

土壤应用文集

第三次全国土壤普查：利用 ICP-MS /ICP-OES
对土壤消解物中的元素进行分析



杭州谱育科技发展有限公司

浙江省杭州市临安区青山湖街道

科技大道 2466-1 号

网址：www.puyukeji.cn

前言

近日，国务院印发了《关于开展第三次全国土壤普查的通知》，决定自 2022 年起开展第三次全国土壤普查，利用四年时间全面查清农用地土壤质量家底。

土壤，作为农业发展和人类生存的物质基础，不仅与人类生产活动密切相关，更事关一方经济社会与环境之间的永续发展。随着时代的发展，前两次的土壤普查数据已经无法准确反映现阶段的土壤质量、现状以及利用状况。这也是客观促成第三次土壤普查的重要原因之一。这次普查就是要查明土壤的物理性质(包括特征、分布、变化等)，并根据调查的土壤质量、性能和开发利用情况，建立起与农业数字经济相适应的数据库。这也是此前两次普查无法具备的新特点，即通过现代技术手段更真实准确地反映土壤现状。

为了确保参加全国土壤污染状况详查工作的顺利开展，提供准确、可靠的实验数据，加强详查样品分析测试质量管理，规范筛选详查实验室技术能力审核工作，特制该应用技术解决方案。以国家标准、行业标准和现代化验分析技术为基础，规范确定土壤三普统一的样品制备和测试化验方法。其中，重金属指标的测试方法与全国农用地土壤污染状况详查相衔接一致。开展标准化前处理，进行土壤样品的物理、化学等指标批量化测试。通过建立标准化、自动化、全面化样品处理与分析测试技术手段，希望为第三次土壤普查的顺利开展提供良好的解决思路和途径。

第三次全国土壤普查，对于土壤无机污染物 Be, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Hg, Tl, Pb 的测定提出了明显需求。显然，该普查项目要求对大量不同土壤消解物中的高、低浓度元素进行同时测定。鉴于目前现有检测技术手段，ICP-MS/ICP-OES 所具有的快速、灵敏的多元素分析能力使其成为测量此次调查所要求的土壤样品的理想分析技术。

SUPEC 7000 在攻克高温气体流场控制、多级梯度真空、高灵敏的离子接口、分布式碰撞反应池、耐温湿变化的四极杆质量分析器等质谱核心技术难点的基础上，打造了性能优越的 SUPEC 7000 系列 ICP-MS，全中文文化的 Element V 专业质谱软件系统配合标准方法库、自动调谐、向导式操作模式以及随时随地的可视化状态监控，极大的降低了质谱软件系统的操作难度，适合于广大的实验室应用需求。该仪器还能够有效去除干扰并具有宽动态范围，满足在单次运行中准确

分析常量及痕量污染物的要求：

1.结合氦气在线稀释系统的 SUPEC7000 具有良好的高盐基质耐受能力 (可承受 10%高盐直接进样)、质谱干扰消除能力和有机样品分析能力，特别适合高盐高基质样品分析；

2.结合石墨消解/微波消解的全自动重金属分析系统 (SUPEC 7020 型)，提供标准化的样品前处理方法和仪器分析方法，针对不同行业样品可定制开发各种专用应用，性能稳定，数据可靠，最大限度的消除人为测量的不确定性；

3.专利的分布式碰撞/反应气扩散方式，大大提高碰撞效率，提升灵敏度；采用离子动能歧视技术，结合碰撞和动态反应两种模式的优点；高效碰撞模式，可直接有效控制多原子干扰。He 气模式使用动能歧视 (KED)，能够减少所有常见基质多原子干扰物质的传输。

4.专有的数字/模拟双模式检测器，具有 9-10 个数量级的动态范围，能够在同一次运行中直接分析常量元素和痕量分析物，无需任何自定义设置。较高的浓度上限减少了由超范围结果引起的样品再运行，简化了分析方法，使实验室在分析多变的样品基质时保持较高的工作效率。

电感耦合等离子体发射光谱仪系列产品，系谱育科技光谱技术平台的优秀产品，是国内全谱式 ICP-OES 的首台套产品，自 2013 年获得 BCIEA 金奖以来，历经市场检验，2016 年、2019 年完成三次重大升级，自主知识产权的中阶梯二维光学系统、RF 射频电源、大面阵 CCD 数据采集与数据处理算法等核心技术成熟稳定，8 小时稳定性 RSD<1%，达到同类产品先进水平。以此为基础，ICP-OES 技术平台，陆续推出高分辨稀土专用 ICP-OES 产品、全自动 ICP-OES 产品、在线式 ICP-OES 产品，车载式 ICP-OES 产品，工厂自动化 ICP-OES 实时检测系统等独具特色的产品组合。特色产品在国家级权威实验室、应急监测车、有色金属冶炼工厂、环境水源在线监测等，已有多点成熟应用案例。面对当前土壤普查大的环境背景，ICP-OES 表现出优越的检测性能：

1.稳定经典的光学系统：经典的中阶梯光栅二维分光系统；背照式高速 CCD 采集器件。

2.稳定可靠的全数字自激式全固态射频电源：全新的变频设计，实现等离子体负载自动匹配；700-1600W 连续功率可调；水冷式设计，迅速散热，有效提升

可靠性；内部功率、温度连锁保护；功率稳定性<0.1%。

3.稳定的进样系统：多路数字质量流量控制器，精确控制每一路氦气，控制精度达 0.01 L/min，保证测量数据的稳定性；高精度 12 转子 4 通道蠕动泵，确保稳定进样的同时，可根据需求加入内标溶液，标准加入溶液等，有利于复杂样品分析；全分体式炬管，自准直安装，针对不同的应用，仅需更换中心管即可，大幅降低成支持扩展多种附件；自动进样器、氢化物发生器、有机进样器。

4.稳定高效的全中文 Element V 软件系统：完备的方法库作为基础，降低使用者摸索新方法的时间；丰富的处理技术，支持标准加入法、内标法、定性半定量、干扰元素校正等多种分析方法；自适应积分算法，使得高低含量均可达到较好的灵敏度；具有强大的扩展功能，支持与自动进样、顺序进样、数据库系统对接，适合现代实验室的分析测试需求；远程支持功能。

