

引用格式: 杨永建, 夏莎莎, 李红华, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定土壤中的汞[J]. 中国测试, 2022, 48(10): 46-50. YANG Yongjian, XIA Shasha, LI Honghua, et al. Determination of mercury in soils by ICP-MS with microwave digestion[J]. China Measurement & Test, 2022, 48(10): 46-50. DOI: 10.11857/j.issn.1674-5124.2022070172



微波消解-ICP-MS 法测定土壤中的汞

杨永建, 夏莎莎, 李红华, 李 洁

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要: 建立一种利用微波消解预处理样品, ICP-MS 法测定土壤中汞含量的方法。分析微波消解程序的设定、汞的记忆效应、质谱干扰和非质谱干扰对检测结果的影响, 并给出解决办法。分析检测结果表明, 微波消解温度为 180 °C、保持时间为 15 min 时, 土壤中汞回收率良好; 盐酸和汞形成络合物可减少汞的记忆效应, 并保持汞的稳定性; 选择内标元素 Rh 可有效校正非质谱干扰; 选择同位素²⁰²Hg 作为检测对象并开启氦气碰撞模式, 可减少质谱干扰。汞元素浓度在 0~5 μg/L 的范围内, 其标准曲线线性关系良好, 线性相关系数达到 0.9996; 土壤标准物质 GBW-07401a 测定值符合证书参数; 土壤样品多次检测相对标准偏差为 3.8%, 样品加标回收率为 105%; 方法检出限为 0.001 mg/kg。该方法易操作、检出限低、精准度高, 适用于土壤中汞的定量分析。

关键词: 微波消解; ICP-MS; 汞元素; 土壤

中图分类号: O657.63;TB9

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2022)10-0046-05

Determination of mercury in soils by ICP-MS with microwave digestion

YANG Yongjian, XIA Shasha, LI Honghua, LI Jie

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A method for determining mercury content in soil is established based on microwave digestion pretreatment in combination with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The influences on parameter setting of the microwave digestion program and the memory effect of mercury are discussed, as well as analyses on mass spectrum interference and non-mass spectrum interference. According to experimental analysis, good recovery rate of mercury from the soil is attained when the microwave digestion temperature is kept at 180 °C and a duration at 15 min, the formation of haloacid complex reduces the memory effect of mercury and maintains the stability of mercury, the selection of internal standard element Rh can effectively avoid non-mass spectrum interference, selecting isotope ²⁰²Hg as test object and turning on the helium collision mode can reduce mass spectrum interference. The concentration of mercury element in the range of 0-5 μg/L shows a good linear relationship between the standard curve, with a linear correlation coefficient up to 0.999 6. The measured value of the standard reference material for soil (GBW-07401a) is in compliance with the certificate parameter, the relative standard deviation of multiple tests for soil sample is 3.8%, the recovery rate of sample spiking is 105%, and the detection limit is 0.001 mg/kg. This method is easy-to-operate and suitable

收稿日期: 2022-07-28; 收到修改稿日期: 2022-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(22193052, 22076215); 中国科学院技术支撑人才项目(2021)

作者简介: 杨永建(1980-), 男, 山东聊城市人, 工程师, 硕士, 主要从事无机元素分析技术相关研究。

通讯作者: 李 洁(1978-), 女, 山东泰安市人, 工程师, 硕士, 主要从事环境科学相关研究。

for quantitative analysis of mercury in soil with low detection limit and high accuracy.

Keywords: microwave digestion; ICP-MS; mercury element; soils

0 引言

环境中汞污染具有持久性、易迁移性、高度的生物富集性、强毒性等特性, 并且环境中各种形态的汞可在一定条件下转化为剧毒的甲基汞^[1-2]。土壤是自然环境中的重要组成部分, 近年来, 随着经济社会的迅速发展, 进入土壤中的污染物无论是含量还是种类都在持续不断地增加, 造成了土壤污染。土壤中过量的汞易通过植物的吸收、富集、转移等途径进入到食物链, 经由食物链进入到人体, 破坏人体免疫系统、神经系统和骨骼系统, 从而对人体健康造成危害^[3-5]。因此, 检测土壤中的汞含量, 及时了解土壤中汞的状况, 对土壤污染的防治和保护人类健康等方面有一定的指导意义。

