

文章编号: 0254-5357(2012)06-0950-04

DTPA 浸提 - 电感耦合等离子体质谱法测定石灰性土壤中的有效态钴和有效态铅

韩张雄, 熊英, 王龙山, 马娅妮, 李力争, 王晓雁, 刘琦

(陕西省地质矿产实验研究所, 陕西 西安 710054)

摘要: 传统的原子吸收光谱和分光光度法测定土壤有效态钴和有效态铅, 操作繁琐, 且分析效率低, 不适用于大量样品的测定; 利用先进仪器测定虽然提高了分析效率, 但由于浸提剂的浓度影响仪器灵敏度, 测定结果不准确。本文用 DTPA 溶液浸提, 电感耦合等离子体质谱法测定石灰性土壤中有有效态钴和有效态铅的含量。稀释倍数实验表明, 浸提液稀释 2 倍时, 石灰性土壤国家标准物质的测定值与标准值基本一致; 稀释 5 倍或 10 倍时, 测定值较标准值偏高; 不稀释时, 由于浸提液的浓度较高, 受到基体干扰, 测定值偏低。本方法确定对浸提液稀释 2 倍进行实验, 有效态钴的检出限为 0.0130 $\mu\text{g/g}$, 有效态铅的检出限为 0.0142 $\mu\text{g/g}$, 精密度的 (RSD, $n=9$) 小于 8%。用土壤国家标准物质进行验证, 测定值与标准值的相对误差小于 9% ($n=9$), 满足了 DD 2005-03 对土壤样品中有有效态钴和有效态铅的测定要求。

关键词: 石灰性土壤; 有效态钴; 有效态铅; 浸提液稀释; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: S151.93; O614.433; O614.812; O657.63 **文献标识码:** A

Rapid Determination of Available Cobalt & Lead in Calcareous Soils by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with DTPA Extraction

HAN Zhang-xiong, XIONG Ying, WANG Long-shan, MA Ya-ni, LI Li-zheng,
WANG Xiao-yan, LIU Qi

(Experimental Institute of Geology and Mineral Resources of Shaanxi Province, Xi'an 710054, China)

Abstract: The traditional methods for determining available cobalt and lead in soils by Atomic Absorption Spectrometry and Spectrophotometry have complicated operation and low analysis efficiency and are not applicable to large batches of samples. Advanced equipment has been applied to improve the analysis efficiency, however, the interferences from the extracted fluid affected the sensitivity of the instruments, which resulted in inaccurate determination. In this paper according to the method for determination of available forms of heavy metals in calcareous soil extracted with DTPA, the amounts of available cobalt and lead in soils are determined with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). A control test was simultaneously conducted with several dilution factors experiments. The results indicate that the measured values of lime standard substances are consistent with the certified values when the extract solution is diluted twice. The measured values are higher than the certified values when the dilution factors for extract solution are 5-10 times higher. If there is no dilution, the measured values are lower than the certified values due to matrix interference. Based on 2 times dilution for extract solution, the detection limit for available cobalt and lead are 0.0130 $\mu\text{g/g}$ and 0.0142 $\mu\text{g/g}$, respectively. Both the accuracy and precision of the method were validated by analyzing National Standard Reference Materials with RSD ($n=9$) less than 8% and relative error ($n=9$) less than 9%. It has been indicated that the method can be used to analyze the calcareous soil and its precision and criterion error were also in line with the limit by geological specification DD2005-03.

Key words: calcareous soil; available cobalt; available lead; dilution of extraction agent; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

收稿日期: 2012-04-14; 接受日期: 2012-07-15

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2012JM5006); 陕西省地质矿产实验研究所总工基金项目(2011-05); 陕西省地质矿产实验研究所总工基金项目(2011-01); 国家自然科学基金项目(40901137)

作者简介: 韩张雄, 硕士, 工程师, 主要从事土壤化学与植物逆境培育风险评价方面的研究。E-mail: han10260@163.com。

土壤有效态是指在土壤中容易被植物所吸收利用的元素存在形态^[1], Chojnacka 等^[2] 研究认为土壤中重金属元素能否被植物吸收, 主要取决于该元素的有效态。通过对土壤中重金属元素有效态的研究能够获得生物对重金属元素潜在的吸收利用状况方面的信息, 有利于治理重金属污染, 同时调控有益微量重金属元素的含量。

