

# 土壤中钒的测试研究

杨广雨, 李梦维\*

(武汉市华信理化检测技术有限公司, 武汉 430223)

**摘要:目的** 通过采用不同测试方法对标准溶液和土壤样品中钒的含量进行测定, 证明样品中 [51] ClO 会对电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定钒产生干扰, 影响测试结果, 并为实际工作中土壤钒测试时方法的选择提供建议。**方法** 组织 3 家实验室, 用 ICP-MS 的方法, 对 7 种钒标准溶液和 8 种土壤样品进行测试; 组织两家实验室用 WD-XRF 对 8 种土壤样品进行测试。**结果** 用 ICP-MS 测试样品中的钒含量时, 样品中 [51] ClO 将干扰测试结果; 土壤样品消解液中存在 [51] ClO 时, 会导致 ICP-MS 测试土壤中钒的测试结果偏高; WD-XRF 测试土壤中钒含量的结果与 ICP-MS 测试时不受 [51] ClO 干扰时的结果一致。**结论** 土壤中 [51] V 测定时, 测试方法建议用 HJ 1315—2023 和 HJ 780—2015, 不建议选用 HJ 803—2016。采用 ICP-MS 测定 [51] V, 条件允许的情况下尽量不加或少加盐酸和高氯酸, 并注意各种酸的赶酸终点。

**关键词:** 钒; [51] ClO 干扰; 土壤样品; 电感耦合等离子体质谱仪; 波长色散 X 射线荧光光谱仪

## 0 引言

钒是一种典型的地壳过渡金属, 广泛分布于自然界中<sup>[1]</sup>, 有“金属维生素”的美誉, 其常见化合价处于 +2 至 +5 价之间, 其中 +5 价毒性最强, 其熔点为 1890 °C, 沸点达 3380 °C, 外观呈银灰色, 属于高熔点稀有金属之一<sup>[2]</sup>。随着钒的需求不断增长, 其开采、冶炼和加工所引发的土壤污染问题也日益严重, 因此土壤中钒的检测也显得尤为重要。目前国内土壤中钒的测定方法有 HJ 803—2016《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》<sup>[3]</sup>、HJ 780—2015《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》<sup>[4]</sup> 和 HJ 1315—2023《土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》<sup>[5]</sup>。GB 36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》<sup>[6]</sup> 中钒推荐的检测方法有 HJ 803—2016 和 HJ 780—2015, 其中 HJ 780—2015 为全量分析, HJ 803—2016 为半消解, HJ 1315—2023 为全量分析, 由于很多实验室并未配备波长色散 X 射线荧光光谱仪(wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer, WD-XRF), 因此针对土壤中的钒, 大部分实验室会优先选择 HJ 803—2016 进行检测, 但 HJ 803—2016 在测定土壤钒时存在一定干扰。由于标

准本身的缺陷以及部分实验室未意识到该标准在测试土壤中钒时存在干扰, 导致测定结果可能存在失真。本文通过试验证明电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定土壤中钒的干扰以及 HJ 803—2016 存在的问题, 为实验室后续选择方法或者优化方法提供参考, 降低实验室风险。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品来源

本次选择 5 个实际土壤样品及 3 个高、中、低梯度的土壤标样(GSS-4、GSS-5、GSD-3a)进行比对试验, 为保证样品的均匀性及代表性, 土壤样品由实验室甲负责统一制备, 样品用四分法分装成 4 份, 分发给甲、乙、丙 3 个实验室进行测试, 1 份样品留样, 样品保存于特制牛皮纸袋。5 个土壤样品编号具体如下: 样品-A、样品-B、样品-C、样品-D、样品-E。

### 1.2 干扰原理分析

氧化物的干扰与其键能、电离能有关。氧化物干扰是由于样品基体不完全解离或是在等离子体尾焰中解离元素再结合而产生的, 其结果是在离子母体质量( $M$ )的  $M+16\sim 18$ 、 $M+32\sim 36$  或  $M+48\sim 54$  处出现干扰峰, 以  $M^{16}O^+$  为最多。只要等离子体不足以使氧化物键能断裂, 就

第一作者: 杨广雨, 工程师, 实验室负责人, 研究方向为环境检测。

\* 通信作者: 李梦维, 工程师, 项目负责人, 研究方向为环境检测。E-mail: 81627753@qq.com

会产生氧化物干扰, 同时已形成的  $M^+$  在等离子体尾焰与 O 原子再结合形成  $M^{16}O^+$ , 增加了测定其他元素的信号强度<sup>[7]</sup>。钒的常见干扰校正方程为  $51V = [51]M \times 1 - [53]M \times 3.127 + [52]M \times 0.353$ <sup>[8]</sup>。