本应用文集结合 ICP-MS/ICP-OES 的优越性能，配备合适的前处理技术手段和方法，实现全国第三次土壤普查的高通量、大批量、快速、稳定、准确分析。

目录

王水浸提-ICP-MS 法测定土壤中 8 种金属元素.....	6
电热板全消解-ICP-MS 法测定土壤中 21 种金属元素.....	10
超级微波全消解-ICP-MS 法测定土壤中 12 种金属元素含量.....	16
全自动石墨消解仪联用 ICP-MS 测定土壤中 15 种重金属.....	21
超级微波-全自动重金属分析系统测定土壤中 18 种金属元素.....	26
氢化物发生系统联用 ICP-MS 测定土壤中的 As 和 Hg.....	30
LC-ICP-MS 测定土壤中无机砷形态含量.....	34
王水浸提-ICP-OES 法测定土壤中 6 种金属元素.....	41
电热板全消解-ICP-OES 法测定土壤中 9 种金属元素.....	46
超级微波全消解-ICP-OES 法测定土壤中 9 种元素含量.....	52
氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的砷和汞.....	58

王水浸提-ICP-MS 法测定土壤中 8 种金属元素

前言

ICP-MS 法灵敏度高、精密度好、线性范围宽、多元素同时测定的技术越来越成熟。近年来在分析化学领域中，ICP-MS 法对大多数元素可提供 ppt 级的检出分析，可省时、省力、快速的测定样品，能满足大量样品分析的需要。检测仪器的更新和进步，制约土壤重金属检测效率的因素聚焦到了样品前处理方法上。样品前处理技术也是检测过程中一项非常重要的工作，它不仅会影响分析测量的结果，还会影响工作效率和安全性。

本方法采用王水浸提法对土壤标准物质 RMU082 进行消解，该方法操作便捷，效率高可以进行大批量样品前处理，结合 SUPEC 7000 型 ICP-MS 强大的耐基体性能，可以有效对其进行 8 种金属元素含量的检测分析。

关键词

王水浸提，ICP-MS，土壤，金属元素

1 实验部分

1.1 仪器及设备

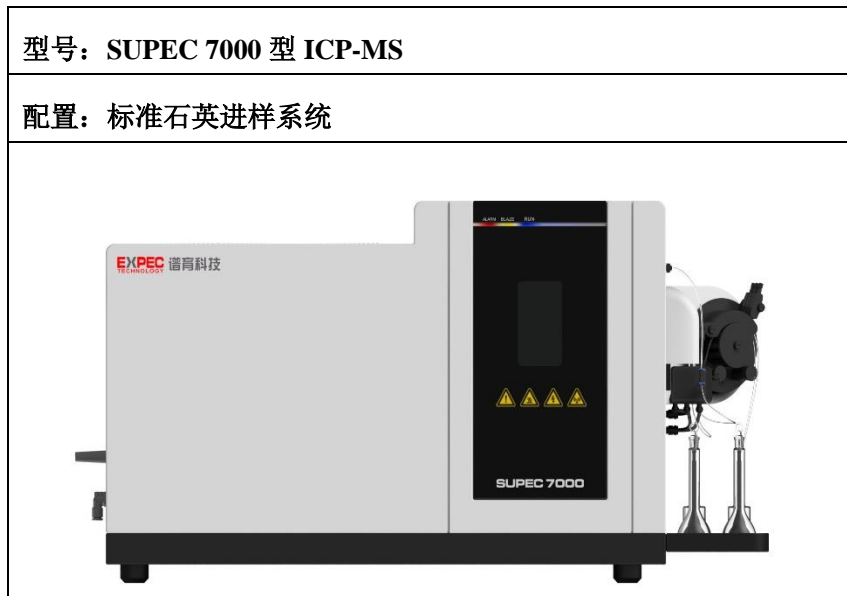


图 1 电感耦合等离子体质谱仪

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
------	-----	------	-----

等离子体功率	1600 W	碰撞气	1.23 mL/min
冷却气	15.0 L/min	蠕动泵转速	20 r/min
辅助气	1.0 L/min	驻留时间	30-50ms
雾化气	1.16 L/min	采样深度	2.28 mm
采样/截取锥	Ni	通道数	3

1.2 试剂及标准品

试剂: 优级纯硝酸, 优级纯盐酸; 备注: 可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水: 18.25 MΩ·cm 去离子水;

标准溶液: V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb 单元素标准溶液, 1000 μg/mL, 国家有色金属研究院。

2 样品处理与标准曲线配制

2.1 样品处理

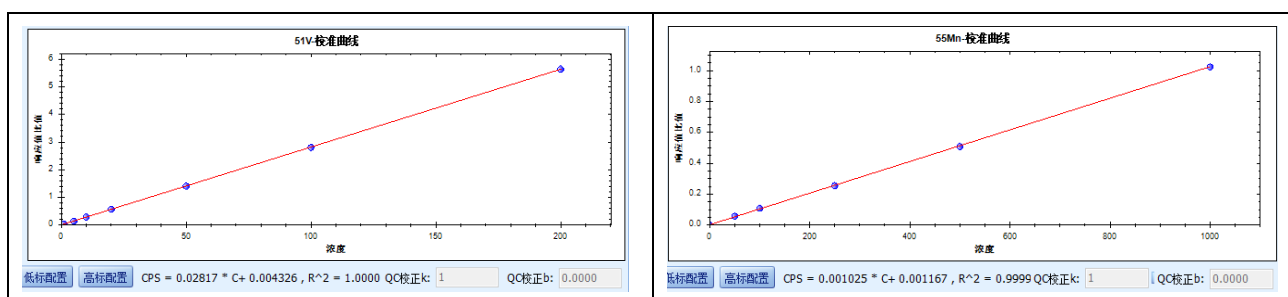
样品消解: 准确称取标准土壤样品 0.1 g (精确至 0.0001 g) 于聚四氟乙烯消解杯, 缓慢加入 2 mL 硝酸, 6 mL 盐酸, 摇动使其混匀, 在电热板中微沸回流两小时。消解结束后定容至 100 mL, 取上清液或过滤后待上机测试。

2.2 标准曲线

标准曲线溶液由 2% 硝酸溶液稀释 V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb 单元素标准储备溶液配制而成, 浓度梯度见表 2。在仪器最佳条件下测定标准曲线, 以各元素的质量浓度为横坐标, 元素响应值为纵坐标建立标准曲线, 各元素的相关系数均在 0.999 以上。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb	0.0/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0/1000.0



