

电感耦合等离子体质谱同时测定沉积物中 12种重金属元素*

王庚^{1**} 彭婧² 史红星¹ 李艳丽¹ 龚有国¹ 陈登云³ 王小如⁴

(1. 防化研究院, 北京, 102205; 2. 防化指挥工程学院核防护系, 北京, 102205;

3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100022; 4. 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛, 266061)

摘要 比较了王水回流、密闭容器消解及微波消解3种不同方法对海洋沉积物的消解效果,结果表明微波消解效果较好;优化了消解体系和程序, $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 消解体系对重金属的溶出效果较好;并建立了电感耦合等离子体质谱测定沉积物中Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Hg、Tl、Pb、U等12种重金属元素的分析方法,各元素的线性关系良好($r=0.9998-1.0000$),检出限为 $2.2-66.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,Rh和Re元素的加标回收率均在91.2%—106.9%之间,利用该方法分析了标准物质MESS-3,测定值与参考值吻合较好,相对标准偏差(RSD)为1.2%—5.7%,该方法的精密度和准确性良好。

关键词 电感耦合等离子体质谱, 沉积物, 重金属元素。

随着工农业的发展和对海洋资源的不断开发利用,越来越多的重金属污染物通过陆地径流、大气沉降、排污口、海洋倾废等途径排放到海洋,进而在沉积物中蓄积,在一定物理和化学条件下重新进入水体,成为潜在的“二次污染源”。因此,海洋沉积物中重金属测定已被列为海洋监测的常规项目,为了全面准确地了解沉积物中重金属元素含量,选择高效、准确的样品处理及测定方法是非常重要的^[1-2]。

沉积物样品消解,是电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定沉积物样品中元素含量的关键步骤,直接影响ICP-MS分析测定结果的准确性^[3-5]。

本研究分别用王水回流消解、密闭容器消解、密闭微波消解3种方法对沉积物样品进行消解处理,比较了消解效果;并对比 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 3种混酸体系对沉积物中重金属的溶出效果,最后利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对南黄海近海沉积物中Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Hg、Tl、Pb、U等12种重金属元素进行测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

仪器:7500a型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国Agilent公司);Speed wave MW-3⁺微波消解系统;DKP-I型电子控温加热板(上海新科微波溶解样测试技术研究所);DHG-9055A型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);Milli-Q超纯水处理系统(美国Millipore公司)。

用 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Li、Y、Ce和Tl混合标准溶液调整仪器参数,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷等各项指标达到测定要求。RF功率:1350 W,载气流速: $0.88\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,混合气流速: $0.16\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,样品提升速率: $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,元素积分时间:0.3 s。

1.2 主要试剂

实验所用试剂 HNO_3 、 H_2O_2 、HF均为优级纯(德国Merck公司);所用纯水由Milli-Q系统制得;Agilent多元素混标(Part#5183-4687),Agilent内标(Part#5183-4682), $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Li、Y、Ce和Tl的调谐液(美国Agilent公司);近海海洋沉积物国家标准物质(GBW07314);标准物质MESS-3(加拿大国家研究

2010年9月2日收稿。

* 国家自然科学基金项目(No. 40805052);国家海洋局南黄海倾废专项调查项目资助。

** 通讯联系人, E-mail: wanggeng2000@yahoo.com.cn

中心)。

用 2% 硝酸逐级稀释多元素混标,浓度梯度为 0.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,并另外配制 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Hg^{2+} 单标溶液。

1.3 样品制备

南黄海海域若干采样点,采集表层沉积物,经冷冻、干燥,然后用玛瑙钵研磨碎,过 60 目筛制成干燥均匀粉末,备用。

1.4 样品消解

王水回流法:准确称取 1.00 g 沉积物样品加入 500 mL 试管中,加入 30 mL 王水,盖上表面皿,将样品放在电热板上加热 2 h,保持王水处于微沸状态;冷却,定容 100 mL(称重法),取上清液稀释 10 倍作为待测溶液。

