残渣颜色	样品编号			消解液颜色	残渣颜色
1	5	0	7-1-1	7-1-4	7-1-7	黄色	黄色	8-1-1	8-1-4	8-1-7	黄色	黄色
			7-1-2	7-1-5	7-1-8			8-1-2	8-1-5	8-1-8		
			7-1-3	7-1-6	7-1-9			8-1-3	8-1-6	8-1-9		
2	5	2	7-2-1	7-2-4	7-2-7	黄色	黄色	8-2-1	8-2-4	8-2-7	浅黄	浅黄
			7-2-2	7-2-5	7-2-8			8-2-2	8-2-5	8-2-8		
			7-2-3	7-2-6	7-2-9			8-2-3	8-2-6	8-2-9		
3	6	3	7-3-1	7-3-4	7-3-7	浅黄	浅黄	8-3-1	8-3-4	8-3-7	黄色	黄色
			7-3-2	7-3-5	7-3-8			8-3-2	8-3-5	8-3-8		
			7-3-3	7-3-6	7-3-9			8-3-3	8-3-6	8-3-9		

ESS-8a在2-2消解体系即HNO₃ + HF (5 + 2, 3 + 0, mL) 下, 消解液无色透明, 仅有少量沉淀, 无悬浮物, 表明土壤基质消解完全; 在2-1与2-3消解体系下, 消解液虽无色澄清, 但有灰白色沉淀; 而1-1—3-3消解体系下的消解液在定容后均呈悬浊状态, 有灰色沉淀及悬浮物, 说明土壤基

质未消解完全。

2.3 消解结果验证

从表5可以看出, 土壤标准样品ESS-7a在1消解体系也就是预消解处理加入HNO₃ 5 mL + HF 0 mL下, Cr、Cu、Zn、Pb、Hg元素测出的结果普遍偏小, As、Cd则偏大; 在2消解体系下

表3 土壤二次消解加酸体系和消解情况

消解处理	消解方法		ESS-7a				ESS-8a			
	HNO ₃ /mL	HF/mL	样品编号	消解液颜色	残渣颜色	消解评价	样品编号	消解液颜色	残渣颜色	消解评价
1-1	0	0	7-1-1	黄色	灰黑	不完全	8-1-1	黄色	灰黑	不完全
			7-1-2				8-1-2			
			7-1-3				8-1-3			
1-2	3	0	7-1-4	浅黄	灰色	不完全	8-1-4	浅黄	灰色	不完全
			7-1-5				8-1-5			
			7-1-6				8-1-6			
1-3	3	2	7-1-7	浅黄	灰色	不完全	8-1-7	浅黄	灰色	不完全
			7-1-8				8-1-8			
			7-1-9				8-1-9			
2-1	0	0	7-2-1	黄色	灰色	不完全	8-2-1	无色	灰白	完全
			7-2-2				8-2-2			
			7-2-3				8-2-3			
2-2	3	0	7-2-4	浅黄	灰色	不完全	8-2-4	无色	少量灰白	完全
			7-2-5				8-2-5			
			7-2-6				8-2-6			
2-3	3	2	7-2-7	浅黄	灰色	不完全	8-2-7	无色	灰白	完全
			7-2-8				8-2-8			
			7-2-9				8-2-9			
3-1	0	0	7-3-1	无色	灰白	完全	8-3-1	黄色	灰黑	完全
			7-3-2				8-3-2			
			7-3-3				8-3-3			
3-2	3	0	7-3-4	无色	少量灰白	完全	8-3-4	浅黄	灰色	完全
			7-3-5				8-3-5			
			7-3-6				8-3-6			
3-3	3	2	7-3-7	无色	灰白	完全	8-3-7	浅黄	灰色	完全
			7-3-8				8-3-8			
			7-3-9				8-3-9			

表4 各元素线性回归方程

测定元素	线性方程/ ($\mu\text{g/L}$)	校正系数	检出限/ ($\mu\text{g/L}$)
Cr	$Y = 9\,922.965\,4x + 915.620\,0$	1.000 0	0.150
Cu	$Y = 11\,969.625\,5x + 1\,535.700\,0$	1.000 0	0.009
Zn	$Y = 1\,743.324\,9x + 4\,519.796\,7$	0.999 9	0.080
As	$Y = 1\,317.607\,6x + 13.333\,3$	1.000 0	0.150
Cd	$Y = 2\,880.270\,4x + 28.890\,0$	0.999 9	0.120
Pb	$Y = 28\,575.120\,344x + 0.000\,000$	0.999 9	0.100
Hg	$Y = 6\,194.226\,9x + 72.676\,7$	0.999 7	0.002

