

王水提取用 ICP-MS 测定金属元素的研究

李 泰

(苏伊士环境检测技术(北京)有限公司, 北京 100176)

摘要 生态环境部颁布的标准方法《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法》-HJ803-2016 已经在各个实验室实践多年。本研究对实验室人员的实际操作过程中发现的问题进行了探究, 仔细探究了本方法和其他金属分析方法消解过程中溶出金属元素的区别, 从数据上进一步加深对本方法现行使用情况的分析; 对分析过程中样品的采集、样品的制备、仪器的状态、数据的整合等方面进行了研究, 并阐述了方法中 12 种金属的含量关系。具体包括: 哪种元素在何种最佳状态下能够准确完成样品的测定, 这些元素是否可以有更便捷的方式去测定, 可否用《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法》-HJ803-2016 来代替其他标准测定金属元素。

关键词 王水提取; 电感耦合等离子体质谱法; 金属元素

中图分类号: TQ13

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2023)08-0055-03

1 仪器概述

1.1 电感耦合等离子质谱仪

1. ICP-MS7900 电感耦合等离子质谱仪为安捷伦科技有限公司生产制造。

2. 样品经过蠕动泵进入雾化器形成气溶胶, 在载气的带动下进入 ICP 火焰中心地带, 蒸发、分解、激发和电离, 通过接口处截取锥和采样锥后进入真空系统, 在离子镜中, 负离子、中性粒子以及光子被拦截, 而正离子正常通过, 并且达到聚焦的效果^[1]。在仪器中, 通过选择自己需要的元素, 通过质量分析器筛选不同质核比来检测离子的强度, 再计算元素的强度, 实现了待测元素的定性和定量的分析结果。

1.2 仪器干扰及消除

1.2.1 质谱干扰及消除

不能分辨质量小于 1amu 的离子, 如 75As 和 40ArCl。这些都是同量异位素和双电荷离子(氯化物、氢化物、氧化物、氩聚合物)等。

减少等离子体中形成的干扰, 可通过以下方法: 优化等离子体和炬管条件; 减少引入的基体量, 使用较低的样品提升量, 减少引入的水气量, 使用冷却低温雾化室或采用去溶剂技术, 设置样品在 ICP 中的停留时间, 增大采样深度; 为电离提供尽可能高的能量, 提高前级功率, 降低样品和载气流速, 尽可能减少基体中易电离元素含量^[2], 必要时进行稀释; 尽可能消除基体(螯合法、色谱法、电热蒸发法、去溶剂法); 干扰校准方程。

1.2.2 非质谱干扰及消除

非质谱型干扰: 多在样品基质问题, 会形成特殊质量元素的质量歧视, 其是由高总固体溶解量、高浓度的重元素或高浓度易离子化元素造成的。总固体溶解度 TDS 过高会造成信号抑制, 样品易在采样锥和截取锥上沉淀, 样品易在离子透镜系统沉淀。空间电荷效应: 离子束中所有离子都带正电荷, 会互相排斥, 轻质量离子比重质量离子更容易受到排斥而偏离中心, 样品中重质量元素浓度过高会引起质量歧视现象, 造成轻质量元素偏低。等离子体内的电离抑制效应, 高浓度的易电离元素在等离子体中的优先电离, 释放大质量电子, 抑制了不易电离元素的电离。减少非质谱型干扰可采用以下方法: 稀释样品; 使用内标法校准; 使用标准加入法, 尽量消除基体(色谱分离、电热蒸发、膜去溶剂法)。

2 方法概述

2.1 适用范围

本文适用于 7900 ICP-MS 的使用和管理。发现可能偏离正常状态的可能, 对人员、设备、环境等可能涉及的安全隐患予以排查, 且适用于土壤和沉积物中镉、钴、铜、铬、锰、镍、铅、锌、钒、砷、钼、铋共 12 种金属的测定。

2.2 检出限

此检出限^[3]是称样量为 0.1g, 电热板消解并定容至 50mL 的结果。方法检出限: 镉 0.07mg/kg、钴 0.03mg/kg、铜 0.5mg/kg、铬 2mg/kg、锰 0.7mg/kg、镍 2mg/kg

kg、铅 2mg/kg、锌 7mg/kg、钒 0.7mg/kg、砷 0.6mg/kg、钼 0.1mg/kg、铈 0.3mg/kg。测定下检出限：镉 0.28mg/kg、钴 0.12mg/kg、铜 2mg/kg、铬 8mg/kg、锰 2.8mg/kg、镍 8mg/kg、铅 8mg/kg、锌 28mg/kg、钒 2.8mg/kg、砷 2.4mg/kg、钼 0.4mg/kg、铈 1.2mg/kg。

