

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016052004

彭杨, 吴婧, 巢静波, 等. 土壤/沉积物中14种金属元素的ICP-MS准确测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175-182.

PENG Yang, WU Jing, CHAO Jingbo, et al. A method for the accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 175-182.

土壤/沉积物中14种金属元素的ICP-MS准确测定方法*

彭杨^{1,2} 吴婧^{1,3} 巢静波^{1**} 陈艳¹

(1. 中国计量科学研究院, 北京, 100029; 2. 山西省计量科学研究院, 太原, 030002;
3. 北京化工大学化学工程学院, 北京, 100029)

摘要 建立了微波和湿法两种消解方式的不同条件下土壤/沉积物中V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Se、As、Sr、Mn、Pb、Cd、Ba和Fe共14种金属元素的ICP-MS准确测定方法. 比较了微波消解不同称样量及湿法不同消解体系、温度对不同金属元素的消解效果. 以¹⁰³Rh和¹⁹⁵Pt作为ICP-MS测定时的内标元素, 针对不同测定元素选择合适的监测质量数及碰撞/反应模式. 结果表明, 微波消解称样量为0.10 g、消解体系为硝酸-盐酸-氢氟酸时, 除Mn、Sr、Ba、Fe等半金属外大部分金属元素消解效果良好; 湿法消解采用硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸(5:1:1:5)体系、消解最高温度为180℃时消解效果最佳, 14种金属元素测定结果均在标准值范围内, 但需防止少数易挥发元素如As、Se、Pb等在蒸酸过程中挥发损失. 分别采用上述两种消解体系对湖底沉积物和两种国际比对土壤样品进行了前处理, 并以ICP-MS进行了准确测定, 14种金属元素的RSD均在0.10%—3.32%范围之间, 国际比对中As、Cd、Pb、Mn的测定结果与初步公布结果一致. 该方法重复性好、准确度高, 适用于常规土壤/沉积物样品的准确测定.

关键词 土壤, 沉积物, ICP-MS, 重金属元素, 微波消解, 湿法消解.

A method for the accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP-MS

PENG Yang^{1,2} WU Jing^{1,3} CHAO Jingbo^{1**} CHEN Yan¹

(1. National Institute of Metrology, Beijing, 100029, China; 2. Shanxi Institute of Metrology, Taiyuan, 030002, China;
3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

Abstract: A method for the accurate determination of V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Se, As, Sr, Mn, Pb, Cd, Ba and Fe in soil/sediment samples by ICP-MS with different digestion conditions of microwave and wet digestion was established. Factors such as sample mass in microwave digestion, different system of mixed acids and temperature of wet digestion were optimized. ¹⁰³Rh and ¹⁹⁵Pt were used as internal standards in ICP-MS analysis. Appropriate monitoring isotopes, collision or reaction mode were selected according to different elements. The results showed that when HNO₃-HCl-HF was used in microwave digestion and the sample mass was 0.10 g, most of metal elements were completely decomposed except for semi-metals such as Mn, Sr, Ba and Fe. For the wet digestion, all the 14 metal elements were consistent with the certified values when HNO₃-HCl-HClO₄-HF (5: 1: 5: 1) were used at 180 °C. Lake sediments and two soil samples for BIPM international comparison were digested by the two methods and determined by ICP-MS. Results indicate that the RSD for the 14 elements were

2016年5月20日收稿(Received: May 20, 2016).

* 中国计量科学研究院基本业务费(21-AKY1324)资助.

Supported by the Basic Research Program of National Institute of Metrology, China(21-AKY1324)

** 通讯联系人, Tel: 010-64225471, E-mail: chaojb@nim.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-64225471, E-mail: chaojb@nim.ac.cn

from 0.10% to 3.32%. The results of As, Cd, Pb, Mn in the two international comparison samples were consistent with the preliminary results reported by the comparison coordinating institute. This method is simple and convenient with good repeatability and accuracy, and it is applicable for a wide range of similar matrix samples.

Keywords: soil, sediment, ICP-MS, metal elements, microwave digestion, wet digestion.

2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤环境总体上形势严峻、不容乐观,部分地区污染严重,其中重金属元素如Cu、Cr、Pb、Cd等已确定为具有潜在危害性污染物.因此,对于土壤/沉积物背景值调查、污染调查、污染源监测及环境风险评价等研究,金属元素含量的准确测定具有重要意义^[1].