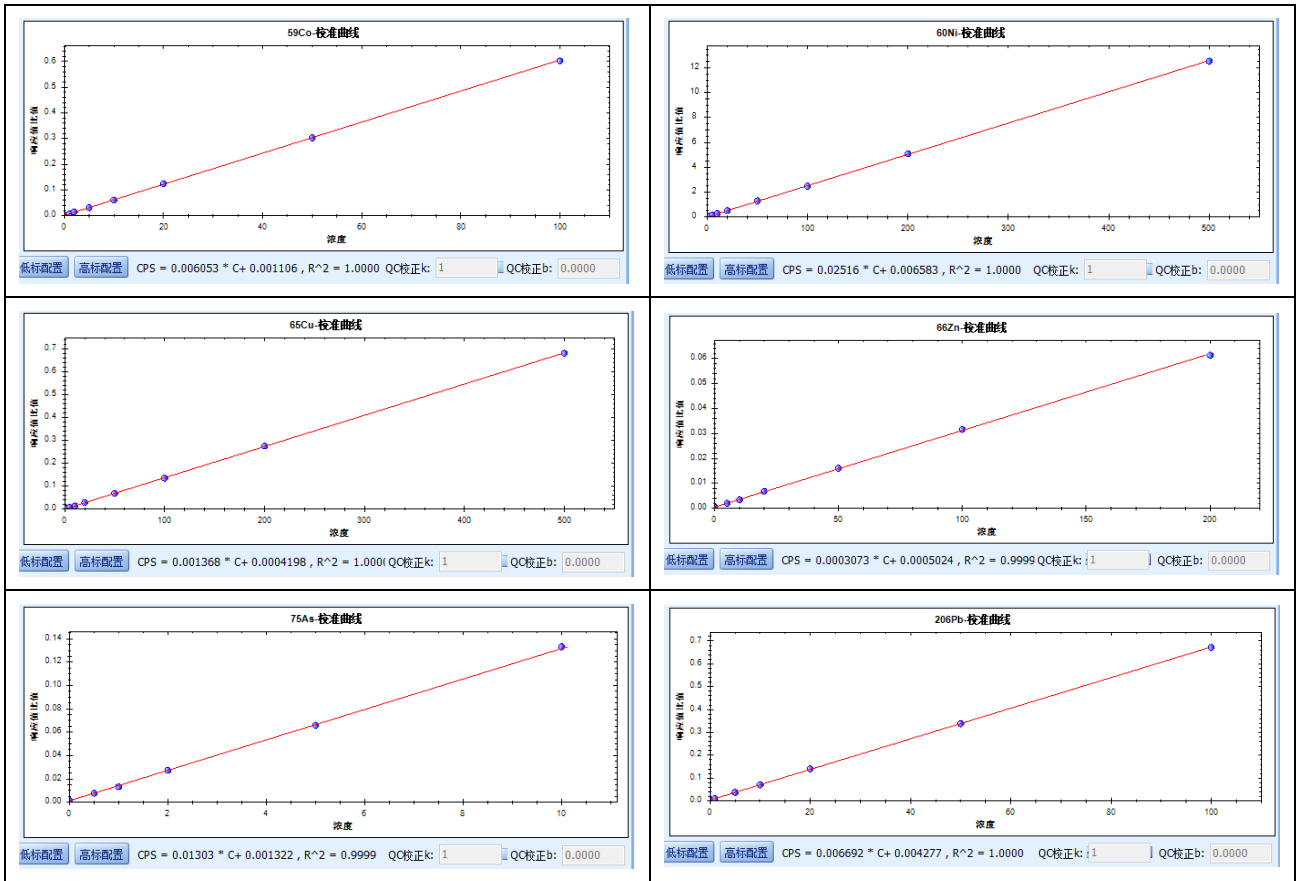


图 2 标准曲线图

3 测试结果

表 3 土壤 RMU-082 元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称	V	Mn	Co	Ni	
RMU-082	认定值	51.5±4.8	685±61	8.21±0.77	12.9±1.1
	平行样 1	50.13	689.67	8.19	12.53
	平行样 2	55	691.43	8.39	12.1
	平行样 3	54.63	698.28	8.17	13.2
	均值	53.25	693.13	8.25	12.61
	RSD%	5.09	0.66	1.47	4.40
	元素	Cu	Zn	As	Pb
	认定值	11.9±1.1	55.8±5.5	5.54±0.54	31.5±2.9
	平行样 1	11.42	55.9	5.24	31.08
	平行样 2	12	55.08	5.41	31.88
	平行样 3	12.21	56.24	5.17	31.19
	均值	11.88	55.74	5.27	31.38
RSD%	3.45	1.07	2.34	1.38	

表 4 土壤 RMU-082 元素测试精密度 单位: mg/kg

样品名称	V	Mn	Co	Ni
------	---	----	----	----

RMU-082	第 1 次	53.54	688.45	8.19	12.44
	第 2 次	54.52	689.88	8.22	12.93
	第 3 次	54.38	680.42	8.22	12.62
	第 4 次	53.85	692.08	8.17	12.24
	第 5 次	54.14	692.13	8.29	12.36
	第 6 次	53.38	686.83	8.33	12.71
	均值	53.97	688.30	8.24	12.55
	RSD%	0.85	0.64	0.74	2.01
	元素	Cu	Zn	As	Pb
	第 1 次	12.01	56.17	5.17	31.79
	第 2 次	12.20	56.86	5.02	31.53
	第 3 次	11.89	56.42	5.20	31.15
	第 4 次	12.18	56.24	5.22	31.20
	第 5 次	11.82	55.90	5.21	30.89
	第 6 次	11.72	56.00	5.08	31.10
	均值	11.97	56.27	5.15	31.27
	RSD%	1.63	0.61	1.58	1.04

表 5 方法检出限和测定下限 单位: mg/kg

样品名称	元素	V	Mn	Co	Ni
RMU-082	参考值	0.7	0.7	0.03	2
	检出限	0.04	0.03	0.02	0.03
	测定下限	0.16	0.12	0.08	0.12
	元素	Cu	Zn	As	Pb
	参考值	0.5	7	0.6	2
	检出限	0.05	0.54	0.19	0.02
	测定下限	0.20	2.16	0.76	0.08

备注：方法检出限参考值来源于 HJ 803-2016

4 结论

本方法使用标准石英进样系统，在 He 气模式下能够对土壤样品消解液进行常规分析。采用 He 气模式使用动能歧视 (KED) 去除多原子干扰，能够实现土壤中 V, As 等干扰元素的准确定量分析。整个样品上机浓度范围在 5.27 ppb-693.13 ppb，可实现不同浓度梯度元素的一次性稳定测试。通过对土壤标准物质 RMU-082 分析测定，各元素线性相关系数(R^2)均大于 0.999，测试精密度均低于 2.01%，各元素含量测定值都在认定值不确定度范围内，表明仪器测定结果稳定、可靠。该分析方法对于土壤物质的分析测试提供了良好的技术手段和思路。

电热板全消解-ICP-MS 法测定土壤中 21 种金属元素

前言

土壤环境问题中，重金属污染具有多样性、隐蔽性，对重金属进行检测的仪器和方法有很多，与 ICP-AES 法、X 射线荧光光谱法、石墨炉原子吸收分光光度法相比，ICP-MS 具有检出限低、线性范围宽、干扰少、分析精密度高、分析速度快、可同时测定多元素等特点。

