

土壤重金属铅、镉、铬、铜、锌用 ICP-MS 测定中的注意事项

祝红伟

(山东省德州市农产品质量检测中心, 山东 德州 253000)

摘要: 该文主要阐述用 ICP-MS 测定土壤重金属铅、镉、铬、铜、锌时在样品制备、试剂使用、消解、质量控制以及上机五个方面的注意事项, 便于从事此方面检测的人员快捷、方便、准确地完成检测工作。

关键词: 土壤重金属; 样品制备; 试剂使用; 消解; 质量控制; 上机

ZHU Hongwei

(De Zhou Testing Center for Agriculture Product Quality shan dong province De zhou 253000 shandong)

Abstract: This paper mainly explains the precautions in five aspects of sample preparation, reagent use, digestion, quality control, and instrument operation for the determination of heavy metals lead, cadmium, chromium, copper, and zinc in soil by ICP-MS, so as to facilitate the personnel engaged in this type of detection to complete the detection work quickly, conveniently, and accurately.

Keywords: Heavy metals in soil; Sample preparation; Reagent usage; Digestion; Quality control; Operate a computer

土壤中污染物的种类和浓度呈现日益上升的趋势, 重金属在土壤中的长期积累和对农作物的污染将严重影响人们的健康和生活。因此快速、有效、准确地测定土壤中的重金属含量, 对于土壤的评价、治理具有重大的意义。

作者根据实际工作经验总结了土壤重金属铅、镉、铬、铜、锌用 icp-ms 测定中注意事项, 可以更快捷、方便、准确地完成检测任务。

1 样品制备中注意问题:

1.1 土壤样品采集中注意样品的均匀性和代表性, 样品在晾晒、缩分和研磨中注意不能污染, 防止混淆。

1.2 在土壤研磨过程中要用木棒 (或玛瑙棒) 研磨, 不应用金属材质的器材研磨。

1.3 将采集的土壤样品 (一般不少于 500 克) 混匀后用四分法缩分至约 100 克, 缩分后的土样经风干 (自然风干) 后, 除去土样中石子和动植物残体等异物, 用木棒研压, 通过 2 毫米尼龙筛的土样要研磨至全部通过 100 目 (孔径 0.149mm) 的尼龙筛, 混匀备用。

2 试剂使用中注意的问题:

2.1 实验中使用的各类酸、试剂、药品必须严格控制背景含量，特别是分析用的硝酸、氢氟酸、高氯酸。我们用的硝酸、氢氟酸是优级纯，上海国药集团生产,高氯酸优级纯，天津科密欧集团生产,都能满足实验的要求。

2.2 实验用水要符合 GB/T6682,二级水,要做铅、镉、铬、铜、锌背景测试。实验用水应为新制备的去离子水，我们一般用娃哈哈集团生产的纯净水，每次在使用之前先测量水的 PH、电导率，电导率一般在 2.0-3.0us/cm(实验要求是 $\leq 5.0\text{us/cm}$) PH 一般是在 6.8-7.1 之间。

2.3 混合标准储备溶液：10mg/L 含有铜、锌、铅、镉、铬的混合标准溶液，直接购买美国安捷伦公司。

内标储备溶液：10mg/L Sc、Ge、Y、In、Bi 的混合溶液，美国安捷伦公司。

调谐液：10ug/L Li、Y、TL 或 Be、In、Bi 的混合溶液，美国安捷伦公司。

2.4 实验用器皿：聚四氟乙烯管和移液管、容量瓶等所用的玻璃器皿每次需先用自来水洗净。聚四氟乙烯管加入 8-10 毫升硝酸 150 度消煮试管 2 小时，洗净备用。移液管、容量瓶等所用的玻璃器皿用 50%硝酸单独浸泡 24 小时以上，洗净备用。聚四氟乙烯管清洗不建议用酸缸，容易交叉污染。所用的玻璃器皿建议定期进行酸溶实验，确保无铅等溶出。

3 消解过程中注意事项

3.1 硝酸消解样品，建议消解温度在 130 度至 150 度之间。注意加入高氯酸混合酸消解样品，消解温度不能超过 130 度，待样品消解基本完全时，方可将温度升至 150 度，做彻底消解。

3.2 未使用高氯酸试剂消解样品赶酸温度不宜超过 160 度，使用高氯酸试剂消解样品，赶酸温度不宜超过 200 度。

3.3 在消解赶酸阶段，一定要将氢氟酸赶尽，以免上机时腐蚀雾化器、矩管、锥等部件。

3.4 土壤样品采用硝酸、高氯酸、氢氟酸等进行全消解，赶酸至近干，但是要注意不能赶干，最后加入 1-2 毫升 25%硝酸复溶，样品应该没有固形物，清澈、透明，消解管内壁无残渣或深色残留物。做批量前处理时，防止消解管余热将样品烤干，定容时未能将样品全部溶解提取，将会导致样品结果偏低。