微波消解法:准确称取 0.10 g 沉积物样品,置于聚四氟乙烯 (PTFE) 消解罐中,加入 5 mL 浓 HNO_3 和 0.5 mL HF ,预消解过夜. 然后按照 Speed wave MW-3⁺微波消解系统中自带 SEDIMENT 程序消解,冷却后加入 1 mL H_2O_2 ,以同样程序再消解一次,在电子控温加热板上敞开消解罐,蒸至近干,用超纯水溶解并转移至 PET 瓶中,定容 30.0 mL(称重法),即为待测溶液。

密闭容器消解法:准确称取 0.10 g 沉积物样品,置于 PTFE 消解罐中,加入 5 mL 浓 HNO_3 和 0.5 mL HF ,放烘箱中 170 $^{\circ}\text{C}$ 消解 8 h,待冷却后加入 1 mL H_2O_2 ,反应 30 min,然后将样品移入 PET 瓶中,定容 30.0 mL(称重法),即为待测溶液。

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除

ICP-MS 分析中的干扰通常包括质谱干扰和非质谱干扰,其中质谱干扰主要有氧化物、双电荷、多原子离子及质量歧视效应等.如质谱干扰中 As 的测定主要由于沉积物样品中的³⁵Cl 元素含量一般较高,³⁵Cl 与等离子体中的载气 Ar_2 形成⁴⁰Ar³⁵Cl 多原子离子影响测定结果,实验中使用干扰方程⁷⁵As = ⁷⁵M - ⁷⁷M(3.127) + ⁸²M(2.733) - ⁸³M(2.757)来校正该多原子离子干扰;²⁰⁴Pb 受到²⁰⁴Hg 的干扰,测定时尽可能选择不受干扰且丰度高的同位素,并通过优化仪器条件和选择合适的干扰校正方程来进行校正,本实验采用仪器自带的 EPA200.8 标准干扰校正方程,并增加了¹¹⁴Cd 的校正方程:¹¹⁴Cd = ¹¹⁴M - ¹¹⁸M(0.02311)来减少这些质谱干扰.非质谱干扰主要源于样品基体,克服基体效应的有效方法是基体消除、稀释样品、标准加入、内标校正等^[6].本实验通过加入 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 分别做为轻质量,中质量和重质量元素的内标在线监测信号变化,可有效克服仪器漂移,保证测量的准确性。

2.2 消解方法及体系选择

2.2.1 消解方法比较

对沉积物样品重金属元素测定,常见前处理方法有干法消化、王水回流法、密闭容器消解以及微波消解法.干法消化处理样品量大,费时长,易造成某些元素如砷、汞的挥发损失.王水回流是采用王水与样品进行回流,将其中待测组分提取出来,但王水并不能完全将某些特定元素从样品中萃取出来.密闭容器消解与微波消解法均在密闭消解罐中用强酸处理样品,区别在于前者采用烘箱外部加热消解罐使样品消解,而后者是通过加入的极性溶剂在微波电场作用下,以每秒数十亿次的速率改变电场正负方向,使分子或离子间产生高速碰撞与磨擦,从而产生高热,杯内样品与溶剂在高热量作用下发生反应,产生气体在密闭杯内形成高压从而达到完全消解.由于微波消解对易挥发性元素(如 Hg)损失较小、回收率较高,同时用酸量减少,酸带入的空白值降低,从而提高了测定结果的准确性^[7]。

分别比较了王水回流法、密闭容器消解法和微波消解法对沉积物标准 MESS-3 的消解效果,结果见表 1,从表 1 中可以看出王水回流法不能将样品消解完全,且结果与参考值相差较大;而密闭容器法和微波消解法的测定结果无显著性差异,与参考值相近,但前者耗时长、易引入污染,而后者耗时短,空白低,易挥发元素损失更少。