3 样品制备与消解

3.1 样品采集

3.1.1 剖面样

采样地点可以采集表层土壤或者土壤剖面。无特殊情况检测要求采集表面深度在 0~20cm，特殊检测要求（如土壤背景调查、客户要求的环境影响评价，突发污染事故等）就需要选择一部分采集地点剖面采集样品。而剖面的要求规格一般在长 1.5m、宽在 0.8m、深度在 1.2m。采集土壤时要观察面对着太阳，表层土壤和底层土壤分开放置。

3.1.2 混合样

农田环境检测一般采集耕种层的土壤样品，根据耕种的不同分类，一般种植农作物采集深度在 0~20cm，果树类的种植农作物采集深度为 0~60cm。为确保土壤样品的代表性和费用的不浪费，采取混合样的采集方案。对每土壤单元设置 3~7 个采集样品区域，单独的采集样品区域可以是自然分割的一个田块，也可以是多个田地组成的，而一般范围大概在 200m×200m 最佳，即每个采集样品为农田土壤混合样。

3.2 土壤样品制备

3.2.1 风干及细磨

接收的土壤样品须尽快风干，在风干室将湿样倒在铺垫有牛皮纸的搪瓷盘或洁净木盘或无色塑料盘中，摊成 2~3cm 的薄层，放置在风干架上，托盘间隔不少于 5cm。风干期间适时将土样压碎，小心翻拌。细磨的样品须全部通过 0.15mm（100 目）筛，并有称样记录^[4]。每个样制备完成后应清洗所有制样工具。如使用球磨机，球磨罐和玛瑙球须水洗、风干后再使用。用牛角勺将充分混匀后的 0.15mm 样品按要求装入样品袋或样品瓶中。

3.2.2 样品的消解

样品处理过程：称取风干磨碎过筛样品 0.1000g 于洁净锥形瓶中，加入 6mL 王水，加盖玻璃漏斗煮沸消解 2h，冷却后用慢性定量滤纸过滤，冲洗漏斗锥形瓶和滤渣三次，定容至 50mL，待测。

4 标液配置

4.1 标准溶液配制

多元标准溶液：10mg/L（镉、钼、铈），100mg/L（砷、钴、镍、铅），200mg/L（铬、铜、钒、锌），1000mg/L（锰）。

取标准溶液 1.0mL 用 2% 硝酸稀释 10 倍至 1mg/L（镉、钼、铈），10mg/L（砷、钴、镍、铅），20mg/L（铬、铜、钒、锌）100mg/L（锰）逐级稀释至 0、1、4、6、8、10μg/L（镉、钼、铈）。0、10、40、60、80、100μg/L（砷、钴、镍、铅）。0、20、80、120、160、200μg/L（铬、铜、钒、锌）。0、100、400、600、800、1000μg/L（锰）配制标线。以元素标准系列质量浓度为横坐标，相应的质量值为纵坐标，完成标准曲线。

4.2 内标溶液的配制

分别取 0.15mL Ir、Rh、Sc、0.2mL Ge 的 MERCK 1000mg/L 的标准溶液至 1000mL 的容量瓶中，用 2% 硝酸溶液定容至刻度。

4.3 调谐溶液的配制

分别取 0.001mL Li、Y、Ce、Tl、Co 的 MERCK 1000mg/L 的标准溶液至 1000mL 的容量瓶中，用 2% 硝酸溶液定容至刻度。

5 操作分析

5.1 待机状态

1. 检查氦气出口压力，应在 700kPa 左右。氦气出口压力 100Kpa 左右。
2. 确保自动进样器冲洗水瓶完全充满高纯水。
3. 打开排风电源开关，打开水冷器电源开关。
4. 点击碰撞池，打开氦气图标，输入 5mL/min 吹扫二十分钟左右，进入仪器控制页面，记录待机真空度，应在 3×10^{-5} ~ 6×10^{-5} Pa 之间。

5. 点击样品引入图标，在菜单中选择维护。打开氦气阀、启用温度控制、设置氦气吹扫流量、辅助气体、雾化器、补偿/稀释气体、雾化室温度、泵速，点击【维护】，【输入】，吹扫至雾化室温度在 3℃ 左右，点击【关闭】，并点火。

