

三酸消解 - 电感耦合等离子体质谱仪测定土壤中全钼的不确定度分析

何 权*

(四川西冶检测科技有限公司, 成都 611730)

摘要: 目的 通过对土壤中全钼不确定度的评定和分析, 寻求更优的条件以及方法来提高测量的准确性及可靠性。**方法** 本文采用三酸消解电感耦合等离子体质谱仪法测定土壤中全钼含量。**结果** 方法检出限达 0.011 mg/kg, 对于所测元素校准曲线相关系数 R 为 0.9999, 回收率在 97.8%-105.6%, 方法精密度为 2.49%, 本方法测定土壤中全钼含量的扩展不确定度为 (0.660 ± 0.03) mg/kg (K=2)。**结论** 通过分析影响测量不确定度的主要来源, 对测定全过程的重复性、曲线拟合、标准溶液、样品定容体积、样品称量、玻璃量具及样品消解过程影响不确定度的因素进行分析, 首先, 应严格控制样品消解过程中的各种条件, 如消解温度、消解时间等, 以减少样品损失; 其次, 可以采用微波消解、高压消解等技术来优化前处理方式, 以提高测量结果的准确性和可靠性。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 土壤; 全钼; 不确定度

Uncertainty analysis for determination of total molybdenum in soil by triacid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometer

HE Quan*

(Sichuan Xiye Testing Technology Co., Ltd., Chengdu 611730, China)

ABSTRACT: Objective To find better conditions and methods to improve the accuracy and reliability of the measurement by evaluating and analyzing the total molybdenum uncertainty in soil. **Methods** The content of total molybdenum in soil was determined by inductively coupled plasma mass spectrometer with three acid digestion. **Results** The detection limit of the method was 0.011 mg/kg, the correlation coefficient R of the calibration curve was 0.9999, the recovery was 97.8%-105.6%, and the precision of the method was 2.49%. The extended uncertainty of the method for the determination of total molybdenum content in soil was (0.660 ± 0.03) mg/kg (K=2). **Conclusion** By analyzing the main sources affecting the uncertainty of measurement, the factors affecting the uncertainty of the whole process of determination, such as repeatability, curve fitting, standard solution, sample constant volume, sample weighing, glass measuring tools and sample digestion process were analyzed. Firstly, various conditions during the digestion process, such as digestion temperature and digestion time, should be strictly controlled to reduce the sample loss. Secondly, microwave digestion, high pressure digestion and other technologies can be used to optimize the pre-treatment mode to improve the accuracy and reliability of the measurement results.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometer; soil; all molybdenum; uncertainty

* 通信作者: 何权, 中级工程师, 研究方向为岩石及土壤化学成分检测。E-mail: 794640150@qq.com

*Corresponding author: HE Quan, Engineer, Sichuan Xiye Testing Technology Co., Ltd., Chengdu 611730, China. E-mail: 794640150@qq.com

0 引言

随着现代工业与农业的飞速发展,土壤中的重金属污染问题日益受到人们的关注。其中,钼作为一种重要的微量元素,在土壤中的分布、形态及其生态效应一直是环境化学和农业科学研究的热点之一。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是目前测定土壤中全钼的常用仪器,其具有灵敏度高、准确性好、干扰少等优点。全钼可用三酸消解,电感耦合等离子体质谱仪测定^[1],此方法可以满足土壤中全钼的测定要求,选择最佳的仪器条件以及内标法补偿基本效应,从而为评估土壤中全钼含量的不确定度提供了坚实的理论基础和实践指导^[2-15]。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪(NexIon 300x, PerkinElmer);电子天平(XS-104, METTLER TOLEDO);微机控温加热板(ECH-II, 上海新仪微波化学科技有限公司)。

1.2 试剂

硝酸(BV-III-HNO₃, 北京化学试剂研究所有限责任公司);氢氟酸(优级纯-HF, 成都金山化学试剂有限公司);高氯酸(优级纯-HClO₄, 成都金山化学试剂有限公司);去离子水(在25℃下,电导率≤0.01 mS/m, 成都品成科技有限公司);土壤国家标准物质GBW07452(中国地质调查局地球物理地球化学勘察研究所);国家标准样品GSB 04-1737-2004(Mo 单元素标准溶液 1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);103Rh 内标溶液(PerkinElmer)。

1.3 方法

称取GBW07452土壤国家标准物质0.1000 g于30 mL聚四氟乙烯烧杯中,直接加入配好的(5+5+1)硝酸、氢氟酸、高氯酸混酸15 mL,并用少量去离子水将烧杯壁冲洗干净,将样品放在微机控温电热板上蒸发至高氯酸冒烟,烟冒尽,样品蒸干趁热加入10 mL 25%逆王水,并用适量去离子水冲洗烧杯壁。在电热板上加热5 min,将溶液转移至100 mL玻璃容量瓶中,再用去离子水冲洗至刻度,摇匀,澄清,待测,同时做试剂空白。