查阅相关标准及文献可知, 质量数 51 的干扰主要来自  $[51]ClO$ ,  $Cl^{37}$  丰度为 24.22%、 $Cl^{35}$  丰度为 75.78%,  $Cr^{52}$  丰度为 83.79%、 $Cr^{53}$  丰度为 9.501%, 中国土壤钒的中位值在 76.8 mg/kg(背景值)左右, 几何平均值在 76.4 mg/kg(背景值)左右, 95% 置信区间范围为 34.8~168.2 mg/kg(背景值)<sup>[9]</sup>。干扰校正方程解析:

$$51V = [51]M \times 1 - [51]ClO = [51]M \times 1 - 3.127\{[53]ClO - 0.113[52]Cr\}$$

### 1.3 比对试验设计

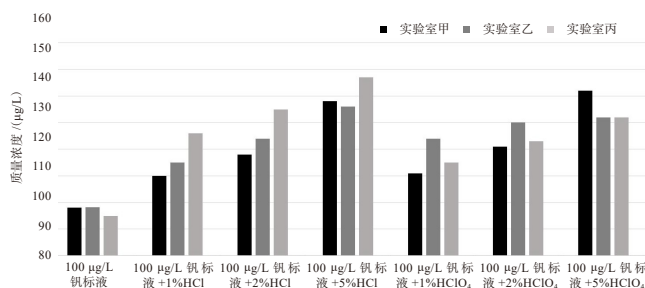
实验室甲、乙、丙严格按照如下方案进行实验操

作。测试设备: ICP-MS(碰撞模式, 内标选择 Rh), WD-XRF。测试要求: ICP-MS, 每种样品 6 份; 参照 HJ 1315—2023 进行微波消解, 赶酸彻底, 每个样品平行消解 6 次; 参照 HJ 1315—2023 进行微波消解, 赶酸不彻底, 每个样品平行消解 6 次; 参照 HJ 803—2016 进行微波消解, 每个样品平行消解 6 次; 参照 HJ 780—2015 进行样品制备, 每个样品平行制备 6 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 标液验证

为配制 100  $\mu\text{g/L}$  钒的标准溶液, 6 份进行本底值的测试, 另取 36 份, 分别加入 1% 盐酸、2% 盐酸、5% 盐酸、1% 高氯酸、2% 高氯酸、5% 高氯酸各 6 份, 分别由 3 家实验室在 ICP-MS 碰撞模式测试, 数据结果见图 1。



注: 图中测试数据为 6 次平行测定的均值

图 1 钒标液及钒标液加酸实验室间比对数据

由图 1 数据可知, 三家实验室以测试不加酸的钒标液为基准值, 其中 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液 +1% HCl 测试结果与 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液参考值的偏差为 12.1%~32.8%, 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液 +2% HCl 测试结果与 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液参考值的偏差为 20.3%~42.3%, 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液 +5% HCl 测试结果与 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液参考值的偏差为 38.5%~54.9%; 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液 +1%  $HClO_4$  测试结果与 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液参考值的偏差为 13.1%~26.3%, 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液 +2%  $HClO_4$  测试结果与 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液参考值的偏差为 23.3%~32.4%, 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液 +5%  $HClO_4$  测试结果与 100  $\mu\text{g/L}$  钒标液参考值的偏差为 34.4%~44.8%, 证明盐酸和高氯酸会形成  $[51]ClO$ , 进而导致  $[51]V$  结果的偏高, 且钒的测试浓度随盐酸和高氯酸浓度的升高而升高。

### 2.2 样品验证

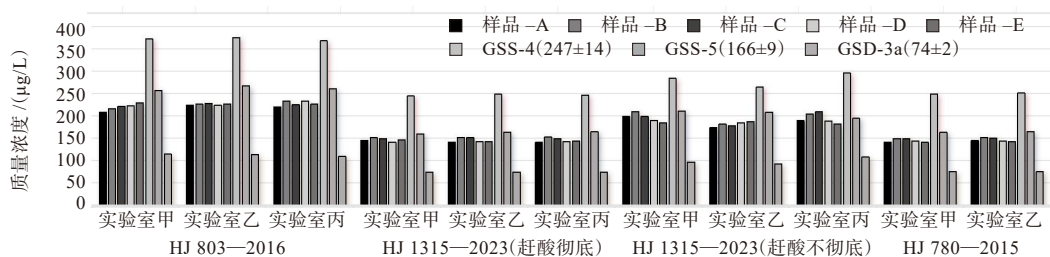
实验测试盐酸和高氯酸对土壤样品中钒的测定影响, 参照表 1 分析方案中土壤及土壤标样分别按照 HJ 1315—2023、HJ 803—2016 消解体系进行前处理。采用 ICP-MS 测试, 采用碰撞模式, 内标统一选择 Rh; 采用土壤压片, WD-XRF 进行测试, 数据结果见图 2。

由图 2 数据可知:

①三家实验室采用 HJ 803—2016 对低、中、高 3 个梯度的土壤标样  $[51]V$  进行测试, 土壤标样 GSD-3a、GSS-5、GSS-4 的证书范围为 (74±2)、(166±9)、(247±14)mg/kg, 实际测量结果为 (109~114)、(257~267)、(368~375)mg/kg, 与证书的绝对差值为 (35~40)、(91~101)、(121~128)mg/kg, 实际测定结果均比证书范围明显偏高, 证明盐酸会形成  $[51]ClO$ , 进而影响  $[51]V$  的测定。②三家实验室选择 HJ 803—2016 和 HJ 1315—2023(赶酸彻底)进行实际土壤样品的测试, 测定结果分别为 (208~233)、(140~152)mg/kg, 两种方法测定结果的绝对差值为 (63~91)mg/kg, 证明盐酸会形成  $[51]ClO$ , 进而影响  $[51]V$  的测定。③三家实验室采用 HJ 1315—2023 消解 ICP-MS 测定, 赶酸较彻底的情况下, ICP-MS 测定  $[51]V$  土壤标样的结果为 (73.3~73.8)、(159~164)、(244~248)mg/kg 均在 GSD-3a、GSS-5、GSS-4 证书范围内, 实际样品的测定结果为 (140~152)mg/kg; 赶酸不彻底的情况下,  $[51]V$  土壤标样的测定结果为 (91.4~107)、(194~210)、(264~296)mg/kg, 实际测定结果均比证书范围明显偏高, 实际样品的测定结果为 (173~209)mg/kg, 赶酸不彻底

与赶酸彻底的实际样品结果绝对差值为(27~60)mg/kg,证明高氯酸会形成[51]ClO,进而影响[51]V的测定。④三家实验室采用HJ 1315—2023(赶酸彻底)和HJ 780—2015对不同土壤标样及实际样品进行测试,HJ 1315—2023(赶酸彻底)测定土壤标样结果为(73.3~73.8)、(159~164)、(244~248)mg/kg;HJ 780—2015测定土壤标样结果为(74.5~75.0)、(163~164)、

(249~251)mg/kg;两种测试方法[51]V土壤标样测定结果均在证书范围内;HJ 1315—2023(赶酸彻底)和HJ 780—2015测定实际样品的结果为(140~152)、(140~151)mg/kg;两种方法测定结果未见显著差异,证明HJ 1315—2023、HJ 780—2015均适合土壤中[51]V的测定。



注:图中测试数据为6次平行测定的均值

图2 土壤实际样品及标样实验室间比对数据

### 3 讨论与结论

三家实验室在标液中加入盐酸或高氯酸均会导致ICP-MS测定[51]V结果偏高,且[51]V的浓度随盐酸和高氯酸浓度的升高而升高;三家实验室采用HJ 803—2016对三种土壤标样及五种实际样品[51]V的测试,结果均明显偏高;三家实验室采用HJ 1315—2023消解ICP-MS测定,赶酸较彻底的情况下,[51]V土壤标样均在证书范围内,赶酸不彻底的情况下,[51]V土壤标样及实际样品结果均明显偏高;两家实验室采用HJ 780—2015对不同土壤标样及实际样品进行测试,[51]V土壤标样均在证书范围内,且实际样品的测试结果与HJ 1315—2023(赶酸彻底)测定结果基本一致。

综上,土壤样品消解液中存在[51]ClO时,会导致ICP-MS测试土壤中钒的结果偏高;WD-XRF测试土壤中钒的结果与ICP-MS测试时不受[51]ClO干扰时的结果一致。建议土壤中[51]V测定时,测试方法选用HJ 1315—2023和HJ 780—2015,不建议选用HJ 803—2016进行测定。采用ICP-MS测定[51]V,条件允许的情况下尽量不加或少加盐酸和高氯酸,若必须要加的情况下需关注各种酸的赶酸终点及仪器条件优化<sup>[10]</sup>。

#### 参考文献

[1] IMTIAZ M, TU S, XIE Z, *et al.* Growth, V uptake, and antioxidant enzymes responses of chickpea (*Cicer arietinum* L.) genotypes under vanadium stress [J]. *Plant and Soil*, 390(1): 1727–1737.

- [2] CHEN Z Y, YE G H, XIANG P Z, *et al.* Effect of activator on kinetics of direct acid leaching of vanadium from clay vanadium ore [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 218: 119937.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物12种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法: HJ 803—2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [4] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物无机元素的测定波长色散X射线荧光光谱法: HJ 780—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物19种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 1315—2023 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2023.
- [6] 中华人民共和国生态环境部、中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 36600—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [7] 赵小学, 张霖琳, 张建平, 等. ICP-MS在环境分析中的质谱干扰及其消除 [J]. *中国环境监测*, 2014(3): 101-106.
- [8] 中华人民共和国生态环境部. 全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定 第一部分 土壤样品无机项目分析测试方法 11-2 电感耦合等离子体质谱 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017.
- [9] 刘凤枝, 刘潇威. 土壤和固体废物监测分析技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [10] HOUK R S, FASSEL V A, FLESCH G D, *et al.* Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements [J]. *Analytical Chemistry*, 1980, 52: 2283-2289.