

微波密闭消解-ICP-MS测定 土壤中铬的研究

罗乐^{1,2}, 降林华², 段宁², 王云雨^{1,2}, 聂容春¹, 徐初阳³

(1. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽淮南 232001; 2. 中国环境科学研究院清洁生产中心, 北京 100012; 3. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001)

摘要:建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法检测分析土壤中铬元素含量的方法。采用HNO₃ + HCl + HF混合体系为消解试剂,以铟(In)内标进行补偿校正,同时通过国家土壤标准物质(GBW07439)验证了方法的准确性。结果表明,检出限<0.01 ng/g,工作曲线线性关系较好($r > 0.9998$),RSD < 2.5%,标准物质中Cr元素回收率为93.0%~105.3%。该法操作便捷,测量准确,适于土壤中多种微量元素的检测。

关键词:铬含量;土壤;测定方法;微波消解;ICP-MS

中图分类号:O652

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0093-03

Determination of Cr in soil by microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometer

LUO Le^{1,2}, JIANG Lin-hua², DUAN Ning², WANG Yun-yu^{1,2}, NIE Rong-chun¹, XU Chu-yang³

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. Cleaner Production Centre, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;
3. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: To establish a method to determine and analyze Cr in soil, the samples are digested by closed-vessel microwave and directly analyzed with ICP-MS. After microwave digestion in HNO₃-HCl-HF mixed system, the samples are determined by ICP-MS. The internal standard element In is used to compensate for matrix suppression effect and sensitivity drift. Meanwhile, the national standard reference material GBW07439 is determined and analyzed to verify the accuracy of this method. The results are shown as follows: less than 0.01 ng/g of the detection limits, over 0.9998 of the correlative coefficient of the calibration curves, lower than 2.5% of RSD, 93.0% - 105.3% of the recovery rates of Cr in certified reference material. This method is convenient, accurate and applied to determine various trace elements in soil samples.

Key words: Cr; soil; determination method; microwave digestion; ICP-MS

土壤的矿物组成主要是石英、长石、方解石及高岭石等^[1],因此,在传统的电热板加热消解法中,土壤样品属于较难消解的一类样品,微波消解能保证样品在高温、高压、密闭的条件下获得较高能量而迅速分解,既保证了土壤的原有成分,又不易引入杂质,同时也避免了消解过程中易挥发组分的挥发损失^[2]。

ICP-MS是目前发展最快且最具吸引力的无机痕量元素分析技术之一,易于进行多元素同时分析,检出限低,抗干扰较强,无需分离富集,并可以快速准确灵敏的检测到土壤样品中 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 ng/kg 水平的元素,应用十分广泛^[3-6]。

本文中采用微波密闭消解,ICP-MS检测土壤

中Cr含量,在抗干扰模式下,以In内标进行补偿校正,提高了分析结果的精密度^[7]。

1 实验部分

1.1 主要材料及试剂

土壤样品粗碎后于40℃烘箱中干燥,然后研磨、筛分至80~100目,继续干燥至恒重后,室温下干燥保存。

HF(MOS级,北京化学试剂研究所),HCl(MOS级,北京化学试剂研究所),HNO₃(BV-III级,北京化学试剂研究所),100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的Cr标准溶液(国家标准物质研究中心),100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的In标准溶液(国家标准物质研究中心),10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 调谐液(美国

收稿日期:2011-04-23

基金项目:2010年科研院所技术开发研究专项资金(2010EG166314)

作者简介:罗乐(1987-),男,汉族,在读硕士,研究方向为精细化工,uole1987921@163.com;降林华(1969-),女,汉族,副研究员,导师,从事清洁生产研究,jianglinhuann@163.com。

Agilent 公司), 土壤成分分析标准物质(GBW07439, 国家标准物质研究中心), 去离子水由 Milli-Q 系统制取。

1.2 主要仪器

离心机 (Sigma, 德国); 电热板加热器 (LabTech, 美国), 电子分析天平 (FA2004, 上海沪粤明科学仪器有限公司), Milli-Q 纯水系统 (Millipore, UK, 电阻率为 18.2 MΩ·cm); 电感耦合等离子体质谱仪 (Thermo Elemental X7, 美国), 带耐高盐接口和六极杆碰撞池; 微波消解系统 (MARS-Xpress, 美国 CEM)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