1.4 数学模型建立

$$W(\text{Mo}) = \frac{C \times V \times 10^{-3}}{M} \times 100\%$$

式中W(Mo)为土壤中钼的质量分数%;C为待测溶液中钼元素的质量浓度μg/mL;V为待测溶液的定容体积mL;M为样品称样质量g。

2 结果与分析

2.1 方法不确定度的来源分析

在土壤中全钼测定的过程中,不确定度的来源多种多样,

其中重复性、曲线拟合、标准溶液、样品定容体积、样品称量、玻璃量具及样品消解等过程都可能对结果产生影响。为了提高测定的准确性,我们需要对这些影响因素进行深入地分析和优化。首先,重复性是实验中不可避免的因素,它反映了实验操作的稳定性和可靠性。为了降低重复性对测定结果的影响,我们可以采用多次测定求平均值的方法,同时加强实验操作的规范性,提高实验人员的技能水平。其次,曲线拟合是数据处理的关键步骤,其准确性直接影响到最终的测定结果。我们可以通过选择适当的数学模型,优化拟合参数,提高曲线拟合的准确性。此外,标准溶液的配制和样品的定容体积也是影响测定结果的重要因素。我们需要严格按照标准操作程序进行溶液的配制和定容,确保溶液的浓度和体积的准确性。样品称量和玻璃量具的使用也是影响测定结果的关键因素。我们需要使用高精度的天平进行样品称量,同时定期对玻璃量具进行校准,确保其准确性。最后,样品消解是土壤中全钼测定的关键步骤,其效果直接影响到测定结果的准确性。我们需要选择合适的消解方法和条件,确保样品的完全消解,同时避免消解过程中的污染和损失。总之,通过综合考虑和优化这些影响因素,我们可以有效地降低土壤中全钼测定的不确定度,提高测定的准确性和可靠性。

2.2 样品重复性的不确定度分量

土壤国家标准物质GBW07452中全钼的测定值可见表1。

表1 样品重复测定的结果

Table 1 The result of repeated determination of the sample

元素	测定值(μg/mL)							平均值 (μg/mL)
Mo	0.678	0.674	0.634	0.659	0.650	0.679	0.661	0.660

$$\begin{aligned} \text{标准偏差(SD)} S &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.678 - 0.660)^2 + (0.674 - 0.660)^2 + \dots + (0.661 - 0.660)^2}{6}} = 0.02\% \end{aligned}$$

$$\text{标准不确定度 } U(R) = \frac{S}{\sqrt{n}} \times 100\% = \frac{0.0002}{\sqrt{7}} = 0.0076\%$$

$$\text{相对标准不确定度 } U_{\text{rel}}(R) = \frac{U(R)}{\bar{x}} = \frac{0.0076}{0.660} = 0.0012$$

2.3 标准曲线拟合的不确定度分量

根据《第三次全国土壤普查样品制备与检测》培训教材3.18全钼、总铅、总镉、总铬、总镍的测定要求,标准曲线为0~500 μg/L,但是由于土壤中Mo含量普遍比较低,故采用范围为0~50 μg/L,先用5 mL移液管移取5 mL 1000 μg/mL的标准溶液到100 mL,用2.5%的逆王水定容到刻度,得到50 μg/mL的中间标准溶液,再移取2 mL 50 μg/mL的中间标准溶液,用2.5%的逆王水定容到刻度,得到1 μg/mL的中间标准溶液,再

移取不同体积的中间标准工作溶液,以2.5%的逆王水定容至100 mL容量瓶中,得到0、0.1、0.5、1、5、10、50 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液,最终浓度测定值分别为0、0.100、0.499、0.993、4.979、9.986、49.965 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,其均值为 $\bar{x}=9.503 \mu\text{g/L}$,采用最小二乘法对标准系列含量和响应值进行线性回归,得到线性方程 $y=36196x+3854.5$,标准曲线相关系数 $R=0.9999$,对土壤国家标准物质GBW07452重复测定7次,具体数据计算如表2所示。

表2 标准曲线拟合计算表
Table 2 Standard curve fitting calculation table

X_i	Y_i	bx_i+a	$(y_i-bx-a)^2$	$(x-x_i)^2$
0.000	715.3	3854.5	9854415.3	90.31
0.100	5526.5	7474.1	3792967.2	88.42
0.499	23069.3	21952.5	1247344.9	81.08
0.993	43107.7	40050.5	9346339.3	72.43
4.979	174650.9	184834.5	103706250.8	20.47
9.986	376778.2	365814.5	120202119.3	0.23
49.965	1810980.2	1813654.5	7151754.5	1637.19