土壤样品的前处理是检测土壤中重金属元素的关键, 其常常需要进行繁琐的消解过程。传统的土壤样品前处理方法主要有电热板加热消解法、石墨消解法, 这两种消解方法消解步骤较为繁琐、耗时长、耗酸量大, 并且其开放的消解体系易导致样品污染和易挥发元素损失。而微波消解法结合了高压密闭消解和微波快速加热两方面的功能, 其加热均匀、样品分解完全、使用试剂少、空白值低、回收率好。由于土壤中汞极易挥发, 开放式的消解方式会导致土壤中汞的大量损失; 而微波消解法在高压密闭状态下对土壤样品进行消解处理, 有效减少了土壤中汞的损失。基于以上原因, 本文选择了微波消解法作为测定土壤中汞的样品预处理手段。

目前, 对汞的检测方法主要有原子荧光光谱法(AFS)^[6]、冷原子吸收法^[7-8]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10-11]等。其中, 原子荧光光谱法与冷原子吸收法是应用较为普遍的方法。原子荧光光谱法样品前处理消耗试剂多、易引入污染、效率低; 冷原子吸收法灵敏度低、空白值较高。而 ICP-MS 法具有灵敏度高、干扰少、检出限低、线性范围宽等特点^[12], 在土壤中重金属元素的检测方面得到了越来越广泛的应用^[13-17]。由于土壤样品基体复杂、含盐分高, 在测试过程中容易引入较多的干扰; 汞易挥发、不稳定, 测试时容易吸附在进样系统中且不易

洗脱。所以利用 ICP-MS 对土壤中的汞准确定量仍具有较大的挑战。目前, 关于 ICP-MS 法测定土壤中汞的精准度仍有待完善和提高。本文建立了一种微波消解-ICP-MS 法测定土壤中汞含量的方法, 该方法检出限低、准确度和精密度良好, 适用于土壤中汞的定量分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

2030 型电感耦合等离子体质谱仪(日本岛津公司); Multiwave PRO 型微波消解仪(奥地利安东帕公司); ME104E 型电子分析天平(美国梅特勒公司); UPW-20N 型超纯水器(北京历元仪器设备有限公司)。

液氩、高纯氮气(>99.999%, 北京诚为信工业气体销售中心); 盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 硝酸(分析级, 德国默克尔公司); 100 μg/mL 汞标准溶液、1000 μg/mL 铊标准溶液、仪器调谐用多元素标准溶液(含 Be 10 μg/mL, In、Bi、Ce 2 μg/mL, Co 5 μg/mL)(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 土壤和水系沉积物成分分析标准物质 GBW-07401a(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所); 实验用水为超纯水。

1.2 样品前处理

1.2.1 微波消解程序的设定

设定微波消解程序, 应选择合适的消解温度和保持时间。由于汞元素易挥发, 消解温度过高或者保持时间太长会导致汞元素过度损失; 消解温度过低或者保持时间太短, 土壤样品中汞元素分解不完全, 会导致检测结果偏低。设定的微波消解程序如表 1 所示。

表 1 微波消解程序

升温时间	消解温度	保持时间
7 min	室温~120 °C	3 min
10 min	120 °C~180 °C	15 min

1.2.2 样品前处理过程

称取土壤样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g)置于微波消解罐中, 用少量超纯水湿润。在通风橱中, 向

消解罐中依次加入 2 mL 硝酸、6 mL 盐酸,待样品和消解液充分混合后,拧紧盖子。将消解罐放入微波消解仪中,按照表 1 的程序进行微波消解。待消解完成后,将消解罐中溶液转移至 50 mL 离心管中,用少量超纯水洗涤消解罐和盖子后一并倒入离心管中,然后用超纯水称重定容至 50 mL,混匀,经 0.45 μm 水系滤膜过滤后待测。相同步骤同时做全程序空白溶液、土壤加标样品溶液、土壤标准物质 (GBW-07401a) 溶液,待测。

1.3 标准溶液的制备

1.3.1 内标溶液及调谐液的制备

取适量铯标准溶液用 5% 硝酸逐级稀释至 200 $\mu\text{g/L}$ 的铯溶液作为内标溶液使用;取适量仪器调谐用标准溶液用 1% 硝酸稀释 1000 倍,配置仪器调谐用溶液。