表5 不同消解体系下7种重金属元素含量 (mg/kg) 及标准偏差

土壤标准样品	消解体系	样品编号	Cr		Cu		Zn		As		Cd		Pb		Hg	
			含量	标准偏差	含量	标准偏差	含量	标准偏差	含量	标准偏差	含量	标准偏差	含量	标准偏差	含量	标准偏差
ESS-7a	1-1	7-1-1—7-1-3	350	1.86	73	1.25	150	1.25	5.5	2.11	0.38	1.54	10.1	1.74	0.048	3.12
	1-2	7-1-4—7-1-6	352	2.54	76	1.98	156	1.52	5.7	2.47	0.38	1.58	10.6	2.08	0.045	3.21
	1-3	7-1-7—7-1-9	351	2.14	76	1.69	159	1.65	5.6	2.17	0.37	1.87	11.5	1.87	0.046	5.12
	2-1	7-2-1—7-2-3	306	1.87	72	1.87	154	1.77	4.9	2.14	0.35	1.44	15.3	0.78	0.049	3.85
	2-2	7-2-4—7-1-6	310	1.65	72	1.79	158	1.78	4.8	2.18	0.32	1.77	16.3	0.89	0.048	3.89
	2-3	7-2-7—7-2-9	309	1.74	73	1.78	151	1.79	4.7	2.74	0.31	1.87	15.9	0.96	0.047	3.84
	3-1	7-3-1—7-3-3	354	1.58	76	1.57	172	1.58	4.5	1.82	0.26	1.51	17.9	0.88	0.065	2.19
	3-2	7-3-4—7-3-6	365	1.69	83	1.59	180	1.57	4.2	1.86	0.23	1.22	18.5	0.84	0.062	2.54
	3-3	7-3-7—7-3-9	357	1.21	89	1.56	172	1.55	4.3	1.87	0.24	1.41	17.5	0.87	0.073	2.65
	标准值		379±24		84±7		187±13		4.2±1.1		0.23±0.08		18.3±2.1		0.058±0.008	
ESS-8a	1-1	8-1-1—8-1-3	55	1.15	18	1.52	80	2.58	18	2.01	0.10	1.87	15	1.98	0.014	2.33
	1-2	8-1-4—8-1-6	56	2.08	19	1.98	81	2.54	16	2.11	0.11	1.85	14	1.71	0.016	2.98
	1-3	8-1-8—8-1-9	55	1.21	17	1.87	79	2.14	16	1.45	0.10	1.89	16	1.57	0.019	3.02
	2-1	8-2-1—8-2-3	70	0.91	20	0.87	70	1.21	15	0.98	0.11	1.54	18	1.28	0.020	2.11
	2-2	8-2-4—8-2-6	63	0.85	25	0.96	67	1.05	14	0.97	0.14	1.21	22	1.27	0.028	2.01
	2-3	8-2-8—8-2-9	71	0.98	21	0.82	71	1.56	15	0.98	0.17	1.12	18	1.58	0.021	2.54
	3-1	8-3-1—8-3-3	56	1.04	15	2.13	89	1.54	14	1.89	0.17	1.87	25	1.32	0.013	2.74
	3-2	8-3-4—8-3-6	56	1.45	14	1.97	90	1.98	15	1.78	0.18	1.55	26	1.95	0.010	2.41
	3-3	8-3-8—8-3-9	57	1.21	16	1.78	89	1.87	14	1.87	0.19	1.22	27	1.75	0.011	2.75
	标准值		65±4		24±2		66±3		13.2±1.4		0.14±0.02		21±2		0.027±0.005	

