

## 分析测试

# 微波消解-电感耦合等离子体质谱法 测定土壤中10种重金属元素

苏荣<sup>1</sup>, 王晓飞<sup>1,2</sup>, 洪欣<sup>1</sup>, 黄小佳<sup>1</sup>, 李丽和<sup>1\*</sup>

(1. 广西壮族自治区环境监测中心站, 广西南宁 530028;

2. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

**摘要:**建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中10种元素的分析方法。研究了同位素干扰对土壤测定的影响。方法检出限为0.01~0.46 μg/L, 精密度(RSD)≤4.8%, 加标回收率为92.3%~108.3%。使用土壤标准物质进行验证, 测定结果与标准值相符。建立的方法样品处理程序简单快速, 线性范围宽, 分析重现性好, 结果准确, 适用于大批量土壤样品的分析。

**关键词:**微波消解; 土壤; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0175-03

## Determination of 10 elements in soil by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with microwave digestion

SU Rong<sup>1</sup>, WANG Xiao-fei<sup>1,2</sup>, HONG Xin<sup>1</sup>, HUANG Xiao-jia<sup>1</sup>, LI Li-he<sup>1\*</sup>

(1. Environmental Monitoring Station of Guangxi, Nanning 530028, China;

2. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** A method to determine concentrations of 10 elements in soil by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion is developed. The effect of disturbance of isotope on soil determination is studied. The detection limits for the method are 0.01-0.46 μg/L. The relative standard deviation (RSD) is less than 4.8%. The recoveries are 92.3% - 108.3%. The accuracy and precision of the method are validated by reference materials and the results are consistent with the certified values. This method with good reproducibility and wide linearity is simple and rapid, which is suitable for the analysis of large batches of soil samples.

**Key words:** microwave digestion; soil; ICP-MS

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是质谱分析方法之一,也是近年来发展最快的无机痕量元素分析技术之一。ICP-MS技术具有灵敏度高,检出限低,精密度好,动态线性范围宽,可同时进行多元素快速分析等优点,在土壤分析方面越来越显示出其优越性<sup>[1-3]</sup>。

微波消解样品与传统电热板消解相比具有简单、快速,节省化学试剂,空白值低,消解系统密闭不易引入杂质等优点。笔者以微波消解方式分解土壤样品,建立了ICP-MS测定10种元素的分析方法,对土壤标准物质和实际样品测定均获得了满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和工作条件

Agilent 7700e型电感耦合等离子体质谱仪,美

国Agilent公司生产,工作参数如表1所示; Mars Xpress微波消解仪,美国CEM公司生产,微波消解

表1 ICP-MS仪器工作参数

工作参数	设定值
RF发射功率/W	1550
雾化器	玻璃同心雾化器
雾化室温度/°C	2
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mm 镍锥
雾化气(氩气)流量/(L·min <sup>-1</sup> )	1.03
等离子体气(氩气)流量/(L·min <sup>-1</sup> )	15.00
采样模式	全定量
测量点/峰	3点
重复次数/次	100
双电荷/%	Ce <sup>++</sup> /Ce <sup>+</sup> < 2.0
氧化物/%	CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup> < 1.5
采样深度/mm	10.00

收稿日期: 2014-07-07

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201309050); 广西突发污染事故应急技术研究特聘专家岗位资助项目

作者简介: 苏荣(1983-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测研究工作, sr13@163.com; 李丽和(1979-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事环境监测研究工作, 通讯联系人, lihe2008@126.com。

表 2 微波消解程序

步骤	功率/W	升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
1	1600	7	室温 ~ 120	3
2	1600	5	120 ~ 160	3
3	1600	5	160 ~ 190	25

程序如表 2 所示; Milli-Q A10 纯水发生器, 美国 Millipore 公司生产; ML 204102 型电子天平, 德国 Satorius 公司生产。