测定金属元素含量的方法主要有原子吸收法(AAS)、原子荧光法(AFS)、X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)等^[2-5],其中ICP-OES和ICP-MS法可同时测定多种元素,简便快速,但ICP-OES无法满足Pb、As、Cd、Se等元素的检出限要求;ICP-MS具有灵敏度高、线性范围宽、取样量少的优点,可以在很大程度上满足不同性质土壤/沉积物等高盐复杂基体样品溶液的测定需求.通过内标元素、干扰校正方程和选择合适碰撞/反应模式ICP-MS即可消除干扰进行样品准确测定^[6].

土壤/沉积物中金属元素含量测定的关键步骤是样品前处理,方法主要为酸溶法^[7-8],最常见的酸溶前处理技术包括密闭高压消解、微波消解和电热板湿法消解等^[9-10].微波消解是一项结合密闭高压消解和微波快速消解的样品前处理技术,消解速率快且耗用试剂量少,具有极高溶解效率的优势^[11-12].我国土壤质量金属测定的国家标准方法(GB/T17138-17141—1997)规定湿法消解作为测定土壤中Cu、Zn、Ni、Pb、Cd等金属元素含量的前处理方法^[13].影响微波消解和湿法消解效率的主要因素包括消解试剂的种类、加酸量、消解温度、样品用量及加热时间等^[14-18].

本研究比较了微波消解和湿法消解处理样品中V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Se、As、Sr、Mn、Pb、Cd、Ba和Fe共14种金属元素的消解效果,通过对测量参数的选择优化,建立了ICP-MS准确测定土壤/沉积物中金属元素的方法,并分析了湖底沉积物和两种国际比对土壤样品中的14种金属元素,为相关实验研究和规范标准提供了技术参考和数据支持.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器及试剂

Agilent 7700x型电感耦合等离子体质谱,带有碰撞反应池;电子分析天平,XP205型,瑞士Mettler-Toledo公司,最小分度0.01 mg;鼓风干燥箱,DKN302型,日本YAMATO公司;全自动-石墨电热消解仪,DigiBlock EHD36型,北京莱伯泰科有限公司;微波消解仪,Mars 5型,CEM公司;Milli.Q超纯水处理系统,美国Millipore公司.

HNO₃为BV-Ⅲ级,经二次蒸馏后备用;HCl、HF为BV-Ⅲ级,北京化学试剂公司;HClO₄为优级纯,ACROS Organics公司.单元素溶液标准物质:钒(GBW(E) 080216, 100 mg·L⁻¹)、铬(GBW 08614, 1000 mg·L⁻¹)、钴(GBW 08613, 1000 mg·L⁻¹)、镍(GBW 08618, 1000 mg·L⁻¹)、铜(GBW 08615, 1000 mg·L⁻¹)、锌(GBW 08620, 1000 mg·L⁻¹)、硒(GBW(E) 080215, 100 mg·L⁻¹)、砷(GBW 08611, 1000 mg·L⁻¹)、锶(GBW(E) 080242, 100 mg·L⁻¹)、锰(GBW(E) 080157, 1000 mg·L⁻¹)、铅(GBW 08619, 1000 mg·L⁻¹)、镉(GBW 08612, 1000 mg·L⁻¹)、钡(GBW(E) 080243, 100 mg·L⁻¹)和铁(GBW(E) 080123, 100 mg·L⁻¹)均购自于中国计量科学研究院.土壤标准物质:SRM 2709a,购自美国NIST.实验过程中所用水为超纯水(Milli. Q超纯水处理系统),美国Millipore公司.

1.2 样品采集与制备

湖底沉积物采自贵州某地区人工湖,采集后在含水条件下于现场塑料箱中搅拌并混合均匀,在阴凉实验室内进行沥水、自然阴干处理.剔除样品中动、植物残体等杂物,研磨后混合,过200目筛,分装于干净自封袋中于4℃冰箱保存,该样品作为标准物质原料备用.另外两份土壤样品为国际计量局(BIPM)