本方法采用电热板加热的消解方法，用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸混合酸进行前处理，实现土壤样品的完全消解，省去残留物过滤环节，简单化前处理步骤，实现土壤消解液的稳定进样。使用 SUPEC 7000 型 ICP-MS 动能歧视模式，可以实现对 GSS-27 土壤进行 21 种金属元素的含量检测分析。

关键词

电热板，ICP-MS，土壤，金属元素

1 实验部分

1.1 仪器及设备

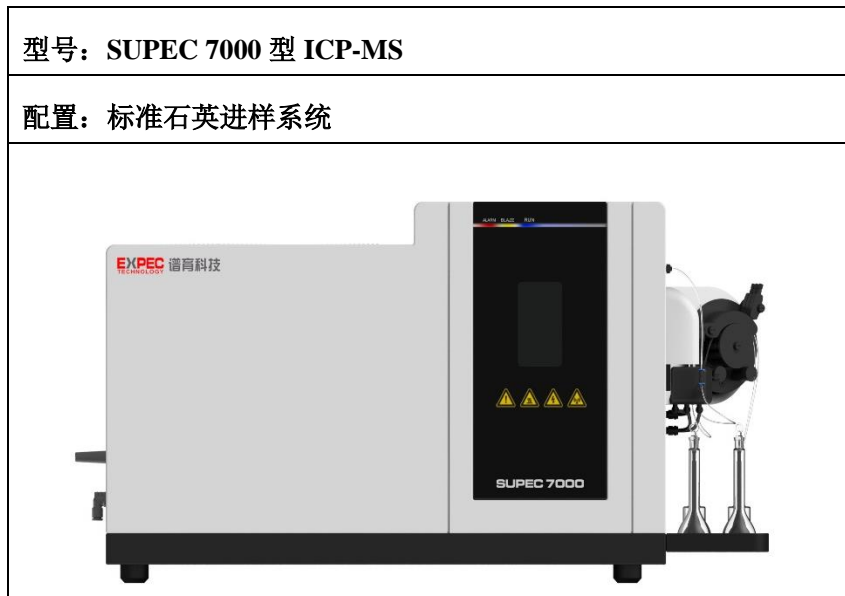


图 1 电感耦合等离子体质谱仪

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
等离子体功率	1600 W	碰撞气	2.13 mL/min

冷却气	15.0 L/min	蠕动泵转速	15 r/min
辅助气	1.0 L/min	驻留时间	30-50ms
雾化气	1.107L/min	采样深度	3.58 mm
稀释气	0 L/min	通道数	3

1.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；优级纯盐酸，优级纯氢氟酸，优级纯高氯酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Bi、Pb、Th 单元素标准溶液，单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。U 单元素标准溶液，单元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。

2 样品处理与标准曲线配制

2.1 样品处理

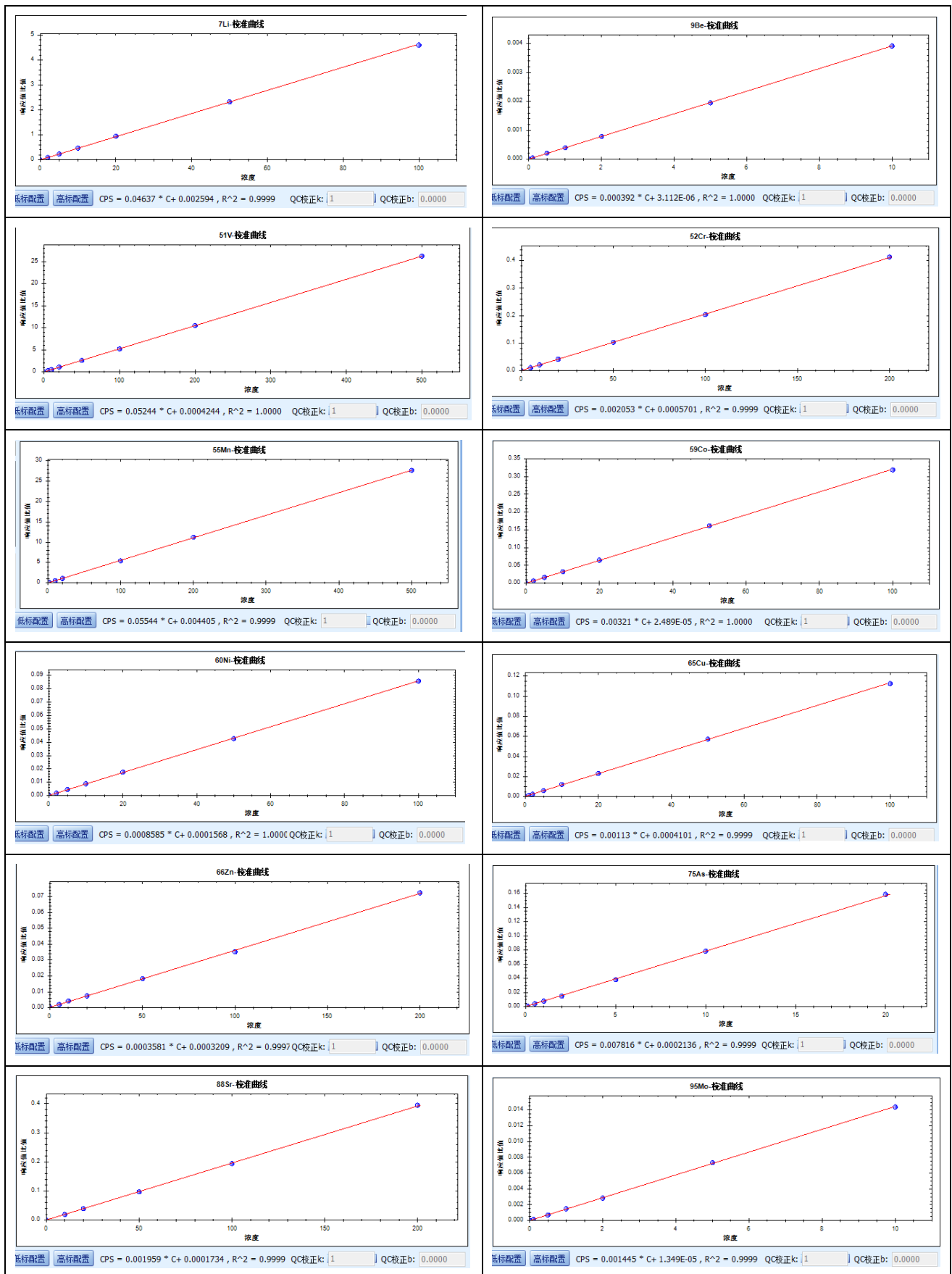
样品消解：准确称取标准土壤样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 8 mL 硝酸，3 mL 氢氟酸和 3 mL 盐酸轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 180 °C 加热待其消解完全，加入 2 mL 高氯酸并调节电热板至 150 °C，消解一段时间后，赶酸至近干或湿盐状，用 2 mL 硝酸溶解，超纯水定容。