但对于 Cd 元素,采用密闭容器消解法和微波消解法的消解效果却不如王水回流法,原因可能是

$^{79}\text{Br}^{32}\text{S}$ 、 $^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$ 干扰 ^{111}Cd 、 ^{114}Cd 的测定. 由于前两种消解方法是在密闭 PTFE 消解罐中进行, 海洋沉积物中所含的 Br 及 Cl 元素不易挥发, 而王水回流则是在敞开系统中进行, Br、Cl 较易挥发, 可减少上述干扰. 为进一步考察王水回流法对沉积物样品的消解效果, 另外选用我国近海海洋沉积物国家标准 (GBW07314) 参考物质进行分析, 结果见表 2.

表 1 3 种消解方法比较 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (MESS-3)
Table 1 Comparison of three digestion methods ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Hg	Tl	Pb	U
王水回流	51	10.8	32.8	28.5	126	2.12	0.27	0.77	0.115	0.14	31.0	4
密闭容器	87	10.9	39.8	34.7	135	2.58	1.10	2.88	0.080	0.73	24.3	3
微波消解	91	11.9	41.9	32.8	146	2.73	1.32	2.92	0.087	1.11	22.5	4
参考值	105 ± 4	14.4 ± 2.0	46.9 ± 2.2	33.9 ± 1.6	159 ± 8	2.78 ± 0.07	0.24 ± 0.01	2.50 ± 0.52	0.091 ± 0.009	0.90 ± 0.06	21.1 ± 0.7	(4) *

注: * 表示推荐值, 表明检测方法比较单一, 可靠性较其它值低.

表 2 王水回流法测定结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (GBW 07314)
Table 2 Results of certified reference material by aqua regia circumfluence digestion ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Hg	Tl	Pb	U
王水回流	70	11.5	26.3	25	68	0.52	0.20	1.11	0.025	0.13	33	2.8
参考值	86 ± 4	14.2 ± 1.2	234.3 ± 4.0	31 ± 4	87 ± 2	(0.64)	0.20 $\pm$ 0.04	—	0.048 $\pm$ 0.012	—	25 ± 4	(2.7)

综合表 1、表 2 可以看出用王水回流法消解样品时, 对于中低质量元素如 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo 等, 测定值比参考值要略低, 对高质量元素 Cd、Hg、Pb、U 等测定值比参考值偏高, 但 Sn 和 Tl 元素测定值比参考值偏低较多. 故对 Cd 元素测定采用王水回流法进行消解, 其它元素测定时采用微波消解.

2.2.2 消解体系及程序选择

消解试剂体系对样品预处理结果起着重要作用, 按仪器自带的 SEDIMENT 消解程序进行消解, 比较 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 等 3 种不同混合酸体系对沉积物消解效果, 发现前两体系均消解不完全、回收率较低, 这可能与沉积物中有机结合态金属的不完全溶出有关. 而 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 体系对大部分沉积物样品能消解完全, 且该体系消解沉积物样品的结果更接近于参考值.

由于消解体系所用 HF 有一定的腐蚀性, 对 ICP-MS 的炬管 (石英材料) 及镍采样锥会造成损害, 且其所溶出的 Si 也提高了样品溶液的固体总溶解量, 从而导致测定稳定性变差, 因此, 消解溶液需在电热板上加热赶酸. 以沉积物标准 MESS-3 为例, 赶酸与不赶酸的结果比较如表 3.

表 3 测定结果比较 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (MESS-3)
Table 3 Comparison of the analytical results ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Hg	Tl	Pb	U
未赶酸	61.6	7.39	28.0	20.4	101.1	2.80	0.80	2.76	0.096	1.05	23.2	4.0
赶酸	91.2	11.9	41.9	32.8	146.6	2.73	1.32	2.92	0.087	1.11	22.5	4.0

从表 3 可以看出不赶酸进行稀释测定, 对 Cr、Co、Ni、Cu、Zn 等低质量元素的结果有影响, 结果偏低, 对 Cd 元素相对于赶酸, 其值偏低; 对 Mo、Sn、Hg、Tl、Pb、U 等高质量元素影响不大.