5.2 仪器调谐

1. 调谐过程包括在分析样品前点火、优化等离子体、透镜、四级杆和检测器参数。四级杆和 EM 检测器调谐用“Autotune”完成。液管放入调谐溶液，开始自动调谐。

2. 调谐指标：调谐灵敏度和 RSD，10ppb 调谐溶液在 0.1 秒的积分时间内 7 Li>2000 counts，89 Y>18000 counts，205 Tl>10000 counts，RSD<15%，氧化物应该<2%，双电荷应该<3%，随机背景应该<5cps。分辨率在 10% 峰高应在 0.65~0.80amu，质量轴范围应该在 ±0.5amu。完成调谐，保存到文档中出白报告时打印调谐报告，存档。

5.3 分析样品

通过上述操作仪器已调至最佳，按照配置曲线，

表 1 (a)

	钴	镍	铜	锌	砷	钼
GSS-7 ($\mu\text{g/L}$)	88	96	55	153	8.7	5.5
GSS-7 ($\mu\text{g/L}$)	86	102	56	154	8.7	5.6
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	87	99	56	154	8.7	5.6
GSS-7 结果 (mg/kg)	43	49	28	77	4.3	2.8
证书值 (mg/kg)	97	276	97	142	4.8	2.9
GSS-22 ($\mu\text{g/L}$)	16	37	27	104	15.0	1.2
GSS-22 ($\mu\text{g/L}$)	16	36	27	106	14.9	1.2
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	16	36	27	105	15.0	1.2
GSS-22 结果 (mg/kg)	8	18	13	53	7.5	0.6
证书值 (mg/kg)	12	26	18	59	7.8	0.6

表 1 (b)

	镉	铈	铅	钒	锰	铬
GSS-7 ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.85	19	185	1474	309
GSS-7 ($\mu\text{g/L}$)	0.17	0.85	19	184	1488	307
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.85	19	184	1481	308
GSS-7 结果 (mg/kg)	0.08	0.42	10	92	740	154
证书值 (mg/kg)	0.08	0.42	14	245	1780	410
GSS-22 ($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.96	30	60	1065	48
GSS-22 ($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.96	30	61	1070	49
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.96	30	61	1067	48
GSS-22 结果 (mg/kg)	0.06	0.48	15	30	534	24
证书值 (mg/kg)	0.07	0.50	26	69	755	57

依次分析标准曲线和样品, 并完成分析。

6 数据分析

6.1 标准曲线

标准曲线线性必须达到 0.999 以上, 才能满足要求。仪器相对系数结果: 镉 0.9999、钴 0.9999、铜 0.9999、铬 0.9999、锰 0.9998、镍 0.9999、铅 0.9999、锌 0.9999、钒 0.9999、砷 0.9998、钼 0.9998、铈 0.9999。

6.2 数据分析

1. 根据实验需要利用 HJ803-2016 分别测定了土壤成分分析标准物质 GSS-7、GSS-22 中的 12 种重金属元素含量, 见表 1 (a)、表 1 (b)。

2. 由上述实验分析可以看出, 在王水消解中砷、钼、镉、铈 4 种金属可以全部溶出^[5], 其他 8 种溶出量很少, 可以用 HJ803-2016 的方法进行砷、钼、镉、铈的全量分析。

7 结论

当样品采集、样品制备、溶液配制、仪器性能达到以上实验要求时, 可以准确地测定土壤中砷、钼、镉、铈 4 种金属的含量, 而且样品处理时间短, 可以完全

不用全量的消解方法去测定这 4 种金属, 既能高效地完成任务, 又给我们提供了一种全新的分析思路, 便捷可靠。但是对于这个方法而言还是有一定的局限性, 除了砷、钼、镉、铈外, 其他金属未能全部消解出来, 如果我们对其他金属有所需求的时候还是必须用全量的分析过程去完成。

参考文献:

- [1] 季伟. 重金属元素检测方法的研究进展 [J]. 广州化工, 2014(17):35-37.
- [2] 徐鹏, 李良秋, 马连营, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤 / 沉积物中 16 种重金属的研究 [J]. 安徽农业科学, 2012(07):4226-4228.
- [3] 中华人民共和国国家环境保护标准 HJ803-2016 土壤和沉积物 12 种元素的测定 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [4] 中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T166-2004 土壤环境监测技术规范 [S]. 国家环境保护总局, 2004.
- [5] 郝明. 王水消解法同时测定土壤中 Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd 的方法研究 [J]. 农业科技与装备, 2013(03):6-8.