2.2 标准曲线

标准曲线溶液由 2% 硝酸溶液稀释 Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Bi、Pb、Th、U 单元素标准储备溶液配制而成，浓度梯度见表 2。在仪器最佳条件下测定标准曲线，以各元素的质量浓度为横坐标，元素响应值为纵坐标建立标准曲线，各元素的相关系数均在 0.999 以上。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Bi、Tl、Pb、Th、U	0.0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0
2	Ag	0.0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0



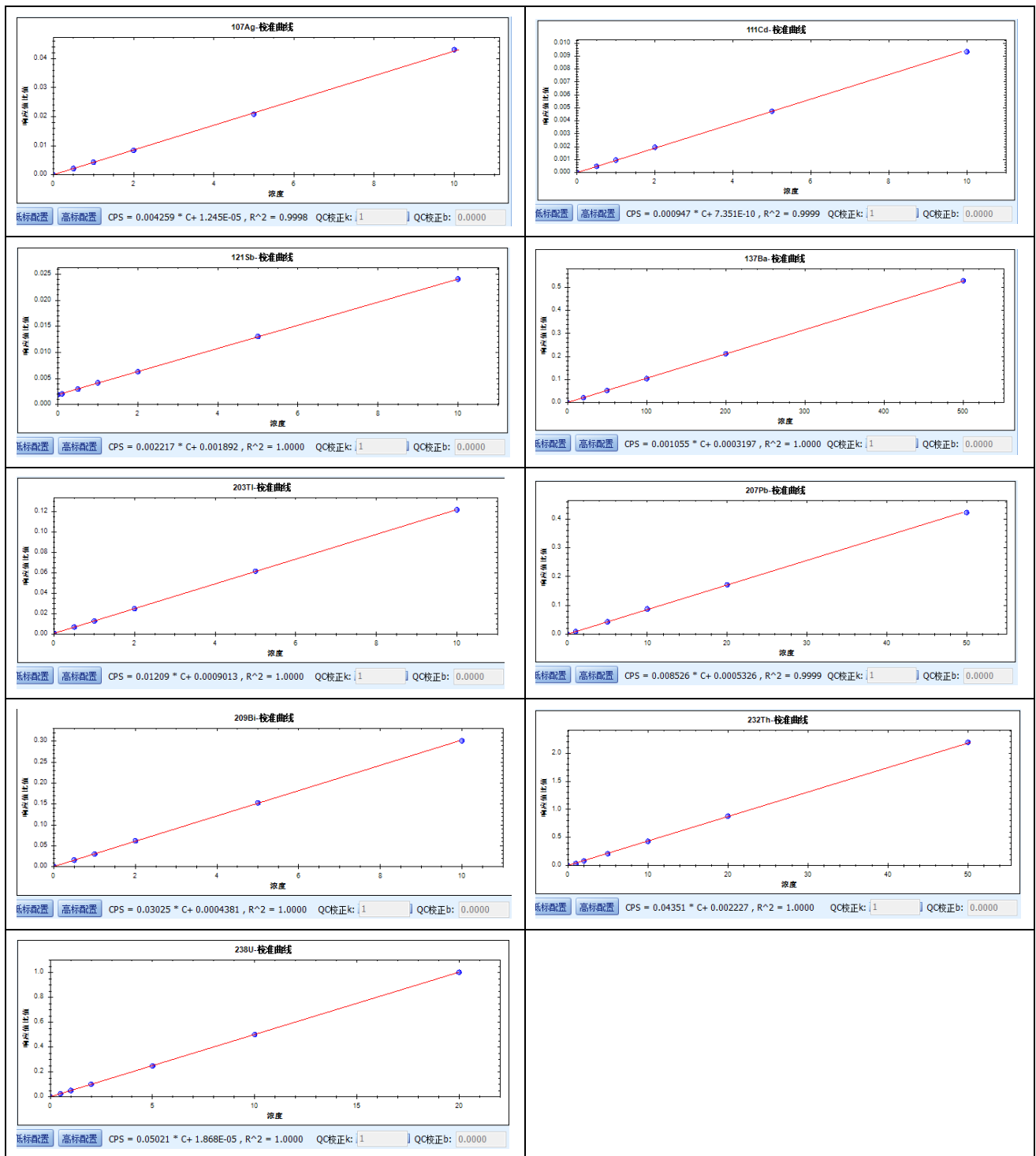


图2 标准曲线图

3 测试结果

表3 土壤 GSS-27 中元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称	Li	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr
GSS-27 认定值	41±2	2.3±0.1	120±6	92±4	956±37	19±0.6	43±2	54±2	127±4	13.3±1.1	146±6
平行样 1	40.6	2.31	115.96	93.14	963.77	19.43	41.97	55.86	130.41	12.72	148.27
平行样 2	41.2	2.3	123.63	94.99	966.4	19.28	42.99	55.07	128.44	12.93	145.13

平行样 3	41.4	2.36	121.22	90.37	947.52	18.94	43.5	54.68	129.32	12.9	146.4
均值	41.07	2.32	120.27	92.83	959.23	19.22	42.82	55.20	129.39	12.85	146.60
RSD%	1.01	1.38	3.26	2.50	1.07	1.31	1.82	1.09	0.76	0.88	1.08
元素	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi	Th	U	-
认定值	0.84±0.11	0.14±0.01	0.59±0.04	1.21±0.04	496±15	0.67±0.07	41±2	0.79±0.02	13.2±0.5	2.9±0.1	-
平行样 1	0.93	0.13	0.6	1.19	495.7	0.62	42.29	0.79	12.94	2.98	-
平行样 2	0.87	0.13	0.57	1.16	489.5	0.61	41.3	0.81	13.38	2.93	-
平行样 3	0.85	0.14	0.58	1.19	492.6	0.61	42.88	0.81	13.58	2.96	-
均值	0.88	0.13	0.58	1.18	492.60	0.61	42.16	0.80	13.30	2.96	-
RSD%	4.71	4.33	2.62	1.47	0.63	0.94	1.89	1.44	2.46	0.85	-

