

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.18265

高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提剂方法的改进

任冬, 刘彤彤, 刘安安, 钱银娣

(甘肃省有色金属地质勘查局张掖矿产勘查院, 甘肃 张掖 734000)

摘要: 采用高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提剂后, 能充分破坏草酸盐及有机质, 用酸量小, 样品空白值低, 安全可靠, 能有效防止样品污染, 挥发损失。土壤样品经草酸-草酸铵浸提后, 吸取上清液于高压密闭消解罐中, 经电热板上处理, 再加入 2 mL 浓硝酸, 于 180℃ 烘箱中保温至少 3 h, 开盖, 定容, 采用 ICP-MS 测定有效钼。方法检出限 (3 s) 为 0.014 μg/g, 相对标准偏差 (n=12) 为 4.4% ~ 7.6%。经国家一级标准物质验证, 以及利用本法与 NY/T1121 方法比对, 两者之间数据相吻合。本方法可行性强, 适合批量样品分析。

关键词: 土壤; 高压密闭消解; 草酸-草酸铵; 有效钼

钼是植物体必需的微量营养元素, 它在植物体内参与氮素循环, 增强光合作用, 提高植物抗旱、抗寒、抗病能力, 因此测定土壤中的有效钼对评价土壤的肥力有重要意义^[1]。土壤中有有效钼常用 Tamm 溶液 (pH 值为 3.3 的草酸-草酸铵) 提取, 该浸提剂缓冲容量大, 对酸性土壤、中性及石灰性土壤均有较好的浸提效果^[2]。

样品经草酸-草酸铵浸提后, 直接用 ICP-MS 上机测定, 待测样品中大量的草酸盐及有机质没有破坏, 进入 ICP-MS 进样系统后, 容易堵塞雾化器、中心管、矩管、锥口等, 或有颗粒粘附于中心管壁、矩管壁上, 造成测定结果稳定性差, 准确度不高, 且影响仪器使用寿命。所以消解浸提液中的草酸盐及有机质很有必要。

样品经草酸-草酸铵浸提后, 对浸提液进行消解。目前消解草酸盐及有机质的处理方法常用的有: 在高温炉中灼烧法、硝酸-高氯酸敞开消解法等技术手段; 利用高温炉灼烧法, 样品容易污染, 存在挥发损失现象; 利用硝酸-高氯酸敞开消解法, 用酸量大, 赶酸时间长, 样品空白值高, 而且高氯酸容易爆炸, 价格昂贵^[3-9]。

本文拟定采用高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提液, 充分破坏草酸盐及有机质, 用酸量小, 样品空白值低, 安全可靠, 消解过程当中都是

半密封和密封状态, 能有效防止样品污染, 挥发损失。

采用 ICP-MS^[5] 测定灵敏度高, 重现性好, 检出限低, 线性范围宽, 检测速度快, 易于掌握。

1 实验部分

1.1 仪器及分析条件

高压密闭消解罐 (青岛公司): 规格 15 mL;
分析天平 (梅特勒-托利多): 感量 0.000 1 g
型号: AB54-S;

电感耦合等离子体-质谱仪 (美国热电公司):
型号: iCAP-Qa。

工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

测定条件	技术参数	测定条件	技术参数
射频功率 (W)	1 150	采样锥 (Ni) 孔径 (mm)	1.2
冷却气 (Ar) 流量 (L/min)	14.6	进样泵速 (r/min)	100
辅助气 (Ar) 流量 (L/min)	1.0	进样冲洗时间 (s)	30
雾化气 (Ar) 流量 (L/min)	0.8-1.0	单个元素积分时间 (s)	0.5
截取锥 (Ni) 直径 (mm)	1.0	扫描方式	跳峰

1.2 标准溶液和试剂

钼标准储备溶液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心) $\rho (\text{Mo}) = 1\ 000\ \mu\text{g/mL}$ 。

钼标准溶液: 将钼标准储备溶液逐级稀释为

收稿日期: 2018-07-02; 录用日期: 2018-09-27

作者简介: 任冬 (1989-), 男, 甘肃张掖市人, 实验室助理工程师, 本科, 主要从事 X 荧光、质谱检测方面研究。E-mail: 296536872@qq.com。