1.3.2 汞标准溶液系列制备

由于汞在常温下易挥发、不稳定,其标准溶液系列需要现用现配。利用称重法进行汞标准溶液系列的配制。取适量汞标准溶液,用 5% 盐酸逐级稀释配置 0.1, 0.5, 1, 2, 5 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液系列。

1.4 ICP-MS 仪器工作参数

检测样品前用制备的调谐液对仪器进行调谐,通过调整炬管位置、透镜电压、质量轴等参数,使仪器的灵敏度、分辨率达到最佳水平,并保证氧化物离子产率 $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ \leq 2\%$,双电荷离子产率 $^{70}\text{Ce}^{++} / ^{140}\text{Ce}^+ \leq 3\%$ 。ICP-MS 氦气碰撞模式可有效降低汞元素存在的氧化物离子、多原子离子等干扰^[18]。实验时采用氦气碰撞模式,并对碰撞气流量进行优化。优化后仪器工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 工作参数

参数	数值	参数	数值
射频功率/W	1200	蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	20
采样深度/mm	5.0	雾室温度/°C	5
等离子气流量/(L·min ⁻¹)	8.0	雾化器类型	同心雾化器
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.1	采样积分时间/s	2.0
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.7	氧化物离子产率/%	1.67
碰撞气流量/(mL·min ⁻¹)	6.0	双电荷离子产率/%	2.21

2 结果与讨论

2.1 汞的记忆效应的消除及稳定性保持

汞在常温下易挥发、不稳定,容易吸附在仪器

进样系统中且不易洗脱,有着较强的记忆效应,从而导致汞标准曲线线性不好、检测结果不准确等问题。近年来关于汞的记忆效应消除及溶液中汞的稳定性保持的研究有很多,主要相关研究有:利用金属元素与汞元素形成汞齐增加稳定性和减少记忆效应;利用络合剂 L-半胱氨酸与汞形成非极性化合物达到稳定汞元素的作用;采用土壤国标用重铬酸钾作为稳定剂等。相关实验还表明,盐酸和汞可形成络合物,有效地清洗进样管路中残存的汞,增强溶液中汞元素的稳定性^[19]。本实验使用适量盐酸减少汞的记忆效应和增强溶液中汞元素的稳定性,不仅简单实用,而且可以减少重金属及重铬酸钾造成的环境污染。在样品前处理时,向样品中加入 6 mL 盐酸和 2 mL 硝酸进行微波消解;实验以 5% 盐酸为基体配置汞的标准溶液系列;检测时,用 5% 的盐酸作为清洗液。EPA 200.8^[20] 中指出:汞的浓度 <5 $\mu\text{g/L}$ 时,标准曲线可以有比较好的线性关系,因此配置浓度为 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液系列。同时汞的浓度 <5 $\mu\text{g/L}$ 时,可以使进样系统的洗脱时间减少,保证测试的效率。为了更有效地降低汞的记忆效应,设定两检测样品之间清洗时间不小于 3 min。

2.2 内标元素的选择

ICP-MS 测定土壤中汞的干扰主要有质谱干扰和非质谱干扰。其中的非质谱干扰主要由土壤复杂的基体、土壤中的高盐分等引起。土壤中高浓度的基体元素及高盐分的累积会堵塞采样锥孔,使仪器分析信号发生漂移,导致测定结果的不准确^[21]。测试时,采用在线加入内标的方式可监测和校正信号的短期漂移和长期漂移,校正一般的基体效应。在 ICP-MS 测试时,需要选用待测样品中不存在或者含量极少的元素作为内标,在土壤标准物质和土壤样品中含有常用的内标元素 Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi、Re,因此以上元素不能作为土壤中汞元素测定的内标元素使用。实验选择 Rh 作为内标元素,加入溶液中的内标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 汞同位素的选择

ICP-MS 测定汞的质谱干扰主要由同质异位素、氢化物、氯聚合物、氯化物、氧化物、双电荷离子等引起^[22]。在测试时应尽量选择无干扰且丰度高的同位素,并通过开启氦气碰撞模式、降低氧化物产率和双电荷产率等方式有效消除或降低质谱干扰。