表 4 土壤 GSS-27 元素测试精密度 单位: mg/kg

样品名称	Li	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	
GSS-27	第 1 次	41.32	2.33	117.92	91.73	966.10	18.94	42.10	53.96	128.01	12.76	145.46
	第 2 次	41.02	2.32	118.06	92.21	962.40	19.09	42.37	53.32	128.17	12.72	144.95
	第 3 次	40.08	2.33	118.43	92.61	963.70	19.56	43.61	54.92	128.84	12.65	146.60
	第 4 次	40.81	2.29	118.35	91.92	962.90	19.19	42.96	54.06	127.95	13.00	144.62
	第 5 次	40.81	2.31	118.39	92.58	964.30	19.19	43.14	54.01	126.96	12.48	143.03
	第 6 次	40.87	2.35	118.24	92.84	959.40	19.16	43.65	53.96	128.67	13.00	146.09
	第 7 次	39.81	2.31	118.95	92.58	961.40	19.70	44.01	54.69	130.10	12.69	142.58
	均值	40.67	2.35	118.62	92.64	964.30	19.26	43.12	54.13	128.39	12.76	144.76
	RSD%	1.31	0.81	0.28	0.44	0.22	1.40	1.62	0.97	0.75	1.47	1.03
	元素	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi	Th	U	-
	第 1 次	0.94	0.14	0.57	1.20	496.53	0.64	41.94	0.80	12.94	2.93	-
	第 2 次	0.95	0.13	0.62	1.18	496.05	0.65	41.81	0.81	12.95	2.90	-
	第 3 次	0.94	0.13	0.57	1.19	490.60	0.65	41.78	0.81	13.15	2.90	-
	第 4 次	0.90	0.13	0.57	1.17	493.40	0.64	41.44	0.80	12.78	2.92	-
	第 5 次	0.91	0.12	0.60	1.18	492.16	0.62	41.39	0.77	12.66	2.82	-
	第 6 次	0.90	0.14	0.57	1.19	497.16	0.64	41.15	0.80	12.75	2.85	-
	第 7 次	0.91	0.14	0.56	1.18	499.84	0.64	41.56	0.80	12.88	2.88	-
	均值	0.92	0.13	0.58	1.18	495.11	0.64	41.58	0.80	12.87	2.89	-
	RSD%	2.30	5.81	3.72	0.83	0.65	1.56	0.67	1.68	1.25	1.35	-

表 5 方法检出限和测定下限 单位: mg/kg

样品	元素	Li	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr
GSS-27	参考值	0.1	0.02	0.4	2	2	0.06	2	0.7	5	0.2	0.8
	检出限	0.012	0.015	0.32	0.08	0.07	0.015	0.15	0.10	0.26	0.12	0.02
	检测下限	0.044	0.06	1.28	0.32	0.28	0.06	0.60	0.40	1.04	0.48	0.08
	元素	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi	Th	U	-
	参考值	0.1	0.03	0.03	0.3	1	0.02	1	0.1	0.3	0.06	-
	检出限	0.04	0.01	0.01	0.02	0.08	0.02	0.02	0.001	0.005	0.002	-

检测下限	0.16	0.04	0.04	0.08	0.32	0.08	0.08	0.004	0.02	0.008	-
------	------	------	------	------	------	------	------	-------	------	-------	---

备注：方法检出限参考值来源于《土壤和沉积物 金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》(征求意见稿)

4 结论

本方法使用 SUPEC 7000 型 ICP-MS 标准石英进样系统，在高基体进样过程中结合氦碰撞模式可以有效去除所有常见来源于基质的多原子干扰，在复杂样品基质的范围内提供准确的结果。通过对土壤标准物质 GSS-27 分析测定，各元素线性相关系数(R^2)均大于 0.999，土壤中 21 种元素测定值都在认定值不确定度范围以内，表明该分析方法稳定、可靠。通过对每种元素的平行性和精密度测试，测试精密度良好，表现出仪器优越的稳定性能。该分析方法的应用将为未来土壤等高基体样品的无机分析提供良好的技术支持。

超级微波全消解-ICP-MS 法测定土壤中 12 种金属元素含量

前言

目前，传统的重金属检测方法前处理步骤烦琐，不能同时测定多种元素，无法满足快速检测的要求。能够同时测定多种元素的分析方法只有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。由于 ICP-OES 的检出限高，无法实现低含量元素的准确分析。ICP-MS 就成为最佳的选择。目前报道的土壤前处理方法多为湿法消解，微波消解的报道尚不多。微波消解具有高压、高温的特性，能使样品快速消解，可缩短消解时间。

本应用方案采用超级微波消解法对土壤样品进行前处理，运用 ICP-MS 对样品中重金属进行快速分析。该方法结合超级微波消解和 ICP-MS 的优点，整个分析过程明显缩短，大大提高了土壤中重金属的检测效率，同时也符合现代分析技术快速、高效、环保的要求。

关键词

超级微波，ICP-MS，土壤，金属元素

1 实验部分

1.1 仪器及设备

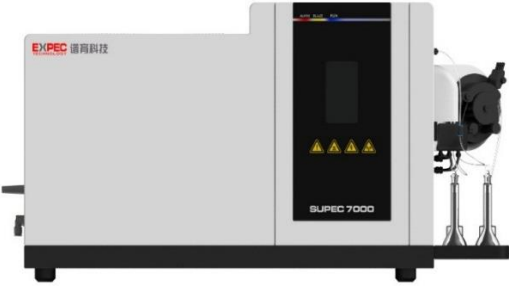
ICP-MS 仪器	超级微波仪器
型号：SUPEC 7000 型 ICP-MS	型号：EXPEC 790S 超级微波消解仪
配置：标准石英进样系统	配置：18 位 TFM 消解管
	

图 1 电感耦合等离子体质谱仪及超级微波消解仪

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
等离子体功率	1600 W	碰撞气	1.56 mL/min
冷却气	15.0 L/min	蠕动泵转速	15 r/min
辅助气	1.0 L/min	驻留时间	30-50ms
雾化气	1.107 L/min	采样深度	4.58 mm
稀释气	0 L/min	通道数	3

1.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；优级纯盐酸，优级纯氢氟酸，优级纯高氯酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Cr、Co、Cu、Cd、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo、Sb 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2 样品处理与标准曲线配制

2.1 样品处理

样品消解：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于微波消解罐中，加入 6 mL 硝酸和 2 mL 盐酸，使样品和酸混合均匀后在超级微波中消解。结束后，加入 2 mL 氢氟酸，在赶酸仪上加热飞硅，一段时间后加入 1 mL 高氯酸，继续加热至白烟冒尽，内容物呈不流动状态。取下稍冷，加入 1 mL 硝酸后定容至 50 mL，取上清液待上机测试。**超级微波消解程序如下：**