### 1.2 主要试剂

多元素混合标准储备液 (Ag、Zn、Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Pb、Tl、V 质量浓度均为 10 mg/L, 美国 Agilent 公司生产); 内标溶液: Ge、In、Bi (质量浓度为 10 mg/L, 美国 Agilent 公司生产); 调谐液: Li、Y、Tl、Ce、Co (质量浓度为 1 μg/L, 美国 Agilent 公司生产); HNO<sub>3</sub>、HCl、HF 均为优级纯, 德国 Merck 公司生产; 实验用水为电阻率 18.2 MΩ·cm 的超纯水。

用 2% HNO<sub>3</sub> 稀释配制混合标准质量浓度梯度为 0、1、10、20、50、100、200 μg/L 的系列溶液。

### 1.3 分析步骤

称取 0.250 0 g (精确至 0.1 mg) 土壤样品于 50 mL 聚四氟乙烯消解罐中, 依次加入 6 mL HNO<sub>3</sub>、2 mL HCl 和 2 mL HF, 根据反应剧烈程度, 放置一定的时间, 待反应平稳后加盖拧紧, 放入消解盘中, 按表 2 设定的消解程序进行微波消解。待程序执行完毕, 冷却 15 ~ 30 min, 使罐内压力降至常压, 开盖, 置于加热器上于 140°C 进行加热赶酸, 待蒸至尽干时, 取下冷却, 将罐内物用水冲洗并转移至 50 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 摇匀, 静置。随同做空白实验。为了保证 ICP-MS 测定时的可溶性固体总量 (TDS) ≤ 0.1%, 取 5 mL 待测溶液转移至 25 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 于 ICP-MS 仪器选定条件下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器条件的优化

ICP-MS 点火后需稳定 30 min 左右, 雾化器温度降至 2°C 后, 用调谐液 (Li、Y、Tl、Ce、Co) 调谐, 观测调谐元素灵敏度、稳定性、双电荷和氧化物等指标, 优化仪器参数。

### 2.2 元素质量数的选择

大部分元素都具有同位素, ICP-MS 测定元素质量数的选择, 是在避开同质异位素和氧化物等多原子离子干扰的前提下, 尽可能选择丰度灵敏度高

的同位素<sup>[4]</sup>。根据实验监测结果, Ag、Zn、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V 各个质量数的曲线、加标回收率均没有显著差别, 因此选择丰度灵敏度高的同位素。Co 只有一种同位素。各元素的同位素选择结果如表 3 所示。

表 3 测量元素质量数的选择

元素	推荐同位素		测量质量数	内标元素
	质量数	丰度灵敏度/%		
Zn	66	27.90	66	<sup>72</sup> Ge
	67	4.10		
	68	19.02		
Ni	60	26.22	60	<sup>72</sup> Ge
	61	1.14		
	62	3.63		
Ag	107	51.84	107	<sup>115</sup> In
	109	48.16		
Cu	63	69.15	63	<sup>72</sup> Ge
	65	30.85		
V	50	0.25	51	<sup>72</sup> Ge
	51	99.75		
Cr	50	4.345	52	<sup>72</sup> Ge
	52	83.79		
	53	9.50		
Pb	206	24.1	208	<sup>209</sup> Bi
	207	22.1		
	208	52.4		
Tl	203	29.52	205	<sup>209</sup> Bi
	205	70.48		
Cd	111	12.80	114	<sup>115</sup> In
	114	28.73		
Co	59	100	59	<sup>72</sup> Ge

### 2.3 内标元素的选择

内标的作用是校正响应信号的漂移<sup>[5]</sup>。选择内标元素时要求内标元素与待测元素具有相似的特性。所以选择内标元素时应该遵循如下原则: ①选择样品溶液中不含有且性质稳定的元素; ②电离能与待测元素电离能相近的元素; ③与待测元素质量数相近的元素。由于测定的元素相对原子质量覆盖面大, 故采用<sup>72</sup>Ge、<sup>115</sup>In、<sup>209</sup>Bi (20 μg/L) 为测定的内标元素, 通过三通管将内标元素溶液与所测样品溶液在线混合后进入雾化系统。

## 2.4 方法检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导

表4 各元素方法检出限

元素	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	元素	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Zn	0.46	Cr	0.11
Ni	0.08	Pb	0.05
Ag	0.01	Tl	0.01
Cu	0.11	Cd	0.01
V	0.02	Co	0.01