汞元素有¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg、²⁰⁴Hg 七种同位素, 其中¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁴Hg 丰度较小或存在质谱干扰,²⁰²Hg 比其他同位素的灵敏度更高并且更稳定^[23], 所以选择²⁰²Hg 进行检测分析。测试前, 调谐优化仪器工作状态, 并使用氦气碰撞模式。

2.4 标准曲线与线性系数

按照浓度从低到高的顺序依次检测汞标准溶液系列, 以浓度为横坐标(x), 各浓度点响应值(CPS 值)与相对应内标元素响应值(CPS 值)的比值(Ratio)为纵坐标(y)作出回归曲线, 得到汞元素的标准曲线, 如图 1 所示。线性相关系数 $r^2=0.9996$, 线性关系良好, 满足分析要求, 可准确定量。

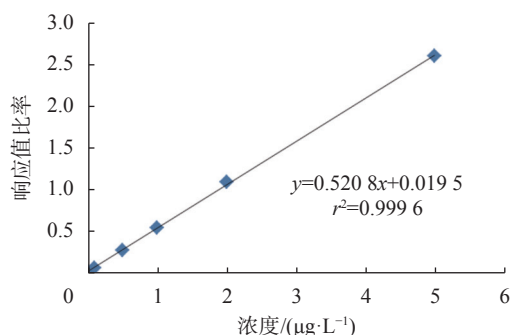


图 1 汞标准溶液曲线

2.5 方法检出限与定量限

汞的标准曲线作好后, 依据国家标准 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》计算方法检出限与定量限。对土壤样品空白检测 11 次, 取其 3 倍标准偏差计算出方法检出限为 0.001 mg/kg, 取其 10 倍的标准偏差计算出方法定量限为 0.004 mg/kg。

2.6 方法准确度与精密度验证

采用标准物质比对和样品加标回收两种质控手段来验证方法的准确度。使用建立的方法测定土壤标准物质 GBW-07401a(其中汞含量证书参考值为 (0.31 ± 0.02) mg/kg)和土壤加标样品。土壤标准物质测定结果为 0.30 mg/kg, 与证书参考值吻合; 土壤加标回收率分析结果如表 3 所示, 加标回收率为 105%。该方法具有较高的准确度。为验证方法的精密度, 对土壤样品平行测定 6 次, 测定分析结果如表 4 所示, 相对标准偏差 RSD 为 3.8%, 该方法精密度良好。

表 3 土壤加标回收率分析结果

样品名称	测定值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标回收率
土壤样品	0.28		
土壤加标样品	0.49	0.2	105%

表 4 土壤样品测定结果与相对标准偏差

样品名称	6次测定值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)						平均值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD
土壤样品	0.28	0.27	0.29	0.26	0.27	0.28	0.28	3.8%

2.7 与已有检测标准方法的比较

关于汞的总量的测定, 有国家标准 GB/T 17136—1997《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》和国家环境保护标准 HJ 680—2013《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》。国家标准 GB/T 17136—1997 中, 方法的最低检出限为 0.005 mg/kg, 多次检测相对标准偏差 10% 以内, 土壤标准物质测定的相对误差约 10%; 国家环境保护标准 HJ 680—2013 中, 汞的方法检出限为 0.002 mg/kg, 多次检测相对标准偏差 10% 以内, 土壤标准物质测定的相对误差在 $-12.5\% \sim 12.5\%$ 之间。本文建立的方法, 方法检出限为 0.001 mg/kg, 多次检测相对标准偏差和土壤标准物质测定的相对误差均在 5% 以内。可见, 该方法检出限低、准确度和精密度良好, 可适用于土壤样品中汞的测定。

3 结束语

本文建立了微波消解-ICP-MS 法测定土壤样品中汞的方法。根据汞易挥发不稳定的特点, 设定了合适的微波消解程序; 提出采用盐酸和汞形成络合物有效减少汞的记忆效应的解决方式; 针对土壤样品基体复杂、含盐量高、干扰多等特点, 通过分析, 选择 Rh 作为内标元素、²⁰²Hg 作为测定目标、开启氦气碰撞模式等方式减少检测过程中的信号漂移、质谱干扰和非质谱干扰。通过对检测结果分析, 并与已有汞的检测标准方法比较, 说明了该方法检出限低、准确度和精密度良好, 并且该方法还具有测定线性范围宽、干扰少、易操作等特点。该方法作为一种土壤中汞含量的检测方法值得推广使用。