标准曲线拟合引入的相对不确定度为:

$$U(C_1) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}$$

式中 p 代表试液的测量次数,7; n 代表工作曲线中标准液的测量次数,7; ρ 代表试液中钼的质量浓度 $\mu\text{g/L}$; $\bar{\rho}$ 代表工作曲线中钼的质量浓度平均值 $\mu\text{g/L}$; S 代表工作曲线的标准偏差; b 代表曲线的斜率。

$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i - (a + bc_i))^2}}{n-2} = \frac{\sqrt{51060238.27}}{5} = 7145.6$,通过计算可得

$$U(C_1) = \frac{7145.6}{36196} \sqrt{\frac{1}{7} + \frac{1}{7} + \frac{(660 - 9.503)^2}{1990.1}} = 2.881 \mu\text{g/L}。因此$$

$$U_{\text{rel}}(C_1) = \frac{U(C_1)}{660} = 0.0044。$$

2.4 标准溶液的不确定度分量

钼标准溶液的浓度 C_2 为 $(1000 \pm 3) \mu\text{g/mL}$,其标准不确定度 $U(C_2) = 3/2 = 1.5 \mu\text{g/L}$,相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(C_2) = 1.5/1000 = 0.0015$ 。

2.5 移液管的不确定度分量

(1) 2 mL A级单标移液管由于标注允许误差、读数准确性以及溶液温度都会带来不确定度,根据JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》,得知标注允许误差与读数误差均为 $\pm 0.01 \text{ mL}$,因此由标注允许误差和读数准确性引起的不确定度可以估计为矩形分布,表示为 $U_1(V_2) = U_2(V_2) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mL}$,由温度引起的不确定度可以通过水的膨胀系数来计算(水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 以及实验室温度在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围)。

$$\text{表示为 } U_3(V_2) = \frac{2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.0012 \text{ mL}$$

$$\text{以上3项合成为 } U(V_2) = \sqrt{0.0058^2 + 0.0058^2 + 0.0012^2} = 0.0083 \text{ mL}$$

$$U_{\text{rel}}(V_2) = \frac{U(V_2)}{2} = 0.0042$$

(2) 5 mL A级单标移液管也是由于标注允许误差、读数准确性以及溶液温度都会带来不确定度,根据JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》,得知标注允许误差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$,读数误差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$,因此由标注允许误差和读数准确性引起的不确定度可以估计为矩形分布,表示为 $U_1(V_5) = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.0087 \text{ mL}$, $U_2(V_5) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mL}$,由温度引起的不确定度可以通过水的膨胀系数来计算(水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 以及实验室温度在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围)。

$$\text{表示为 } U_3(V_5) = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.0030 \text{ mL}$$

$$\text{以上3项合成为 } U(V_5) = \sqrt{0.0087^2 + 0.0058^2 + 0.003^2} = 0.011 \text{ mL}$$

$$U_{\text{rel}}(V_5) = \frac{U(V_5)}{5} = 0.0022$$

2.6 样品溶液体积的不确定度分量

依据检定规程JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》,得知试液定容在100 mL A级单标线容量瓶中,其标注允许误差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$,读数误差为 $\pm 0.03 \text{ mL}$,因此由标注允许误差和读数准确性引起的不确定度可以估计为矩形分布,表示为 $U_1(V_{100}) = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.0087 \text{ mL}$, $U_2(V_{100}) = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$,由温度引起的不确定度可以通过水的膨胀系数来计算(水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 以及实验室温度在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围)。

$$\text{表示为 } U_3(V_{100}) = \frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.06 \text{ mL}$$

$$\text{以上3项合成为 } U(V_{100}) = \sqrt{0.0087^2 + 0.017^2 + 0.06^2} = 0.06 \text{ mL}$$

$$U_{\text{rel}}(V_{100}) = \frac{U(V_{100})}{100} = 0.0006$$

2.7 样品称量的不确定度分量

称取0.1000 g试样,用万分之一的分析天平,根据其检定证书所示,其不确定度符合E2等级,在0.50 g之间,其允许误差是 $\pm 0.5 \text{ mg}$,按照均匀分布处理(称量读数的变动性分量已经包括在测量重复性之中,不再重复评定)。

$$U(M) = \sqrt{\left(\frac{0.0005}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2} = 0.000041 \text{ g}$$

$$U_{\text{rel}}(M) = \frac{0.000041}{0.1} = 0.0004$$

2.8 样品消解过程中的不确定度分量

在样品的消解过程中,会有消解不完全、转移损失以及污染等因素,使试样中钼元素不能全部进入待测液,从而引起一定的不确定度,这一不确定度可以通过加标回收试验来评估。

所测定的结果表示加标回收率为 97.8%-105.6%。通过计算可得

$$U_{\text{rel}}(\text{REC}) = \frac{(105.6 - 97.8)/2}{\sqrt{3}(105.6 + 97.8)/2} = 0.022$$