组织的 CCQM-K127 污染和未污染土壤的国际比对样品,分别采自墨西哥(土壤 a)和斯洛文尼亚(土壤 b),其中土壤 b 为饱和始成土。两样品均过 200 目筛,混匀后进行均匀性检验,完成后作为国际比对样品发放。样品中金属元素总量以干重计,每次实验时同时称取一定量样品进行烘干失重实验以获得校正系数。湖底沉积物经实验确定为 105 °C 烘箱中烘 4.0 h, NIST 2709a 和国际比对样品按照证书及比对相关技术要求分别于 110 °C 和 105 °C 烘箱中干燥 2 h,称重获得校正系数。

1.3 样品前处理

微波消解:分别准确称取 0.10 g、0.15 g 和 0.20 g(精确到 0.00001 g)土壤/沉积物样品于微波消解罐中,加入 5 mL 重蒸 HNO₃、2 mL HCl 和 2 mL HF 浸泡过夜,第二日置于微波炉中消解,微波消解程序分为两个步骤。具体条件为:两步骤消解过程的功率均为 1600 W,第一步为在 30 min 将温度升高至 170 °C,在此温度保持 20 min 进行消解;第二步为在 40 min 将温度升高至 210 °C,在此温度保持 30 min 进行消解。消解完毕后冷却至室温,将溶液转移至 50 mL 塑料离心管中,用去离子水定容至 25 mL,待测。同时做 3 份空白实验。

湿法消解:准确称取 0.25 g(精确到 0.00001 g)土壤/沉积物样品于带盖聚四氟乙烯消解罐中。为比较湿法消解效果,设计了两种消解体系、6 种比例进行消解,即 HNO₃-HClO₄-HF(A, 4:1:5; B, 4:1:4; C, 6:1:4)和 HNO₃-HCl-HClO₄-HF 体系(D, 6:1:1:4; E, 5:1:2:4; F, 5:1:1:5)。其中 A、B 和 C 组总加酸量分别为 20、18、22 mL,加热消解过程一致;D、E 和 F 组总加酸量相同均为 24 mL,加热消解温度不同。同时每组各做 3 份空白实验。各体系组具体消解温度及时间简述如下,夜间关闭消解炉电源使样品于室温条件过夜。

(1) HNO₃-HClO₄-HF 体系:第一日 A、B、C 组均加入 8 mL 重蒸 HNO₃、2 mL HClO₄ 和 8 mL HF 后于 120 °C 加热 2.0 h,随后分别升温为 160、200 °C 各消解 3.0 h;第二日分别向 A 和 C 补加 2 mL HF 和 4 mL HNO₃,使得 A、B、C 组总加酸量分别为 20、18、22 mL,继续分别于 120、150 和 200 °C 温度下消解 2.0、4.0、2.0 h,此时样品基本消解;第三日将消解炉温度控制在 120 °C 继续加热,待样品完全消解,开盖蒸酸(3—4) h,直至溶液体积约为(1—2) mL 时取出,冷却后转移至 50 mL 塑料离心管中定容至 25 mL,待测。(2) HNO₃-HCl-HClO₄-HF 体系:第一日 D、E、F 组体系均加入 5 mL 重蒸 HNO₃、2 mL HCl 和 5 mL HF 先于 120 °C 加热 2.0 h,后 140 °C 加热 3.0 h,然后将 D、E 和 F 组最高温度分别升至 150、165、180 °C 下消解 3.0 h;第二日 3 组分别补加 7 mL HNO₃-2 mL HClO₄-3 mL HF、5 mL HNO₃-4 mL HClO₄-3 mL HF、5 mL HNO₃-2 mL HClO₄-5 mL HF 使总加酸量均达 24 mL,均先升温至 120 °C 加热 2.0 h,随后 D 组于 150 °C 消解 6.0 h、E 组先于 140 °C 消解 4.0 h 后升温至 165 °C 消解 2.0 h、F 组先于 140 °C 消解 4.0 h 后升温至 180 °C 消解 2.0 h;第三日将消解炉温度控制在 120 °C 继续加热,待样品完全消解,开盖进行蒸酸(3—4) h,至溶液体积约为(1—2) mL 时取出,冷却后转移至 50 mL 塑料离心管中定容至 25 mL,待测。