参考文献

- 李延隆. ICP-MS 测汞元素稳定性及记忆效应方法比较[J]. 当代化工研究, 2021, 18: 30-31.
- YIN D L, HE T R, YIN R S, et al. Effects of soil properties on production and bioaccumulation of methylmercury in rice

- paddies at a mercury mining area China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 68(6): 194-205.
- [3] 王小瑞. ICP-MS在土壤砷、汞元素检测中的研究与应用[J]. *安徽农业通报*, 2020, 26(21): 104-108.
- [4] 王春勇, 王爽, 商井远, 等. 土壤汞污染修复研究进展[J]. *辽宁化工*, 2021, 50(10): 1474-1476.
- [5] 张菀. 农田土壤汞污染修复技术研究[J]. *广东土木与建筑*, 2021, 28(3): 86-88.
- [6] 闫月娥. 微波消解-冷原子荧光光谱法测定 V2O5-WO3/TiO2 系脱硝催化剂中汞的含量[J]. *中国测试*, 2021, 47(4): 72-76.
- [7] SHIRKHANDLOO H, MIRZAHOSSEINI S H, SHIRKHANDLOO N, et al. The evaluation and determination of heavy metals pollution in edible vegetables, water and soil in the south of Tehran province by GIS[J]. *Archives of Environmental Protection*, 2015, 42(2): 64-74.
- [8] 司敬沛, 刘以笏, 刘海涛. 稻米及其植株器官、环境土壤中总汞的快速测定[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(1): 64-68.
- [9] 颜忠国, 杨绍辉, 周照. ICP-OES测定土壤中锌、铜、铅、镉、锰、汞、砷、镍、铬、镁十种元素[J]. *世界有色金属*, 2021, 5: 127-128.
- [10] 刘笑笑, 宋志峰, 陈冠宇, 等. 微波消解/ICP-MS法测定土壤中的砷和汞[J]. *南方农业*, 2018, 12(14): 190-191.
- [11] GREDA K, WELNA M, POHL P. Determination of Ag, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl, and Zn by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with vapor generation assisted by solution anode glow discharge - A preliminary study[J]. *Talanta*, 2022, 246: 123500.
- [12] 汪勇, 姚婷, 孙秉康, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时分析食盐中 24 种元素[J]. *化学试剂*, 2003, 40(5): 449-453.
- [13] 徐雯, 方琦, 漆亮亮, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铬、铜、锌、镉、铅、镍的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2021, 57(10): 923-927.
- [14] 兰冠宇, 李鹰, 俞晓峰, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中 13 种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(5): 1-8.
- [15] 吴佳伦, 罗霜, 李思思, 等. 微波消解/石墨消解-ICP-MS测定土壤中的多种重金属[J]. *中国测试*, 2021, 47(5): 58-63.
- [16] KLADSOMBOON S, JAIYEN C, CHOPRATHUMMA C, et al. Heavy metals contamination in soil, surface water, crops and resident blood in Uthai District, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Thailand[J]. *Environ Geochem Health*, 2020, 42: 545-561.
- [17] CHEN P, ZHANG H M, YAO B M, et al. Bioavailable arsenic and amorphous iron oxides provide reliable predictions for arsenic transfer in soil-wheat system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121160.
- [18] 赵小学, 位志鹏, 王建波, 等. 王水水浴消解/ICP-MS法测定土壤及水系沉积物中 As、Se、Sb、Hg、Bi 的实用性研究[J]. *中国测试*, 2021, 47(9): 61-69.
- [19] 郝伟, 李丽, 王蕴平, 等. 电感耦合等离子体质谱检测水中的汞[J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1726-1728.
- [20] EPA Method 200.8. Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry[S]. Revision 5.4, EMMC Version, 1994.
- [21] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [22] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [23] 王国伟, 李东雷, 张海青, 等. ICP-MS检测地下水中汞的方法研究[J]. *吉林地质*, 2018, 37(1): 80-83.

(编辑:谭玉龙)