序号	升温时间/min	目标温度/°C	保温时间/min
1	8	室温---120	3
2	8	120---200	3
3	8	200---260	40

预加压：4.0 MPa

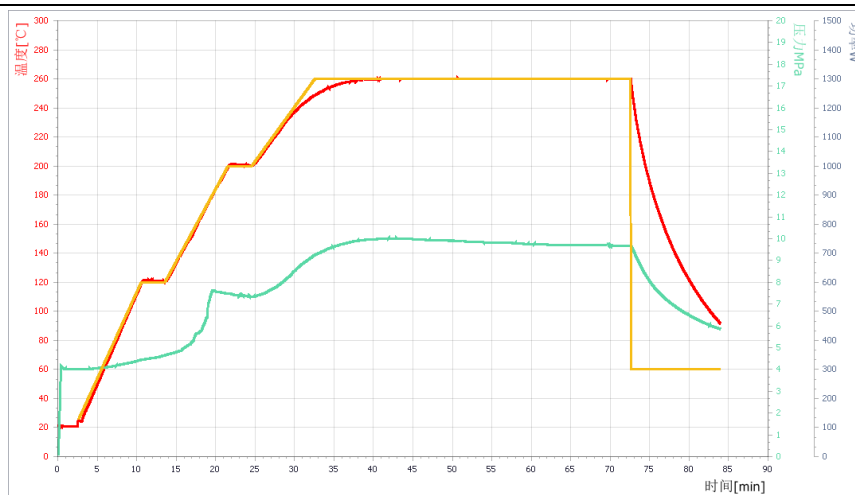


图 2 超级微波消解升温曲线图

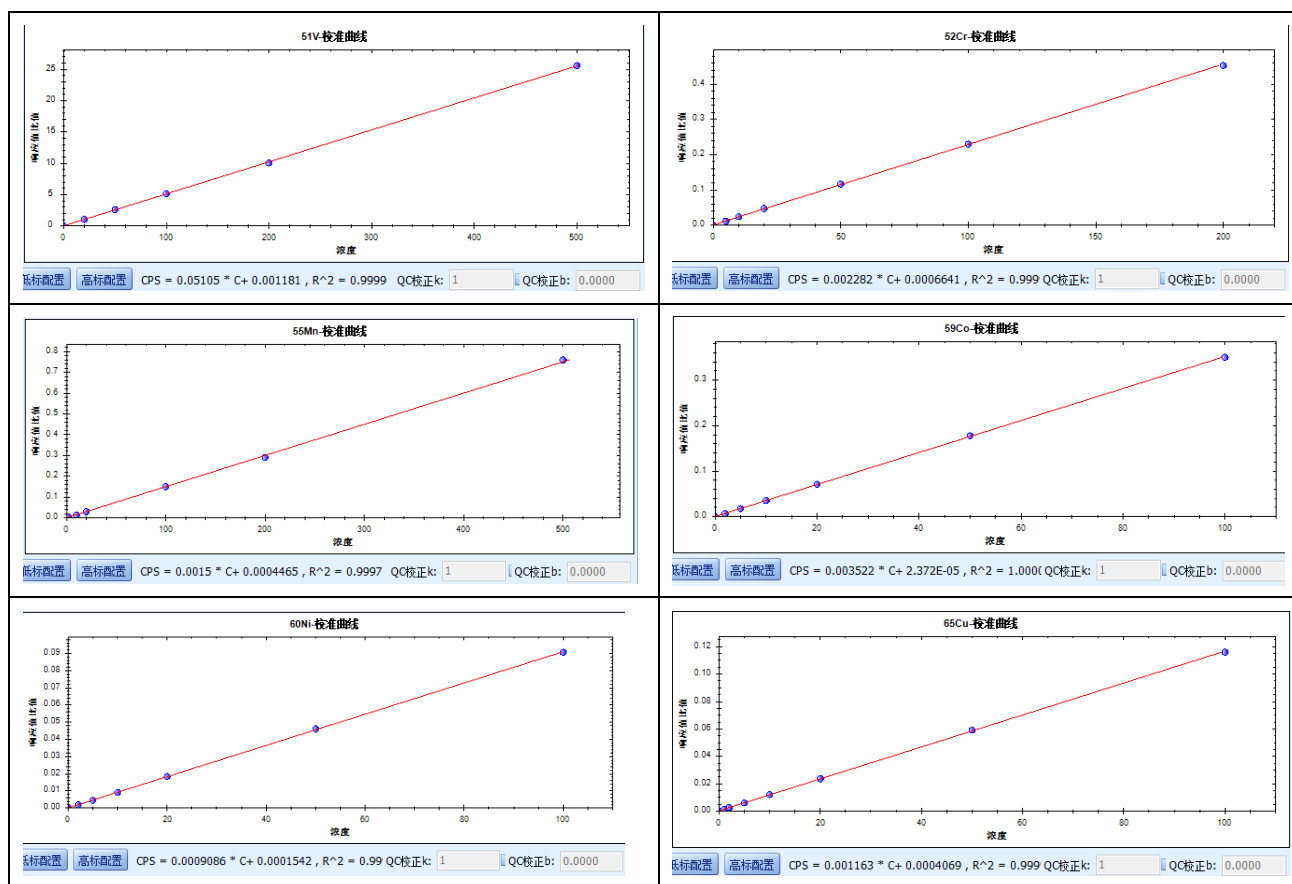
备注：红色为实际温度曲线，橙色为预设温度曲线，绿色为实际压力曲线，灰色为实际功率曲线。

2.2 标准曲线

标准曲线溶液由 2% 硝酸溶液稀释 Cr、Co、Cu、Cd、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo、Sb 单元素标准储备溶液配制而成，浓度梯度见表 2。在仪器最佳条件下测定标准曲线，以各元素的质量浓度为横坐标，元素响应值为纵坐标建立标准曲线，各元素的相关系数均在 0.999 以上。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Cd	0.0/0.1/0.2/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0
2	As、Mo、Sb	0.0/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0
3	Cr、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、V	0.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0/1000.0