1.4 样品测定

1.4.1 标准溶液配制

标准储备溶液:采用重量法准确称取一定质量的(精确到 0.0001 g) Cd 和 Se 单元素溶液标准物质,配置 Cd、Se 一级混合标准储备溶液,其浓度分别为 1.0 μg·mL⁻¹ 和 5.0 μg·mL⁻¹。再分别称取 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mn、Pb、Ba、Fe 单元素溶液标准物质和 Cd、Se 一级混合标准储备溶液,配制多元素混合标准储备溶液,14 种元素溶度范围为(0.01—2.5) μg·mL⁻¹。

标准曲线:准确称取一定质量的标准储备溶液,用 3% 硝酸配制不同浓度范围标准系列。Cd 标准溶液系列浓度为 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 μg·L⁻¹; Se 标准溶液系列浓度为 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 μg·L⁻¹; Co、As、Sr、Pb、Ba 标准溶液系列浓度为 0、1、5、10、20、25 μg·L⁻¹; Cu、Ni、Mn 标准溶液系列浓度为 0、5、10、20、30、40 μg·L⁻¹; Cr、V 标准溶液系列浓度为 0、10、20、40、60、80 μg·L⁻¹; Zn、Fe 标准溶液系列浓度为 0、10、30、60、90、180 μg·L⁻¹。

内标溶液:10 μg·mL⁻¹ 的¹⁰³Rh、¹⁹⁵Pt 混合溶液,测定时配制成 1.0 μg·mL⁻¹。

1.4.2 样品的 ICP-MS 测定

测定前,对仪器进行调谐,以获得最佳灵敏度,使得¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺、⁷⁰Ce⁺⁺/¹⁴⁰Ce⁺ 比例分别低于 1.5% 和 2%。

ICP-MS 参数设置:RF 功率为 1500 W;雾化器为 PFA 同心雾化器,连接管、矩管和中心管均为耐氢氟酸 PFA 系统;采样深度为 7.8 mm;载气流速为 $1.02 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;辅助气流速为 $0.10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;He 或 H_2 气流速为 $5.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;离子透镜:QP Bias 为 -6.0 V ;OctP Bias 为 -8.0 V ;积分时间为 0.1 s.

样品及标准曲线测定前,使用最高浓度标准系列和内标溶液进行 P/A 调谐,使得脉冲响应和模拟响应的线性能够符合同一线性响应规律.样品测定时根据实际情况使用 3% 硝酸进行一定倍数稀释,以排除部分基体干扰并保证待测元素浓度在标准曲线浓度合适范围内.监测时根据干扰少、丰度高等原则选择金属元素分析同位素质量数、内标元素及碰撞/反应气模式,选择结果见表 1.

表 1 测定元素、监测质量数、内标元素及碰撞/反应气模式

Table 1 Elements and the isotopes monitored, internal standard element and collision/reaction gas mode

测定元素 Elements	监测质量数 Quality number	内标元素 Internal standard	碰撞/ 反应气模式 Collision/ reaction gas	测定元素 Elements	监测质量数 Quality number	内标元素 Internal standard	碰撞/ 反应气模式 Collision/ reaction gas
V	51	^{103}Rh	He	As	75	^{103}Rh	He
Cr	52, 53	^{103}Rh	H_2	Sr	88	^{103}Rh	He
Co	59	^{103}Rh	He	Mn	55	^{103}Rh	He
Ni	60	^{103}Rh	He	Pb	208	^{195}Pt	He
Cu	63	^{103}Rh	He	Cd	114	^{103}Rh	He
Zn	66	^{103}Rh	He	Ba	137	^{103}Rh	He
Se	78	^{103}Rh	H_2	Fe	56	^{103}Rh	H_2

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 内标元素的选择

样品基体效应、多原子离子、同质异位素、氧化物和双电荷等是影响 ICP-MS 测量结果准确性的主要因素,土壤/沉积物样品属于高盐基体,基体效应和多原子离子是测定的主要干扰因素^[19-20].赵小学^[6]和 Thompson 等^[21]认为采用单一内标元素即可补偿样品基体效应,实现各质量段的多元素同时准确测定并提高灵敏度,同时选择内标元素首要考虑的因素是样品中不含该元素.因此,内标的正确选择对于土壤/沉积物样品的准确测定起着关键作用,常用内标元素如 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Ho、Bi 等因在样品中均占有一定含量而无法使用.本实验土壤/沉积物样品进行全元素半定量测定后,结果显示元素 ^{103}Rh 和 ^{195}Pt 含量分别占最低含量待测元素 Cd 的 0.6‰和 1.0%,适合作为内标元素,测定时内标元素的选择进一步遵循质量数及第一电离能尽量接近待测元素的原则.