$\rho(\text{Mo}) = 10.0 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Mo}) = 1.0 \mu\text{g/mL}$ 。

草酸-草酸铵浸提剂: 称取 24.9 g 草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和 12.6 g 草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 溶于 1 000 mL 水中, 酸度 pH 值为 3.3。

内标溶液: $\rho(\text{Rh}) = 10 \mu\text{g/L}$ 。

硝酸: 优级纯。

1.3 样品处理

1.3.1 样品前期浸提处理^[10]

称取 5 g (精确至 0.01 g) 通过 2 mm 筛孔的风干土样置于塑料浸提瓶中, 加入 50.0 mL 草酸-草酸铵浸提溶液, 塞好瓶塞, 摇匀, 在 20 ~ 25℃ 振荡频率 $(180 \pm 20) \text{ r/min}$ 条件下, 振荡 30 min 后, 放置 10 h, 离心。

1.3.2 样品后期高压密闭消解处理

1.3.2.1 高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提剂步骤

吸取浸提液 10.0 mL 于高压密闭消解罐中, 放到电热板上, 调节电热板温度为 150℃, 蒸干, 加入 2 mL 浓硝酸, 加上盖半密封消解 1 h, 打开盖子蒸干后, 重复上述操作一次, 再加入 2 mL 浓硝酸, 加盖装入钢套中, 拧紧钢套盖, 于 180℃ 烘箱中保温至少 3 h, 取出, 冷却后开盖, 移至干净的塑料比色管中, 定容至刻度。

1.3.2.2 消解温度, 消化时间, 酸用量对分解草酸盐及有机质的影响

浸提液中的大量草酸盐及有

机质进入 ICP-MS 进样系统后, 在高温下容易炭化粘附在矩管壁和中心管壁上; 盐分若高甚至会堵塞雾化器、中心管、矩管、锥口等, 影响等离子体的稳定运行和样品的测定。

浸提液经消化后, 草酸盐及有机质被分解为无机小分子, 进入 ICP-MS 进样系统, 矩管壁和中心管壁是干净透亮的, 无颗粒粘附, 不会影响等离子体的稳定运行和样品的测定。

不同消解温度下对分解草酸盐及有机质的影响见表 2。由表 2 可知, 消解温度在 180 或 210℃ 下矩管壁和中心管壁干净透亮, 无颗粒粘附, 表明已经充分分解草酸盐及有机质; 考虑到高压消解罐安全性能, 温度越低越稳定, 因此本法选用 180℃ 为最佳消解温度。

不同消解时间下对分解草酸盐及有机质的影响见表 3。由表 3 可知, 消解时间在 3 h 或以上矩管壁和中心管壁干净透亮, 无颗粒粘附, 表明已经充分分解草酸盐及有机质, 因此本法选用消解时间至少 3 h 为最佳消解时间。

不同酸用量对分解草酸盐及有机质的影响见表 4。由表 4 可知, 酸用量在 2 mL 或以上矩管壁和中心管壁干净透亮, 无颗粒粘附, 表明已经充分分解草酸盐及有机质, 考虑到样品空白和酸成本, 本法选用酸用量 2 mL 为最佳用量。

表 2 不同消解温度下对分解草酸盐及有机质的影响

序号	消解温度 (°C)	矩管壁影响情况	中心管壁影响情况	草酸盐及有机质分解情况
1	100	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
2	150	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
3	180	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解
4	210	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解

表 3 不同消解时间下对分解草酸盐及有机质的影响

序号	消解时间 (h)	矩管壁影响情况	中心管壁影响情况	草酸盐及有机质分解情况
1	1	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
2	2	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
3	3	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解
4	4	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解
5	5	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解

表 4 不同酸用量对分解草酸盐及有机质的影响

序号	酸用量 (mL)	矩管壁影响情况	中心管壁影响情况	草酸盐及有机质分解情况
1	0.5	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
2	1.0	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
3	1.5	有颗粒粘附	有颗粒粘附	未充分分解
4	2.0	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解
5	2.5	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	无颗粒粘附, 管壁干净透亮	充分分解