则》HJ168—2010<sup>[6]</sup>中规定,在最佳的仪器工作条件下,连续测定空白溶液7次,计算7次平行测定的标准偏差 $S$ ,按检出限 $=3.143 \times S$ 计算方法检出限,检出限为0.01~0.46  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,详见表4。

## 2.5 方法准确度和精密度

采用3种国家一级标准物质土壤成分分析标准物质并进行分析测定,测定结果如表5所示。各元素测试结果与标准值吻合,方法精密度为0.6%~4.8%。

表5 土壤成分分析标准物质测定结果( $n=6$ )

( $\text{mg}/\text{kg}$ )

元素	GBW07449			GBW07447			GBW07428		
	测定值	标准值	RSD/%	测定值	标准值	RSD/%	测定值	标准值	RSD/%
Ag	0.071	0.068 ± 0.007	3.2	0.067	0.066 ± 0.005	3.6	0.090	0.084 ± 0.007	3.5
Zn	59	61 ± 2	3.9	61	63 ± 2	3.7	93	96 ± 3	3.0
Cd	0.112	0.108 ± 0.011	3.5	0.15	0.15 ± 0.01	1.7	0.20	0.2 ± 0.02	2.8
Cr	41	43 ± 3	4.4	54	55 ± 2	4.4	67	70 ± 3	2.4
Co	10.9	11.3 ± 0.4	3.8	10.0	10.2 ± 0.3	4.6	13.9	14.6 ± 0.7	2.3
Cu	27	28 ± 1	2.2	20.0	19.5 ± 0.5	2.2	26.9	27.4 ± 1.1	2.0
Ni	20	20 ± 2	2.6	24	25 ± 1	1.3	32	33 ± 2	1.2
Pb	12.8	13.4 ± 1.2	3.8	19	20 ± 1	1.7	32	31 ± 1	4.1
Tl	0.33	0.37 ± 0.04	4.8	0.55	0.55 ± 0.02	3.6	0.60	0.63 ± 0.03	4.8
V	75	82 ± 7	0.6	66	66 ± 5	4.5	84	86 ± 2	3.5

## 2.6 实际样品分析

利用建立的方法对广西某甘蔗产区土壤样品进行测定,并进行加标回收率试验。测定结果如表6所示。各元素测定结果的RSD均 $<3.2\%$ ;加标回收率在92.3%~108.3%,结果准确可靠。

表6 实际土壤样品分析结果( $n=6$ )

元素	样品测定值/	加标量/	加标后测定值/	回收率/	RSD/
	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	%	%
Ag	0.02	0.20	0.21	93.6	1.6
Zn	7.75	4.00	12.08	108.3	2.3
Cd	0.11	0.80	0.88	96.8	1.9
Cr	8.00	4.00	11.69	92.3	3.2
Co	1.38	4.00	5.16	94.6	2.1
Cu	2.85	4.00	6.89	101.0	1.7
Ni	3.00	4.00	6.80	95.0	1.6
Pb	6.50	4.00	10.48	99.6	1.6
Tl	0.12	0.20	0.32	100.0	2.6
V	9.00	4.00	13.03	100.8	2.7

全、高效、节能等优点,建立的ICP-MS分析方法不必分离基体元素,可直接进行测定,实现了土壤中Ag、Zn、Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Pb、Tl、V共10种重金属元素的快速分析,具有灵敏度高、准确度好、操作简便等优点,适合于大批量土壤中重金属元素的测定。

## 参考文献

- [1] 朱兰保,盛蒂. 火焰原子吸收光谱法测定淮河沉积物中的重金属元素[J]. 光谱实验室,2013,30(3):1412-1414.
- [2] 高晶晶,刘季花,张辉,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J]. 岩矿测试,2012,31(3):425-429.
- [3] 徐鹏,李良秋,马连营,等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤/沉积物中16种重金属的研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(7):4226-4228.
- [4] Jarvis K E, Gray A L, Houk R S. Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1997:113.
- [5] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2005:274.
- [6] HJ 168—2010. 中华人民共和国国家环境保护标准,环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010. ■

## 3 结语

与传统的前处理方法相比,微波消解法具有安