2.2 监测模式选择

由于样品基体中元素种类繁多且含量差异显著,增加了金属元素准确定值的难度,因此选择合适的元素监测模式、质量数及测定时进行干扰排除是必须的,而样品消解时引入的试剂如 HCl、 HClO_4 等,也将对土壤/沉积物中 As、Cr、Se、Cd 和 Fe 等元素测定产生严重干扰,如 ^{75}As 受 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 干扰; ^{52}Cr 受 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 干扰, ^{53}Cr 受 $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 干扰; ^{78}Se 受 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$ 干扰, ^{80}Se 受 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 干扰; ^{111}Cd 受 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 干扰, ^{114}Cd 受 ^{114}Sn 、 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 干扰等.常规的检测模式无法满足准确测定要求,所以必须采用碰撞/反应池技术将干扰有效避免或减少.

H_2 、He 模式通过与基体中干扰离子发生反应、碰撞诱导解离消除干扰,不同模式下实验结果表明,测定 Cr、Se 和 Fe 元素时选择 H_2 反应模式可消除干扰;而 As 在 He 碰撞模式下足以排除 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 等干扰使测定结果精密准确.样品中 Cd 含量偏低,测定时受基体干扰影响较大,仅采用碰撞池技术不足以排除干扰,故本研究选择干扰校正方程进行校正.测定时,Cd 监测质量数选择 ^{114}Cd ,采用 EPA 200.8 推荐的干扰校正公式校正.

2.3 样品消解

2.3.1 微波消解

由于具有高氧化能力、强溶解能力的 HClO_4 在密闭条件下微波加热时分解易使罐内的压力无规律

变化并产生爆炸^[22],本实验微波消解的消解液体系不考虑加入 HClO_4 ,而是采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ 体系,消解最高温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,具体程序见样品前处理中微波消解.选择样品称样量为 0.10 、 0.15 、 0.20 g 进行比较,其间为进一步提升消解程度,尝试延长消解时间,结果表明延长消解时间消解效果并没有提高.因此,在加酸量受限条件下,样品称样量是微波消解土壤/沉积物样品时不容忽视的因素,实验测定结果见表 2.

从表 2 可以看出,大部分金属元素(除了 Sr、Mn、Ba 和 Fe 外)的测定结果在称样量为 0.10 g 时均与标准值符合.因此,微波消解法不适用于土壤/沉积物中 Sr、Mn、Ba 和 Fe 的前处理,而其他元素需在适宜的称样量条件下(即称样量不超过 0.10 g 时)该方法测定结果满意.

表 2 样品称样量对微波消解的结果影响($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $n=3$)

Table 2 Effect of sample weight on the determination results of microwave digestion ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $n=3$)

元素 Elements	测定值 \pm 标准偏差 Determination value \pm standard deviation			标准值 \pm 不确定度 Certified value \pm uncertainty
	$m\approx 0.10\text{ g}$	$m\approx 0.15\text{ g}$	$m\approx 0.20\text{ g}$	
V	111 \pm 3	107 \pm 1	104 \pm 4	110 \pm 11
⁵² Cr	124 \pm 6	118 \pm 5	110 \pm 3	130 \pm 9
⁵³ Cr	125 \pm 6	119 \pm 5	110 \pm 4	
Co	12.8 \pm 0.3	12.7 \pm 0.1	12.7 \pm 0.2	12.8 \pm 0.2
Ni	84 \pm 1	82 \pm 0.5	81 \pm 0.4	85 \pm 2
Cu	33.5 \pm 0.9	32.9 \pm 0.4	29.5 \pm 0.1	33.9 \pm 0.5
Zn	102 \pm 1	99 \pm 1	100 \pm 1	103 \pm 4
Se	1.5 \pm 0.1	1.4 \pm 0.1	1.6 \pm 0.1	1.5
As	10.5 \pm 0.4	10.4 \pm 0.1	10.5 \pm 0.3	10.5 \pm 0.3
Sr	146 \pm 6	129 \pm 2	80 \pm 5	239 \pm 6
Mn	498 \pm 11	479 \pm 35	466 \pm 19	529 \pm 18
Pb	17.2 \pm 0.2	16.9 \pm 0.1	16.9 \pm 0.3	17.3 \pm 0.1
Cd	0.373 \pm 0.003	0.369 \pm 0.011	0.370 \pm 0.003	0.371 \pm 0.002
Ba	322 \pm 18	331 \pm 4	327 \pm 28	979 \pm 28
Fe	30511 \pm 300	24988 \pm 428	27025 \pm 450	33600 \pm 700