石灰性土壤的 pH 大于 7.5, 是土壤剖面中含有碳酸钙或碳酸氢钙等石灰性物质的土壤的总称, 在我国多分布于北部和西北部半湿润、半干旱和干旱地区, 其成土母质多为黄土状沉积物和石灰岩风化物。钴是对生物有益的元素, 研究发现石灰性褐土和潮土盆栽试验中施用适量的钴, 可以显著影响冬小麦产量及品质^[3-5]。土壤中原有存在的铅来自于风化岩中的矿物, 如方铅矿、闪锌矿^[6], 随着人口的增长和工业化进程的加快, 铅等重金属已成为主要的土壤无机污染物, 其污染是不可逆的^[7-8]。研究该类土壤中的元素有效态具有实际意义。

目前国内外对土壤中元素有效态的提取与测定方法开展了大量的研究, 一般选择弱碱溶液、弱酸溶液、缓冲溶液、中性盐溶液和螯合剂等进行提取^[1]。例如, 奥贝尔等^[9] 和刘小娟^[10] 采用盐酸浸提 - 原子吸收光谱法(AAS)测定土壤和作物中的重金属; 刘雪华等^[11] 采用 EDTA - HOAc - NH₄OAc 混合浸提 - 石墨炉 AAS 法测定土壤中有效态钴; 肖灵等^[12] 采用 AB - DTPA 浸提 - AAS 测定多种元素; 万红友等^[13] 用 DTPA 浸提 - AAS 法研究土壤中有效态钴含量的影响因素及分布特征。近几年也有应用先进仪器测定重金属元素的有效态。如李亮亮等^[14] 利用等离子体质谱法(ICP - MS)研究了不同浸提剂对土壤有效态重金属元素的浸提效果; 王新中等^[15] 采用 EDTA - 等离子体发射光谱法(ICP - AES)研究了小尺度下烟田土壤有效态微量元素的空间分布。

以上研究表明各种浸提剂都有优缺点, 不足之处在于, 传统的 AAS 和分光光度法操作较为繁琐, 不适用于大量样品的测定; 现代的分析仪器方法没有考虑浸提剂对仪器灵敏度的影响。石灰性土壤须以络合的形式才能将有效态浸提出来(酸性土壤可经弱酸浸提), 本文结合前人研究成果, 将重金属元素有效态的通用 DTPA 浸提法与 ICP - MS 相结合, 对以黄土为母质的碱性土壤标准样品进行有效态方法试验。通过浸提液的稀释对比实验, 确定了稀释倍数, 可以较好地测定石灰性土壤中有效态钴和有效态铅的含量。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

X - Series II 型等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。仪器的工作参数列于表 1。

表 1 ICP - MS 仪器的工作参数

Table 1 The working parameters of ICP-MS

工作参数	条件	工作参数	条件
功率	1250 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	13.0 L/min	停留时间	20 s
辅助气(Ar)流量	0.70 L/min	检测器模式	双模式
雾化气流量	0.85 L/min	测量次数	3
截取锥直径	0.7 mm	总采样时间	14 s
采样锥孔径	1.0 mm	样品间隔冲洗时间	15 s

1.2 标准溶液和主要试剂

钴、铅标准溶液的配制: 分别分取 10 mL 1 mg/mL 钴、铅标准储备溶液(本研究所配制)于 100 mL 容量瓶中, 配制成 100 μg/mL 混合标准溶液作为二级储备液, 再从二级储备液中分取部分溶液逐级稀释成标准工作溶液。标准工作溶液浓度依次为 Co: 0.00、0.05、0.10、0.20 μg/mL; Pb: 0.0、0.5、1.0、2.0 μg/mL。考虑 ICP - MS 对基体盐分含量的要求, 本实验标准溶液用浓度为 20% 的浸提液进行定容。

DTPA 浸提剂(pH = 7.30): 参照森林土壤分析方法^[16] 及刘妹等^[17] 的方法配制, 称取 1.967 g 二乙基胺五乙酸(DTPA)溶于 13.3 mL 三乙醇胺和少量水中; 再将 1.47 g 二水氯化钙(CaCl₂ · 2H₂O)溶于水中, 一并转入 1 L 容量瓶, 加水至 950 mL, 在 pH 计上用 6 mol/L HCl 调节 pH 至 7.30, 用水定容, 贮于塑料瓶中。

二乙基胺五乙酸、三乙醇胺、氯化钙、盐酸(6 mol/L)均为分析纯。实验所用水均是用艾科普纯化去离子水装置制备的高纯水。

1.3 实验步骤

称取 10.0 g 试样(精确至 0.1 g)于 150 mL 塑料三角瓶中, 加入 20.0 mL DTPA 浸提剂, 摇匀, 在(25 ± 2) °C 振荡 2 h, 振荡速度为(180 ± 5) r/min, 取下离心干过滤得清液。然后取部分滤液用水稀释, 共设 4 种稀释(0.2、5、10 倍)方案。对稀释液进行测定, 同一溶液重复 5 次进行测定。