(1) 2% HNO₃ 溶液;

(2) Cr 标准溶液: 用 2% HNO₃ 逐级稀释 100 μg/mL 的 Cr 标准溶液, 配制以下质量浓度梯度: 0.5、1、5、10、50、100、500 μg/L;

(3) In 内标溶液: 在检测前, 以 2% HNO₃ 稀释 In 标准溶液至 20 μg/L。

1.3.2 样品的微波消解

首先, 用去离子水将 TFM 消解罐子洗净后, 再加入 3 mL HNO₃, 密封, 置入消解系统, 在一定的微波清洗程序中清洗; 待系统停止运行并冷却后, 再用去离子水清洗消解罐 2~3 次, 待用。

然后, 称取 0.1000 g 的样品 (土样或标准物质) 至洗净的消解罐内罐, 分别加入 5 mL HNO₃、2 mL HCl 和 1 mL HF 后摇匀、静置, 密闭, 放入微波消解系统, 按表 1 设置消解程序。

表 1 土壤样品微波消解程序

	功率/W	目标温度/℃	爬坡时间/min	保持时间/min
1	800	120	10	3
2	1200	150	3	6
3	1600	180	3	15

消解结束, 待系统冷却后, 将消解罐中的液体转移至洗净的聚四氟乙烯罐中, 并用少量去离子水洗涤 2~3 次, 洗涤液合并于对应的聚四氟乙烯罐中; 置于电热板上赶酸, 电热板温度控制在 110~120℃; 蒸至近干时, 取下并冷却至室温后, 用 2% 的 HNO₃ 定容至 3 mL; 离心 (8 000 r/min, 5 min), ICP-MS 检测。同时, 按上述方法处理 5 个空白对照样, 及标准物质验证实验。

1.3.3 ICP-MS 主要工作参数

Thermo Elemental X7 型 ICP-MS 仪的主要工作

参数见表 2。

表 2 ICP-MS 最优化的主要工作参数

项目	参数	项目	参数
入射功率/W	1200	进样流速/mL·min ⁻¹	0.8
雾化室温度/℃	3	载流氩气流速/L·min ⁻¹	0.6
重复测量次数	3	辅助氩气流速/L·min ⁻¹	0.8
停留时间/ms	200	冷却氩气流速/L·min ⁻¹	13.5
积分时间/s	0.5	雾化气流速/L·min ⁻¹	0.75

1.3.4 样品的检测

按表 2 设定 ICP-MS 的工作参数, 并调节仪器, 采样直接进样, 标准曲线定量法, 以内标 In 校正干扰和信号的漂移; 每次进样前都需用 2% HNO₃ 清洗, 以消除仪器的记忆效应, 确保测定准确性。

2 结果与讨论

2.1 消解条件的选择

土壤中含有大量的无机质, 常用的消解试剂有 HNO₃、H₂SO₄、HCl、HF、HClO₄ 及其组合, H₂SO₄ 可能会与土壤中某些元素形成不溶物, 而 HClO₄ 在密闭环境中存在较大的安全隐患, 都应尽量少用, 所以本文中采用了 HNO₃ + HCl + HF 混酸为消解体系。

电热板消解和微波消解比较可以得出, 电热板消解几乎不能实现彻底消解且残渣相对较多, 溶剂挥发较快。微波消解是一种密闭, 以控温为主、控压为辅的内加热模式; 产生的高能微波使土壤分子迅速极化, 分子运动加快, 彼此之间摩擦增大; 产生高速交变磁场, 使液相离子产生大量热量, 增大了固-液接触面, 加快了反应速率, 缩短了消解时间。

2.2 仪器的调节和干扰的校正

在多元素同时分析时, ICP-MS 的干扰主要来源于氧化物、多原子离子和同质异位素^[8], 本文中采用质量浓度为 20 μg/L 的 In 溶液, 在线内标加入法补偿和校正仪器的信号漂移及各元素间的基体效应, 直接进样-标准曲线定量法依次测定标准溶液并拟合校正曲线、试剂空白和样品。