2.3.2 湿法消解

从表 2 可以看出,通过微波消解不能够完全破坏土壤/沉积物中部分金属化合物的化学键,这与 Nadkarni^[23]的研究结论相符合.为进一步提高样品消解效果,使富集于矿物晶格或腐殖质中的金属元素析出,湿法消解酸体系中添加 HClO_4 .陈玉红^[5]等在实验过程发现因样品元素的化学性质不同,改变溶样的酸体系,样品中的各元素溶出会有差异.本实验研究了湿法消解中不同消解液体系和温度对样品消解测定结果的影响,结果见表 3.

湿法消解使用配比接近逆王水的消解体系,能够更好地氧化溶解样品中的金属与有机质等^[24],而 A、B、C 组由于消解液用量不足,即使在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下仍不能将样品完全消解;D、E、F 组消解液用量均为 24 mL ,但 D 组部分元素如 Cr、Ni 等因消解温度不够无法完全溶出;研究表明在温度较高的条件下,需足够的 HF 才能破坏氧化硅等晶格结构,使其中难溶金属元素如 Cr、Ba、Fe 等释放出来^[9,25],从表 3 测定结果也可以看出:比例为 5:1:1:5 的 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$ 消解体系在最高消解温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下样品消解效果最佳,14 种金属元素尤其是 Cr、Ba、Fe 测定值均在标准值范围内,但湿法消解过程应注意防止 Se、As 等元素在蒸酸过程中由于温度过高导致的挥发损失,本研究建议在蒸酸过程中温度最好控制 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 以下.

2.4 样品测定

通过比较微波消解不同称样量、湿法消解不同消解体系和温度对土壤/沉积物的前处理效果,通过选择合适的方法对湖底沉积物和两种国际比对土壤样品中 14 种金属元素进行消解并准确测定.样品中易挥发元素如 As、Se 和易沾污元素 Pb 等的前处理采用微波消解法,称样量为 0.10 g ,消解体系为

HNO₃-HCl-HF;其他元素则使用 HNO₃-HCl-HClO₄-HF (5:1:1:5) 的湿法消解体系,最高消解温度为 180 °C,测定结果见表 4.本实验中国际比对测定元素 As、Cd、Pb 的测定结果均在比对初步公布结果范围内.结果表明,该方法适用于湖底沉积物和两种国际比对土壤样品,各金属元素测定结果精度(RSD)范围在 0.10%—3.32%之间.

表 3 湿法消解的结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $n=3$)

Table 3 Determination results by the wet digestion ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $n=3$)

元素 Elements	平均值±标准偏差(Mean ± standard deviation)						标准值±不确定度 Certified value± uncertainty
	A	B	C	D	E	F	
V	107±2	105±1	108±1	109±1	111±3	107±2	110±11
⁵² Cr	108±2	120±2	115±2	118±1	128±6	130±4	130±9
⁵³ Cr	108±2	120±2	116±6	119±1	129±5	130±4	130±9
Co	12.5±0.17	12.9±0.1	12.6±0.2	12.8±0.1	12.8±2.0	12.9±0.1	12.8±0.2
Ni	83±1	82±1	84±1	82±2	83±2	85±1	85±2
Cu	33.4±0.8	33.5±0.5	33.5±0.7	33.5±0.9	33.7±0.5	33.9±0.1	33.9±0.5
Zn	105±3	103±2	104±3	104±1	103±2	103±2	103±4
Se	1.4±0.1	1.4±0.1	1.4±0.3	1.5±0.1	1.5±0.2	1.5±0.1	1.5
As	10.0±0.1	9.8±0.1	9.9±1.2	10.3±1.2	10.2±1.0	10.4±0.1	10.5±0.3
Sr	224±30	192±3	230±5	234±9	237±2	239±3	239±6
Mn	460±18	463±14	525±6	525±9	528±11	530±9	529±18
Pb	17.4±0.2	17.5±0.1	17.4±0.2	17.1±0.2	17.2±0.1	17.4±0.1	17.3±0.1
Cd	0.372±0.007	0.368±0.002	0.374±0.038	0.375±0.008	0.372±0.013	0.371±0.003	0.371±0.002
Ba	917±35	863±7	932±11	952±20	966±12	985±3	979±28
Fe	33005±425	30025±500	33340±600	32700±500	33090±650	33642±600	33600±700