2 结果与讨论

2.1 浸提液稀释倍数的确定

重金属有效态的浸提剂主要有 HAc、HCl、中性置换性盐类、EDTA、DTPA 等。根据文献^[9-14], 结合课题组多年的实践经验, 本文选择 DTPA 浸提剂。

通过比对试验发现(表2),浸提液稀释2倍,4个标准样品中有效态钴、有效态铅的测定值与标准值最为接近,且标准偏差较其他稀释方案小,精密程度较高;稀释5倍,测定值较标准值偏高;稀释10

倍,测定值与标准值偏差较大;不经稀释,测定值较标准值偏低,且标准偏差较大。在4种稀释方案中,浸提液稀释2倍的测定值与标准值的标准偏差最小,本研究选择将浸提液稀释2倍进行试验。

表2 不同稀释倍数对有效态钴和有效态铅测定的影响

Table 2 Effect of different dilutions on determination of available Co and available Pb

土壤标准物质 编号	稀释倍数	$w(\text{有效态钴})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$w(\text{有效态铅})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		测定次数	pH
		平均含量	标准偏差	平均含量	标准偏差		
GBW 07413a (ASA-2a)	0	0.095 (0.130)	0.013	1.51 (1.70)	0.16	5	8.15
	2	0.141 (0.130)	0.003	1.71 (1.70)	0.05	5	
	5	0.160 (0.130)	0.009	1.81 (1.70)	0.03	5	
	10	0.190 (0.130)	0.030	1.94 (1.70)	0.12	5	
GBW 07459 (ASA-8)	0	0.046 (0.066)	0.025	1.04 (1.40)	0.23	5	8.58
	2	0.067 (0.066)	0.004	1.34 (1.40)	0.03	5	
	5	0.070 (0.066)	0.015	1.56 (1.40)	0.23	5	
	10	0.080 (0.066)	0.031	1.74 (1.40)	0.43	5	
GBW 07460 (ASA-9)	0	0.052 (0.080)	0.021	0.55 (0.71)	0.09	5	8.50
	2	0.082 (0.080)	0.004	0.66 (0.71)	0.03	5	
	5	0.089 (0.080)	0.011	0.86 (0.71)	0.02	5	
	10	0.099 (0.080)	0.021	0.96 (0.71)	0.23	5	
GBW 07461 (ASA-10)	0	0.052 (0.070)	0.014	2.69 (3.70)	0.23	5	8.18
	2	0.072 (0.070)	0.005	3.69 (3.70)	0.16	5	
	5	0.093 (0.070)	0.004	3.94 (3.70)	0.06	5	
	10	0.103 (0.070)	0.014	4.21 (3.70)	0.39	5	

注:括号内的数据为标准物质的标准值。

2.2 元素测定内标物质的选择

在ICP-MS分析过程中,分析信号随着时间会发生一定的漂移,且样品中基体效应明显,被测元素的信号会出现抑制或增强效应。本文参照林光西等^[18]的方法,采用¹⁰³Rh作为内标元素,不仅有效地补偿了基体效应,而且减少仪器波动等因素对测定的影响,提高了测定的准确度。

2.3 分析干扰及校正

ICP-MS虽然具有较强的抗干扰能力和选择性,但在具体分析过程仍会有来自氧化物、多原子离子、同质异位素及基体的干扰^[19-20]。本实验的干扰主要来自同质异位素和基体干扰。同质异位素的干扰是通过数学公式来校正,主要消除⁴³Ca¹⁶O⁺对⁵⁹Co的干扰,²⁰⁴Hg对²⁰⁴Pb的干扰。基体干扰主要通过内标法进行消除。

2.4 方法检出限

取12份全过程空白试液用ICP-MS测定,采用国际通用的IUPAC检出限公式 $LOD = Ks$ (式中, s 为空白溶液12次测定的标准偏差; K 为置信系数,取3),计算方法检出限,有效态钴为0.0130 $\mu\text{g}/\text{g}$,

有效态铅为0.0142 $\mu\text{g}/\text{g}$,满足DD 2005-03^[21]对有效态钴和有效态铅的测定要求。

2.5 方法精密度和准确度

按照实验方法,对稀释2倍的国家标准物质GBW 07413a、GBW 07459、GBW 07460、GBW 07461待测液进行测定,每一标准物质取9份,方法精密度的(RSD, $n=9$)小于8%(见表3)。

按照实验方法,对稀释2倍的4个国家标准物质待测液进行准确度试验。从表4可以看出,钴和铅两元素有效态的测定值与标准值的相对误差(RE)均小于9%,方法准确度符合DD 2005-03^[21]对有效态钴、有效态铅的测定要求。