也就是预处理加入 HNO_3 5 mL+ HF 2 mL, Cr、Cu、Zn、Pb、Hg元素测出的结果偏小, As、Cd则偏大; 在3消解体系下也就是预处理加入 HNO_3 6 mL+ HF 3 mL, 7种元素的结果最靠近标准值, 其中3-2消解体系也就是预处理加入 HNO_3 6 mL+ HF 3 mL, 二次处理加入 HNO_3 3 mL+ HF 0 mL的结果最符合标准值。总之, 土壤标准样品ESS-7a在3-1、3-2、3-3消解体系下结果最好, 7种元素的测定数值都在标准值范围内, 综合考虑测定值和标准值, 认为土壤标准样品ESS-7a在3-2消解体系下结果最好。

土壤标准样品ESS-8a在1消解体系下也就是预处理加入 HNO_3 5 mL+ HF 0 mL, Cr、Cu、Cd、Pb、Hg元素测出的结果普遍偏小, Zn、As则偏大; 在2消解体系下也就是预处理加入 HNO_3 5 mL+ HF 2 mL, 二次处理加入 HNO_3 3 mL+ HF 0 mL, 7种元素的结果最符合标准值, 结果最好; 在3消解体系也就是预处理加入 HNO_3 6 mL+ HF 3 mL下, Cr、Cu、Hg元素测出的结果普遍偏小, 而Zn、As、Cd、Pb元素测出的结果普遍偏大(表5)。

总之, 土壤标准样品ESS-8a在2-1、2-2、2-3消解体系下结果最好, 7种元素的测定数值都在标准值范围内, 综合考虑测定值和标准值, 认为土壤标准样品ESS-8a在2-2消解体系下结果最好。

3 结论与讨论

不同土壤体系的构成有所不同, 适用的消解方法也不尽相同。硝酸分解土壤中的有机质, 氢氟酸分解硅及硅酸盐, 破坏晶格。本试验结果发现, 土壤标准样品ESS-7a在3-2消解体系下结果最好, HNO_3 + HF (6+3, 3+0, mL) 的消解液清澈透明, 无任何沉淀与悬浮物, 土壤基质消解完全, 经验证, 7种元素的测定数值都在标准值范围内。土壤标准样品ESS-8a在2-2消解体系下结果最好, HNO_3 + HF (5+2, 3+0, mL) 的消解液清澈透明, 无任何沉淀与悬浮物, 土壤基质消解完全; 经验证, 7种元素的测定数值都在标准值范围内。

本试验利用微波消解ICP-MS法对土壤标准样品中铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、汞(Hg)共7种

重金属元素的前处理技术进行研究, 确定了土壤标准样品ESS-7a和土壤标准样品ESS-8a的硝酸+氢氟酸的前处理方法。该方法在前人研究出的硝酸+氢氟酸土壤重金属元素前处理技术^[3-4]上加以完善、改进, 保证了土壤标准样品中的7种重金属元素的测定结果与标准值基本符合。

该微波消解前处理法用酸量少, 简便快捷, 环境污染少, 准确度和精密度均较高, 大大减少了以往前处理的用酸量和繁琐的步骤, 可以作为同时测定这7种元素的前处理方法。该方法并未包括所有的重金属元素, 只是测定了7种重金属元素, 对其他元素的前处理技术还需要进一步研究。

参考文献

- [1] 孙秀敏, 雷敏, 李璐, 等. 微波消解-ICP-MS法同时测定土壤中8种重(类)金属元素[J]. 分析实验室, 2014, 33(10): 1178-1180.
- [2] 韩张雄, 马娅妮, 陶秋丽, 等. 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、铅[J]. 理化检验: 化学分册, 2013, 49(10): 1-3.
- [3] 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): 78-80.
- [4] 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.
- [5] 杨敬坡, 霍永伟, 王文军, 等. 石墨消解-ICP/MS法检测花生种植土壤中的重金属[J]. 食品工业, 2019, 40(8): 309-311.

欢迎投稿 刊登广告

2022年《蔬菜》杂志征订中



月刊 定价7元, 全年定价84元(含邮资, 如需挂号每本另加3元)
 全国各地邮局订阅或汇款至本社直接订阅
 地址: 北京市海淀区曙光花园中路9号 北京市农林科学院农业信息与经济研究所 收款人: 蔬菜杂志社
 邮编: 100097 电话: 010-51503566 网址: <http://www.veg.ac.cn>