表 4 湖底沉积物、土壤 a 和土壤 b 测定结果 (平均值±标准偏差, $n=3$)

Table 4 Measurement results of lake' sediments, soil a and soil b (Mean ± standard deviation, $n=3$)

元素 Elements	沉积物 Lake sediments		土壤 a Soil a		土壤 b Soil b	
	W/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%	W/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%	W/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%
V	140	0.32	34.2	0.59	103	0.19
⁵² Cr	81.7	1.03	111	1.10	107	1.67
⁵³ Cr	81.9	1.10	110	1.24	108	1.65
Co	29.3	0.10	18.0	0.78	12.9	1.90
Ni	60.1	0.33	9.4	0.44	48.0	0.36
Cu	61.2	1.02	381	1.82	22.1	1.89
Zn	168	0.51	6814	0.59	102	2.06
Se	6.2	2.15	53.7	1.34	0.434	3.01
As	33.0	1.56	75.9	2.45	13.7	2.01
Sr	369	2.31	45.5	3.03	60.4	2.67
Mn	1748	3.04	1150	2.63	1087	0.85
Pb	42.7	1.23	231	1.00	39.6	1.48
Cd	1.05	0.62	436	0.41	0.531	2.28
Ba	298	3.00	609	3.22	266	3.32
Fe	39200	1.19	19900	1.03	31900	1.15

3 结论 (Conclusion)

通过比较样品的两种前处理方式测定结果,表明微波消解在消解体系为 HNO₃-HCl-HF、称样量不

超过 0.10 g 时,除 Mn、Sr、Ba、Fe 等非金属元素的溶出效果差外,大部分金属元素如 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Se、As、Pb 和 Cd 能完全消解,微波消解的高压密封条件尤其适用于 As、Se 和 Pb 等挥发性元素和易沾污元素的前处理;湿法消解经条件优化,确定加酸量比例为 HNO₃-HCl-HF-HClO₄(5:1:1:5)的消解体系及 180 ℃消解最高温度时,样品中 14 种金属元素测定结果良好,但需严格控制蒸酸温度以防止实验过程元素的挥发损失.因此,对于不同性质土壤/沉积物中不同金属元素的 ICP-MS 准确测定,应选择合适的消解方法、内标元素及监测模式,并进行适当倍数的样品稀释以降低基体效应,通过优化测定参数,ICP-MS 测定方法结果满意且准确.

参考文献 (References)