2.3 工作曲线

在设定的 ICP-MS 测定条件下, 检测以下质量浓度梯度的 Cr 标准溶液: 0、0.5、1、5、10、50、100、500 μg/L, 绘制如图 1 所示标准曲线, 相关系数 $r = 0.999953$, RSD < 0.5%; 并连续平行测定 11 个空白溶液, 以测定结果的 3 倍 RSD 计算检出限, 检出限为 0.01 ng/g, 满足本实验的要求。

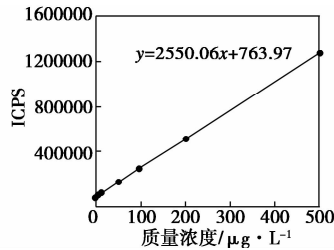


图1 Cr的标准曲线

2.4 方法准确度验证

本实验中采用国家土壤标准物质(GBW07439)进行验证性实验考察了方法的准确性,平行样和空白样各5份。分析结果见表3,结果表明测定值与标准值基本一致,回收率为93.0%~105.3%,说明该方法适合土壤中Cr的测定。

表3 土壤标准物质分析结果

元素	标准值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	平均RSD/%
Cr	74.4 ± 4.6	73.5	93.0~105.3	2.3

2.5 样品中Cr含量测定

采集的土壤经前处理后,将样品与3个空白样一并按微波消解步骤进行消解、赶酸、定容和离心等操作,上机检测,结果如表4所示。

表4 某地区土壤样品Cr含量检测结果

样品	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Cr含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	32.16	31.71	53.13	35.70	50.70
RSD/%	0.36	0.40	1.09	0.22	0.34

3 结论

(1)微波消解是一种高效、可靠的样品前处理的方法,具有消解彻底、快速简捷、避免损失和玷污等特点;本文所采用的消解体系为5 mL HNO_3 + 2 mL HCl + 1 mL HF 。

(2)采用ICP-MS检测土壤中Cr含量,具有精准度高、检出限低和线性范围较广等优点,适用于环境土壤样品中多元素的检测分析。

参考文献

- [1] 赵文涛,王喜宽,张青,等.河套地区土壤矿物组成分析及与各元素的关系[J].物探与化探,2009,33(1):16-19.
- [2] 张霖琳,许人骥,吴国平,等.微波消解ICP-MS法测定宣威和富源土壤中的微量元素[J].中国环境监测,2010,26(2):6-10.
- [3] 谢华林,李立波,文海初.微波消解-ICP-MS法测定粉煤灰中重金属元素[J].冶金分析,2005,25(5):5-7.
- [4] R J uvonen, T Iakomaa. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples[J]. Talanta, 2002, 58(3):595-603.
- [5] M El Himri, A pastor, M de la Guardia. Determination of uranium in tap water by ICP-MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2000, 367(2):151-156.
- [6] 冯信平,田家金.微波消解ICP-MS法测定植物性食品中15种稀土元素[J].热带作物学报,2010,31(12):2287-2291.
- [7] 王小燕,李玉峰,李柏,等.稀释法快速测定人体血液和尿液中多种重金属元素[J].分析实验室,2010,29(6):41-45.
- [8] 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].分析实验室,2009,28(S1):91-94. ■

2011 化工分离技术交流与展示大会即将召开

分离是石油化工、有机化工、精细化工、生物化工、制药等行业生产过程中最重要的单元之一,是工业生产中产品提纯及节能减排的重要手段。在循环经济和低碳经济的国际形势下,作为化学工程学科的研究重点之一,新的分离技术的开发和运用在全球范围内越来越受到重视。近年来,一些新的分离技术如膜分离、结晶分离、超临界萃取、吸附分离等新的分离技术逐渐应用到生产实践中,取得了可喜的成就;分离技术的耦合、分离设备的大型化和自动化成为研究热点。为加强分离技术的国际交流,促进我国工业生产的技术进

步,中国化工信息中心将联合多家权威单位于2011年11月2—4日在杭州召开“2011 化工分离技术交流与设备展示大会”。本次大会为产学研结合的会议,届时将有大批来自国内外的业内专家、工程技术人员、相关化工生产企业、分离设备及其配件生产企业、化工软件公司以及媒体代表参加会议。本次会议将以专家报告、技术交流、设备和技术展示多种形式,探讨国内外分离技术的发展现状和发展方向,展示最新技术和设备,搭建产学研交流的有效平台。(张立萍)