2.3 方法学考察

标准曲线: 对多元素混合标准溶液、汞单标进行测定, 绘制工作曲线, 各元素的分析信号值与浓度均呈良好的线性关系, 相关系数均在 0.9998 以上, 能保证分析在有效范围内, 数据如表 4 所示.

精密度: 对其中一个沉积物样品平行测定 11 次, 计算各检测元素的相对标准偏差 (RSD) 在 1.2%—5.7% 之间, 数据见表 4, 表明用所建方法有较好的测定精度.

检出限: 连续平行测定 11 次空白溶液, 其平均值的 3 倍标准偏差所对应的浓度值即为各元素的检出限, 12 种重金属元素的检出限为 2.2—66.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 结果见表 4.

加标回收率:为检验本方法的准确度,本研究选择 Rh 和 Re 元素混合标准溶液作为加标样,回收率均在 91.2%—106.9% 之间.

表 4 12 种元素的线性回归方程及其相关系数
Table 4 Equation of linear regression and correlation co-efficient of twelve elements

元素	线性方程	检出限/(ng·g ⁻¹)	相关系数	RSD/%
Cr	$Y=0.001966X+0.0001199$	9.3	1.0000	2.56
Co	$Y=0.02232X+0.02572$	12.1	1.0000	2.01
Ni	$Y=0.006108X+0.003502$	11.0	1.0000	2.93
Cu	$Y=0.01508X+0.01816$	15.0	0.9998	1.16
Zn	$Y=0.004435X+0.002147$	66.0	1.0000	1.78
Mo	$Y=0.002424X+0.002929$	4.2	1.0000	1.33
Cd	$Y=0.001185X+0.000802$	6.9	1.0000	5.13
Sn	$Y=0.003436X+0.00008014$	11.6	1.0000	4.91
Hg	$Y=0.0017X+0.00002985$	2.2	0.9999	5.67
Tl	$Y=0.01319X-0.003447$	8.5	1.0000	3.05
Pb	$Y=0.01795X-0.005307$	7.8	1.0000	3.21
U	$Y=0.02023X-0.01617$	2.6	0.9999	1.64

2.4 样品测定

为调查南黄海倾废造成的海洋环境污染,进行表层沉积物采样,用微波消解处理沉积物样品(其中测定 Cd 元素时采用王水回流法进行消解)后测定,结果如表 5 所示.

表 5 样品测定结果(μg·g⁻¹)
Table 5 Analytical results of surface sediment samples(μg·g⁻¹)

元素	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Hg	Tl	Pb	U
HH02	97.7	6.91	19.5	27.5	72.2	1.97	1.29	61.6	0.289	1.03	35.1	3.49
HH03	51.6	8.53	22.2	20.3	76.4	0.92	1.34	7.02	0.065	1.01	31.7	3.23
HH04	39.1	5.05	11.7	13.0	50.2	0.90	1.18	3.67	0.121	0.94	29.2	2.42
HH05	23.9	4.78	11.2	9.16	38.3	0.84	1.12	2.77	0.060	0.96	26.9	2.57
HH07	40.6	6.45	17.1	15.2	52.4	1.44	1.39	8.86	0.068	1.11	34.1	4.12
HH08	89.4	10.8	28.8	31.3	106.4	1.44	1.46	18.1	0.105	1.03	38.5	3.07
HH09	56.0	10.2	27.0	23.7	72.7	0.99	1.15	5.10	0.032	1.02	29.6	3.22
HH16	36.6	7.24	21.9	14.4	61.1	0.91	1.19	2.54	0.063	0.81	33.0	2.93
HH19	75.3	15.1	40.0	27.1	102.7	0.87	1.36	2.51	0.071	0.88	32.6	4.05
HH20	60.9	12.0	32.1	22.4	100.3	0.97	1.19	2.64	0.057	0.83	34.7	3.06
HH23	64.3	12.5	31.1	19.8	93.5	0.66	1.01	2.03	0.048	0.71	28.2	2.71
HH28	49.6	10.1	27.4	18.8	90.3	0.70	1.10	2.43	0.052	0.79	31.0	2.90
HH30	41.7	8.94	23.5	14.0	74.0	0.52	1.14	2.18	0.048	0.82	26.5	3.61
HH31	56.8	11.9	32.5	24.8	100.0	0.87	1.25	2.47	0.066	0.84	33.7	3.14
HH33	73.5	14.9	39.1	27.5	125.6	1.42	1.22	2.66	0.056	0.82	34.5	2.83
HH35	65.6	13.6	35.7	23.7	105.3	0.77	0.84	2.07	0.021	0.60	26.9	2.59