1.4 校准曲线的绘制及内标元素的选择

校准曲线绘制: 吸取 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 钼标准溶液 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 即为含钼 (Mo) 0.0、0.005、0.010、0.015、0.020 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。

内标元素的选择: 本文采用内标法来校正因仪器漂移引起的误差, 常用内标元素有 ^{115}In 、 ^{103}Rh 、 ^{187}Re , 由于所选择的钼的同位素为 ^{98}Mo , 与 ^{103}Rh 质量数比较接近, 而且 ^{103}Rh 与 ^{98}Mo 无干扰存在, 故本文采用 ^{103}Rh 作为内标元素。

2 方法精密度和准确度

2.1 方法精密度

选定具有代表性的 5 个国家一级标准物质, 按照本法测定有效钼的含量, 计算其相对标准偏差 (RSD), 结果见表 5。表 5 结果表明, 采用高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提剂后测定土壤中有效钼的相对标准偏差均在允许范围之内, 其相对标准偏差均在 10% 以下, 符合质量规范要求。

表 5 方法精密度

序号	标准物质 编号	分次测定 (mg/kg)												相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	ASA-2a	0.082	0.081	0.078	0.090	0.077	0.079	0.082	0.077	0.089	0.096	0.089	0.087	7.1
2	ASA-4a	0.119	0.115	0.116	0.108	0.121	0.122	0.112	0.123	0.117	0.121	0.125	0.120	4.4
3	ASA-5a	0.212	0.202	0.214	0.199	0.188	0.197	0.208	0.190	0.212	0.218	0.214	0.194	5.2
4	ASA-7	0.121	0.118	0.121	0.128	0.119	0.116	0.132	0.121	0.140	0.118	0.142	0.141	7.6
5	ASA-8	0.288	0.290	0.284	0.287	0.274	0.263	0.287	0.289	0.266	0.272	0.254	0.260	4.8

2.2 方法准确度

选定具有代表性的 5 个国家一级标准物质, 按照本法测定有效钼的含量, 计算其相对偏差 (RE), 结果见表 6。

表 6 方法准确度

序号	标准物质 编号	标准值 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	相对偏差 (%)
1	ASA-2a	0.086 \pm 0.020	0.084	-2.33
2	ASA-4a	0.112 \pm 0.037	0.118	5.36
3	ASA-5a	0.200 \pm 0.04	0.204	2.00
4	ASA-7	0.130 \pm 0.03	0.126	-3.08
5	ASA-8	0.270 \pm 0.04	0.276	2.22

表 6 结果表明, 采用高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提液后测定土壤中有效钼, 测定值与标准值相吻合, 证明该方法可靠。

2.3 方法精密度和准确度概述

大批量的不同类型的土壤样品, 采用高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提液后测定土壤中的有效

钼与 NY/T1121^[10] 进行数据比对, 两者之间数据相吻合, 满足质量规范要求^[12], 结果见表 7。

表 7 NY/T1121 与本法有效钼测试结果比对 (mg/kg)

样品编号	有效钼		样品编号	有效钼	
	NY/T1121	本法		NY/T1121	本法
TR-1	0.065	0.067	TR-352	0.098	0.097
TR-2	0.069	0.068	TR-367	0.102	0.105
TR-20	0.089	0.091	TR-462	0.154	0.158
TR-21	0.072	0.075	TR-524	0.227	0.230
TR-90	0.068	0.065	TR-685	0.068	0.065
TR-92	0.074	0.076	TR-686	0.070	0.072
TR-150	0.092	0.090	TR-728	0.143	0.140
TR-152	0.094	0.096	TR-791	0.172	0.176
TR-203	0.098	0.098	TR-899	0.089	0.087
TR-235	0.125	0.128	TR-902	0.072	0.072
TR-272	0.143	0.146	TR-1006	0.155	0.154