- [1] 张霖琳, 梁宵, 加那尔别克·西里甫汗, 等. 在土壤及底泥重金属测定中不同前处理和分析方法的比较[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 302-306.
ZHANG L L, LIANG X, JANARBEBEK X, et al. Comparison of different pretreatment and analytical method of heavy metals in soil and sediment samples[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(2): 302-306(in Chinese).
- [2] 金兴良, 栾崇林, 周凯, 等. 三种消解方法在测定近海沉积物中 Pb、Cu、Cd、Hg 及 As 的应用[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 17-21.
JIN X L, LUAN C L, ZHOU K et al. Three kinds of digestion methods applied to determination of Pb, Cu, Cd, Hg and As in marine sediment[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(1): 17-21(in Chinese).
- [3] 陈江, 姚玉鑫, 费勇, 等. 微波消解等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 25-28.
CHEN J, YAO Y X, FEI Y, et al. Determination of multi-elements in soil samples by inductively coupled plasma—optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 25-28(in Chinese).
- [4] 王平, 王焕顺, 李玉璞. 偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中金属元素[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(3): 41-43.
WANG P, WNG H S, LI Y P. Determination of metals in soil by polarized radiation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2008, 20(3): 41-43(in Chinese).
- [5] 陈玉红, 张华, 施燕支, 等. 微波消解/电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的多元素[J]. 质谱学报, 2006, 27: 41-43.
CHEN H, ZHANG H, SHI Y Z, et al. Determination of multi-elements in soil by using microwave digestion-ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27: 41-43(in Chinese).
- [6] 赵小学, 赵宗生, 陈纯, 等. 电感耦合等离子体-质谱法内标元素选择的研究[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1): 84-87.
ZHAO X X, ZHANG Z S, CHEN C, et al. Study on selection of internal standard element of ICP-MS[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(1): 84-87(in Chinese).
- [7] 加那尔别克·西里甫汗, 张霖琳, 滕恩江. 电感耦合等离子体质谱法在土壤环境监测中的应用及进展[J]. 环境化学, 2011, 30(10): 1799-1804.
JANARBEBEK X, ZHANG L L, TENG E J. Application and progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in soil environmental monitoring[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(10): 1799-1804(in Chinese).
- [8] UCHIDAAS, TAGAMIA K, TABEIB K. Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 535: 317-323.
- [9] 孙婧, 马丽, 杨兆光. 混酸微波辅助萃取 ICP-MS 测定不同性质土壤中的重金属元素[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1057-1063.
SUN J, MA L, YANG Z G. Determination of heavy metal elements in various soils by microwave assisted extraction with acid mixture and ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1057-1063(in Chinese).
- [10] 刘传娟, 刘凤枝, 蔡彦明. 不同前处理方法 ICP-MS 测定土壤中的重金属[J]. 分析试验室, 2009, 28: 91-94.
LIU C J, LIU F Z, CAI Y M. Different pretreatment methods on determination of heavy metals in soil by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28: 91-94(in Chinese).
- [11] 田衍, 邢书才, 杨郡, 等. 土壤/沉积物中重金属元素分析的前处理技术研究进展[J]. 光谱实验室, 2012, 29(1): 247-251.
TIAN K, XIN S C, YANG J, et al. Research progress on pretreatment techniques of heavy metals analysis in soil and sediment[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(1): 247-251(in Chinese).
- [12] FALCIANI R, NOVARO E, MARCHESINI M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15: 561-565.
- [13] 国家环境保护局科技标准司. 中国环境保护标准汇编-土壤、固体废物、噪声和振动分册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001: 54-67.
National environmental protection agency of science and technology. Chinese environmental protection standard series—soil, solid waste, noise and vibration fascicles[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2001: 54-67(in Chinese).
- [14] LAMOTHE P J, FRIES T L, CONSUL J J. Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geologic samples[J]. Analytical

- Chemistry. 1986, 58: 1881-1886.
- [15] HASSAN N M, RASSMUSSEN P E, ZLOTORZYNSKA E D. Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: maximizing total element recoveries[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2007, 178: 323-334.
- [16] SANDRONI V, SMITH C M M, DONOVAN A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis [J]. *Talanta*, 2003, 60:715-723.
- [17] 严平川,陈 琨. 湿法消解土壤过程的技术细节探讨[C]. 河湖水生态水环境专题论坛,2011.
YAN P C, CHEN K. Explore technical details of soil wet digestion process[C]. *Ecological Lake and River Water Environment Forums*, 2011 (in Chinese).
- [18] GAUDINO S, GALAS C, BELLI M, et al. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: A comparison of ICP-MS and INAA measurement results[J]. *Accred Qual Assur*, 2007, 12:84-93.
- [19] 赵墨田,曹永明,陈 刚,等. 无机质谱概论[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
ZHAO M T, CAO Y M, CHEN G, et al. Introduction of inorganic mass spectrometry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).
- [20] 鲁照玲,胡红云,姚 洪. 土壤中重金属元素电感耦合等离子体质谱定量分析方法的研究[J]. *岩矿测试*,2012,31(2):241-246.
LU Z L, HU H Y, YAO H. Study on quantitative analysis method for several heavy metals in soil sample by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 241-246(in Chinese).
- [21] THOMPSON J J, HOUK R S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 1987, 41(5): 801-806.
- [22] BARRETT P, DAVIDOWSKI JR L J. Microwave oven-based wet digestion technique[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, 50(7): 1021-1023.
- [23] NADKAMI R A. Applications of microwave oven sample dissolution in analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(12): 2233-2237.
- [24] XU Q, GUO W, JIN L L. Determination of cadmium in geological samples by aerosol dilution ICP-MS after inverse aqua regia extraction [R]. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015.
- [25] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.
China's environmental monitoring station. The modern analysis method of soil elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992(in Chinese).