3 结论

比较王水回流、微波消解、密闭容器消解 3 种不同方法消解沉积物样品的效果,结果表明消解效果有较大差异:王水回流不能将样品消解完全,而密闭容器消解和微波消解基本能将样品消解完全,且微波消解效果更好,但对 Cd 元素测定王水回流消解效果较好.利用 ICP-MS 同时测定了南黄海 16 个站点沉积物样品的 12 种重金属含量.

参 考 文 献

[1] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应有实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005:73-76

[2] 弓晓峰,陈春丽,Barbara Z,等. ICP-AES 测定湖泊沉积物中微量元素的样品微波消解研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(1): 155-159

[3] Michael A H, Paul W R, Mark E M, et al. Determination and comparison of heavy metals in selected seafood, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in southwest iouisiana [J]. J Microchemical, 2008,88:52-54

[4] 隆茜,张经,周菊珍,等. 海洋沉积物中多元素分析测定方法[J]. 东海海洋,2002,20(3):52-56

[5] 金兴良,栾崇林,周凯,等. 三种消解方法在测定近海沉积物中 Pb,Cu,Cd,Hg 及 As 的应用[J]. 分析试验室,2007,26(1):17-21

[6] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜,等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(3):368-372

[7] 陈军辉,谢明勇,傅博强,等. 西洋参中无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(7):1326-1329

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TWELVE HEAVY METALS IN SEDIMENT BY ICP-MS

WANG Geng¹ PENG Jing² SHI Hongxing¹ LI Yanli¹ GONG Youguo¹
CHEN Dengyun³ WANG Xiaoru⁴

(1. Research Institute of Chemical Defense, Beijing, 102205, China; 2. Insitute of Chemical Defence, Beijing, 102205, China;
3. Agilent Technologies, Beijing, 100022, China; 4. First Institute Oceanography of State Oceanic Administration
People's Republic of China, Qingdao, 266061, China)

ABSTRACT

Three digestion methods were investigated to compare their effects on the determination of twelve heavy metal elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb, U) in certified reference materials. The results showed that the efficiency of microwave digestion was better than the other two digestion methods. A mixed digestion system of HNO₃-HF-H₂O₂ was used with a better digestion effect. A method based on inductively coupled plasma-mass spectrometric(ICP-MS) analysis was established for the determination of the twelve heavy metals in sediments. Good linearity of the calibration curves was obtained for these elements ($r = 0.9998—1.0000$). Detection limits for these twelve elements were in the range of 2.2 ng·g⁻¹ to 66.0 ng·g⁻¹, and the recoveries of Rh and Re elements were in the range of 91.2% to 106.9%. The MESS-3 standard reference material was determined with this method, and the results of twelve elements were in good agreement with the reference values. The RSD varied from 1.2% to 5.7%, which showed that the method had high precision.

Keywords: inductively plasma-mass spectrometry, sediment, heavy metals.