3 结语

本文采用DTPA浸提-ICP-MS法测定石灰性土壤中的有效态钴和有效态铅,通过合理地优化仪器分析条件,采用内标法和选择合适的同位素以及合理稀释浸提液,可以有效地减小基体干扰和实验的不确定性,获得准确的测定结果。该方法用于大批量土壤有效态重金属的分析检测具有实际意义。

表3 方法精密度

Table 3 Precision tests of the method

标准物质 编号	$w(\text{有效态钴})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		精密度 RSD/%	$w(\text{有效态铅})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		精密度 RSD/%	测定次数
	测定平均值	标准偏差		测定平均值	标准偏差		
GBW 07413a	0.141	0.003	2.11	1.71	0.049	2.86	9
GBW 07459	0.067	0.004	6.47	1.34	0.034	2.56	9
GBW 07460	0.082	0.004	5.44	0.66	0.029	4.40	9
GBW 07461	0.072	0.005	7.16	3.69	0.063	1.71	9

表4 方法准确度

Table 4 Accuracy tests of the method

标准物质 编号	$w(\text{有效态钴})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	$w(\text{有效态铅})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	测定次数
	测定平均值	标准值		测定平均值	标准值		
GBW 07413a	0.141	0.130	8.38	1.71	1.70	1.71	9
GBW 07459	0.067	0.066	2.19	1.34	1.40	1.34	9
GBW 07460	0.082	0.080	2.08	0.66	0.71	0.66	9
GBW 07461	0.072	0.070	2.54	3.69	3.70	3.69	9

4 参考文献

- [1] 侯明,王香桂. 土壤有效态钒的浸提剂和浸提条件研究[J]. 土壤通报,2010,41(5): 1241-1245.
- [2] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, Górecki H. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 337(1-3): 175-182.
- [3] Tao S. Factor score mapping of soil trace element contents for the Shenzhen Area [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998, 102(3-4): 415-425.
- [4] 樊文华,薛晓光,杨黎芳,刘素萍. 施钴对冬小麦产量品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2004,10(4): 429-432.
- [5] 樊文华,杨黎芳,薛晓光,刘素萍. 施钴对冬小麦产量和蛋白质含量及土壤有效态钴含量的影响[J]. 土壤通报,2005,36(1): 92-95.
- [6] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社,1996.
- [7] Lindsay W L. Chemical Equilibrium in Soils [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [8] Markus J. A review of the contamination of soil with lead. II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead [J]. *Environment International*, 2001, 27: 399-411.
- [9] 奥贝尔 H [法],潘塔 M 编著. 刘铮,朱其清,唐丽华译. 土壤中的微量元素[M]. 北京: 科学出版社,1982: 47-70.
- [10] 刘小娟. 太原污灌区土壤有效态及作物重金属含量分析[D]. 太原: 山西大学,2007.
- [11] 刘雪华,李继云. 微量元素钴研究——河南新乡西四县土壤有效态钴的含量分析及钴肥肥效研究[J]. 土壤学报,1995,31(2): 112-116.
- [12] 肖灵,张培新,汤志云,董丽. 多元素有效态浸提方法的研究[J]. 江苏地质,2004,28(2): 120-124.
- [13] 万红友,周生路,赵其国. 苏南经济快速发展区土壤有效态钴含量影响因素及分布特征[J]. 江西农业大学学报,2007,29(6): 1043-1049.
- [14] 李亮亮,张大庚,李天来,依艳丽,臧健,胡睿. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. 土壤,2008,40(5): 819-823.
- [15] 王新中,刘国顺,杨程,张春华,刘清华,张耀旭. 小尺度下烟田土壤有效态微量元素空间分布格局研究[J]. 中国烟草科学,2011,32(1): 12-16.
- [16] 国家林业局. LY/T 1260—11999, LY/T 1261—1999, LY/T 1262—11999, 森林土壤分析方法[S].
- [17] 刘妹,顾铁新,程志中,黄宏库,鄢卫东,鄢明才. 10个土壤有效态成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2011,30(5): 536-544.
- [18] 林光西,徐霞,张静梅. ICP-MS 测定土壤样品中的有效锰、铜和锌[J]. 光谱实验室,2006,23(6): 1267-1270.
- [19] 陈贺海,鲍惠君,付冉冉,应海松,芦春梅,金献忠,肖达辉. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷镉汞铅[J]. 岩矿测试,2012,31(2): 234-240.
- [20] 藏吉良,李志伟,赵伟,刘延霞,严洁. 风冷回流消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定植物样品中46个元素[J]. 岩矿测试,2012,31(2): 247-252.
- [21] DD 2005-03,中国地质调查局地质调查技术标准: 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行) [S]. 2005.