3 方法检出限

取 20 份样品空白溶液用 ICP-MS 测定, 采用

GB/T 27415-2013^[11], 求得有效钼的方法检出限(LD)为 0.014 μg/g, 满足 DD2005-03^[12]对有效钼的测定要求。

4 加标回收率

用本文所述方法, 进行标准样品加入法做回收实验。用土壤标准物质 ASA-2a, ASA-4a, ASA-5a, ASA-7, ASA-8(北京国家标准物质中心)验证, 样品回收率在 97.8% ~ 104.8%, 见表 8。

表 8 加标回收率

序号	标准物质 编号	标准值 (mg/kg)	加标前 测定值 (mg/kg)	加入量 (mg/kg)	加标后 测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
1	ASA-2a	0.086 ± 0.020	0.084	0.300	0.385	100.3
2	ASA-4a	0.112 ± 0.037	0.118	0.300	0.420	100.7
3	ASA-5a	0.200 ± 0.04	0.204	0.500	0.728	104.8
4	ASA-7	0.130 ± 0.03	0.126	0.500	0.615	97.8
5	ASA-8	0.270 ± 0.04	0.276	1.000	1.278	100.2

5 结论

本文拟定采用高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提液后, 能充分分解草酸盐及有机质, 用酸量小, 样品空白值低, 安全可靠, 消解过程中都是半密封和密封状态, 能有效防止样品污染, 挥发损失; 选用 ICP-MS 测定, 方法灵敏度高, 重现

性好; 质量满足 DD2005-03 对有效钼的测定要求, 该方法可行性强, 适合批量样品分析。

参考文献:

- [1] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [2] 李力争, 吴赫, 韩张雄, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定土壤中的有效钼 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2282-2285.
- [3] 徐庆福, 王卿. 催化极谱法测定土壤中有效钼方法的改进 [J]. 理化检验-化学分册, 2004, 40(3): 173-175.
- [4] 王献忠. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中有有效钼 [J]. 萍乡高等专科学校学报, 2003, (4): 60-62.
- [5] 林光西. 电感耦合等离子体质谱测定土壤中的有效钼 [J]. 分析测试, 2006, (4): 69-70.
- [6] 孙朝阳, 贺颖婷, 王雯妮. 端视电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的有效钼 [J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 267-270.
- [7] NY/T 1121.9-2006, 土壤有效钼的测定 [S].
- [8] 王金云, 唐永伦, 黄勤, 等. 盐酸提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的有效钼 [J]. 安徽地质, 2011, 21(3): 211-213.
- [9] 刘蜜, 仇海旭, 郭伟, 等. 利用电感耦合等离子体质谱仪 He 碰撞反应模式测定土壤有效钼 [J]. 中国土壤与肥料, 2017, (6): 171-175.
- [10] NY/T 1121.9-2012, 土壤有效钼的测定 [S].
- [11] GB/T 27415-2013, 分析方法检出限和定量限的评估 [S].
- [12] 中国地质调查局. DD2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].

Improvement on the treatment of oxalic acid-ammonium oxalate extractant by high pressure closed digestion

REN Dong, LIU Tong-tong, LIU An-an, QIAN Yin-di (Zhangye Geo-mine Survey Institute of Non-ferrous Metal Geological Exploration Bureau, Gansu Zhangye 734000)

Abstract: Oxalate and organic matter can be fully destroyed by high-pressure sealed digestion of oxalic acid-ammonium oxalate leaching agent. The method is safe and reliable, the amount of acid used is little, and the blank value of the sample is low, and it can effectively prevent sample pollution and the volatilization loss. Soil samples were leached by oxalic acid-ammonium oxalate, the supernatant was absorbed in a high-pressure sealed digestion tank, treated by electric heating plate, and then added 2 mL concentrated nitric acid. The soil samples were kept in an oven at 180°C for at least 3 hours, then the concentration of effective molybdenum was determined by ICP-MS. The detection limit (3 s) was 0.014 μg/g and RSD (n=12) was 4.4%~7.6%. The method has been verified by the national first-class reference material and compared with the NY/T 1121 method. The data are in good agreement. The method is feasible and suitable for batch sample analysis.

Key words: soil; high pressure closed digestion; oxalic acid-ammonium oxalate; effective molybdenum