4 质量控制过程中注意事项：

4.1 选择合适的标准物质，土壤 GSS 系列 30 余种，可以选择与自己所测样品值接近的标准土样做质控样。建议每做 10-20 个样品时，要加入一个质控样品，其分析方法与试样完全相同。

4.2 要绘制精密度控制图。对标准物质进行多次重复测定后，由所得的结果计算出标准物质的 \bar{X} 及 S ，绘制精密度控制图，纵坐标为测定值，横坐标为获得数据的顺序。将均值 \bar{X} 作成与横坐标平行的中心线 CL， $\bar{X} \pm 3S$ 为上下控制限 UCL 及 LCL， $\bar{X} \pm 2S$ 为上下警戒限 UWL 及 LWL。在进行试样例行分析时，每批带入质控样，其测定数据在控制图上打点，如果打

在控制限之外，叫“超控”，该批结果全部为错误结果，必须立刻找出原因，采用适当措施，等“回控”后再重复测定。如果质控样的结果落在控制限和警戒限之间，说明精密度已不理想，应引起注意。

5 上机过程中注意事项：

5.1 消解后的土壤样品，上机前应保持澄清，避免污染堵塞进样系统。

5.2 仪器参数的选择

表 1 仪器参数

仪器指标	参数
雾化器	MicroMist 同心雾化器
炬管	石英一体化
取样锥/截取锥	1.0/0.4mm(Ni)锥
高频发射功率	1550W
采样深度	10.0mm
样品提升量	0.4mL/min
稳定时间	30s
雾化室	石英双通道
雾化室温度	2 度
载气流量	1.0L/min
冷却气流量	15.0 L/min
辅助气流量	0.0L/min
样品提升时间	60s
样品采集速率	0.1rps

5.3 内标的选择：铬选 Sc45 、 镉选 In115、 铅选 209Bi 、 铜选 Sc45、 锌选 Sc45 做内标。上机时内标溶液的浓度适当调高，因为土壤样品的重金属含量比较高，基体比较复杂。我们用的内标液的浓度是 500 ug/L

5.4 标准曲线的配制：准确吸取标准贮备溶液,用 1%硝酸溶液依次配制 0 、0.2 、1、5 、25、100 ug/L 的系列混合标准溶液，此标准系列溶液可用于一般土壤样品测定。

5.4.1 相关系数的检验：铅、镉、铬、铜、锌采用 ICP—MS 检测其测定曲线的相关系数 $|r| \geq 0.999$ 。样品检测溶液的浓度在标准曲线的中间，当样品浓度高于标准曲线时，将样品进行适当稀释，当样品浓度位于标准曲线低点附近时，采取加大称样量，从而确保检测数据的可靠性。

5.4.2 校准曲线在使用中，随着样品的测定过程，每测定 20 个样品加测校准曲线上中间浓度点并与原校准曲线相应的浓度点的测定值进行比较，校准曲线的偏离度不大于 10%。

5.4.3 校准曲线的使用：校准曲线不合格不使用，使用时不随意超出标准系列浓度范围，每天检测样品前重新配制曲线，不长期使用，不借用。

5.5 将仪器预热半小时，吸收 10 ug/L 的调谐液对仪器进行调谐，达到分析的条件后，将内标管放进 500 ug/L 内标溶液，在内标液进入雾化室后方可进行样品测定。依次测定标准系列各点，然后测定样品空白、试样。样品分析时，至少做了 5% 平行双样。每次测定的平行双样结果在允许相对偏差 30% 以下，平行双样测定合格率在 95% 以上。

5.6 一般氧化物 < 2%、双电荷 < 3%、质量轴 10% 峰宽为 0.6-0.8, 都要有相应的控制指标。

5.7 上机时注意氩气的纯度，纯度不够，等离子体会熄灭，通风系统排风量为 8-10m/s, 过大过小都不能正常点火。

5.8 检测过程中要注意锥、雾化器、矩管的清洁度。样品多时，注意进样一段时间后要及时清洗。

参考文献：

- [1] 李盼盼, 李林林, 于晓菲, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定蒲公英 2 种不同前处理方式下的重金属及微量元素含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2016.9 (26) : 2625 -2627.
- [2] 李喜凤, 邱天宝, 郝哲, 余云辉. 微波消解-原子吸收分光光度法测定蒲公英中重金属元素含量. 时珍国医国药, 2011 (22) 6 [J].
- [3] 张甲生, 李平亚, 马冰如, 刘景英等. 葛枣猴桃各部位中微量元素的测定. 白求恩医科大学学报, 1990 (16) 5 [J].