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\text{Mo}) &= \sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{R}) + U_{\text{rel}}^2(\text{C}_1) + U_{\text{rel}}^2(\text{C}_2) + U_{\text{rel}}^2(\text{V}_2) + U_{\text{rel}}^2(\text{V}_5) + U_{\text{rel}}^2(\text{V}_{100}) + U_{\text{rel}}^2(\text{M}) + U_{\text{rel}}^2(\text{REC})} \\ &= \sqrt{0.0012^2 + 0.0044^2 + 0.0015^2 + 0.0042^2 + 0.0022^2 + 0.0006^2 + 0.0004^2 + 0.022^2} \\ &= 0.023 \end{aligned}$$

$$u(\text{Mo}) = u_{\text{rel}}(\text{Mo}) \times 0.660 \text{ mg/kg} = 0.015 \text{ mg/kg}$$

2.10 扩展不确定度

根据 JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》的规定, 一般 $k=2$, 扩展不确定度取 $k=2$, 则扩展不确定度为: $U(\text{Mo}) = u(\text{Mo}) \times 2 = 0.03 \text{ mg/kg}$ 。

因此本方法测定土壤中全钼含量的不确定度报告可表示为 $W_{(\text{Mo})} = (0.660 \pm 0.03) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。

3 讨论与结论

本文采用三酸消解 ICP-MS 法测定土壤中全钼, 并对其不确定度进行了评定。结果表明, 该方法的不确定度主要来源于样品消解, 而样品重复性, 标准曲线拟合, 标准溶液, 移液管、容量瓶以及样品称量所引起的不确定度都很小, 通过对土壤中全钼含量的不确定度进行深入的评估与分析, 我们得出以下结论: 首先, 为了降低样品损失, 必须严格控制样品消解过程中的关键条件, 包括消解温度、消解时间等。这些因素的精确控制对于确保实验结果的准确性至关重要。其次, 为了进一步提高测量结果的准确性和可靠性, 可以采用先进的前处理技术, 如微波消解和高压消解。这些技术能够有效地提高样品的消解效率, 从而为后续的分析工作提供更为精确的数据支持。此外, 我们还建议在实验过程中引入实时监控和质量控制措施, 以确保整个实验流程的稳定性和可重复性。通过这些综合措施的实施, 我们可以显著提高土壤中全钼含量测定的准确性和可靠性, 为土壤质量评估和环境保护工作提供强有力的数据支持。

参考文献

- [1] HJ 766-2015. 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 [S]: 环境保护部, 2015.
- [2] JJF 1059.1-2012. 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.

2.9 合成标准不确定度

合成标准不确定度为下式:

- [4] 冯信平, 田家金. ICP-MS 法测定土壤中有效钼不确定度的研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, (36): 3.
- [5] 雷荣荣, 周大鹏. 电感耦合等离子体质谱法测定矿石中钼含量测量不确定度评定 [J]. 硅谷, 2014, 7(04): 2.
- [6] 王昭. ICP-MS 法测定土壤 6 种重金属元素 [J]. 西部大开发, 土地开发工程研究, 2019, (04): 5.
- [7] 宋志敏, 潘万伟, 王小强, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 9 种重金属元素 [J]. 化学分析计量, 2023, (12): 32.
- [8] 刘连志, 汪聪慧, 陕红, 等. 应用 ICP-MS 测定土壤砷含量的不确定度评定 [J]. 现代科学仪器, 2013, (05): 5.
- [9] 张小毅. 高压密闭消解 - ICP-MS 测定钼矿石中钼量的测量不确定度评定 [J]. 广东化工, 2022, 49(13): 4.
- [10] 张树坚, 梁聪. ICP-MS 法测定水系沉积物中铬的不确定度评定 [J]. 当代化工研究, 2017, (06): 2.
- [11] 王一名, 霍思宇, 耿旭浩, 等. ICP-MS 法测定大米中镉含量的不确定度评定 [J]. 食品安全导刊, 2022, (21): 127-130.
- [12] 林舒忆, 贾彦博, 陈丽芳, 等. ICP-MS 法测定特医食品中碘元素的不确定度评定 [J]. 发酵科技通讯, 2022, (03): 51.
- [13] 丰卫华, 郑芳琴, 王志富, 等. 海洋沉积物中铜含量测量不确定度评定——电热板加热消解法与微波消解法的比对 [J]. 海洋开发与管理, 2021, 38(03): 6.
- [14] 葛福玲, 褚琳琳, 王丽霞. 全自动消解 - ICP-MS 法测定土壤镉铅的不确定度评定 [J]. 河北环境工程学院学报, 2022, 32(06): 72-77.
- [15] 张艳燕, 钟坚海, 郝延涛, 等. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中镍含量的不确定度评定 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, (03): 6.

作者简介

何权, 中级工程师, 研究方向为岩石及土壤化学成分检测。