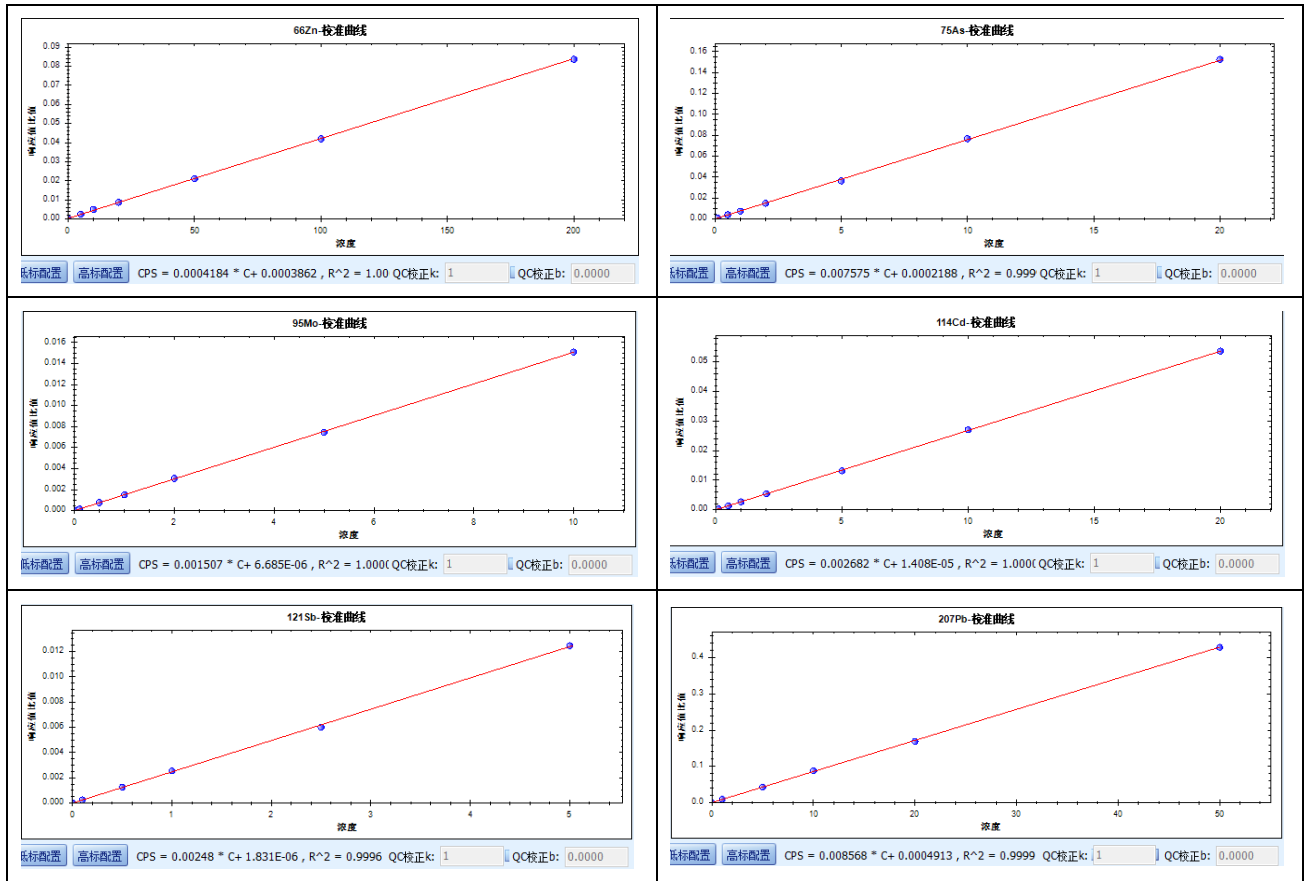


图 3 标准曲线图

3 测试结果

表 3 标准土壤 GSS-29 元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
GSS-29	认定值	105±3	80±5	760±16	16±0.6	38±2	35±2
	实测值	107.05	78.03	764.26	16.20	37.24	34.74
	元素	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb
	认定值	96±4	9.3±0.8	0.68±0.06	0.28±0.02	1.16±0.08	32±3
	实测值	93.32	9.94	0.66	0.28	1.21	30.95

表 4 土壤 1 元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
土壤 1	平行样 1	24.32	17.6	140.58	3.09	8.48	6.95
	平行样 2	25.45	16.37	145.21	3.06	8.97	7.1
	平行样 3	24.72	18.18	143.96	3.12	9.12	6.86
	均值	24.83	17.38	143.25	3.09	8.86	6.97
	RSD%	2.31	5.32	1.67	0.97	3.78	1.74
	元素	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb
	第 1 次	76.33	5.79	1.51	0.03	0.52	32.7
	第 2 次	76.61	5.79	1.57	0.04	0.49	33.52

	第 3 次	76.66	5.74	1.52	0.03	0.49	32.03
	均值	76.53	5.77	1.53	0.03	0.50	32.75
	RSD%	0.23	0.50	2.10	17.32	3.46	2.28

表 5 土壤 2 元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
土壤 2	平行样 1	24.36	19.91	208.61	3.91	7.29	7.13
	平行样 2	24.44	19.21	201.02	3.84	7.23	6.95
	平行样 3	26.03	19.59	211.87	3.92	7.22	7.08
	均值	24.94	19.57	207.17	3.89	7.25	7.05
	RSD%	3.78	1.79	2.69	1.12	0.52	1.32
	元素	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb
	第 1 次	72.05	5.61	1.45	0.03	0.46	32.25
	第 2 次	71.04	5.32	1.43	0.04	0.47	30.86
	第 3 次	69.93	5.41	1.37	0.04	0.46	30.96
	均值	71.01	5.45	1.42	0.04	0.46	31.36
	RSD%	1.49	2.73	2.94	15.75	1.25	2.47

4 结论

本方法使用超级微波消解土壤样品, 利用 SUPEC 7000 型 ICP-MS 进行不同梯度浓度元素的同时检测分析, 结合氦碰撞模式有效去除多原子干扰, 实现比如: As, V, Mo, Cd, Pb 等常见干扰元素的准确分析。以土壤标准物质 GSS-29 测试结果验证前处理方法和测试的可行性, 结果表明, 土壤中 12 种元素测定值都在认定值不确定度范围以内, 可以实现土壤中系列元素的良好测试分析。通过对客户提供的土壤样品进行 3 个平行样消解测试, 数据精密度良好, 表现出超级微波消解土壤优越的一致性水平和 SUPEC 7000 型 ICP-MS 优越的稳定性能。整个的样品前处理和测试结果稳定、可靠。

全自动石墨消解仪联用 ICP-MS 测定土壤中 15 种重金属

前言

随着工业的快速发展，环境污染日益严重，全国土壤环境状况总体不乐观，部分地区土壤污染较重，从污染类型来看，以无机污染为主。对于土壤及沉积物样品的分析，其前处理非常关键，前处理的好坏会直接影响到结果的准确性。测定土壤及沉积物中重金属的前处理方法一般为电热板消解法和微波消解法，其中电热板消解法不仅耗时长，空白值高，消解过程中有大量的酸挥发，严重损害实验人员的身体健康，且对于处理大批量的样品，需耗费大量的人力以及物力；而微波消解作为一种高效的样品前处理方式，也需要人为转移、赶酸、定容，两种方法均可能引入误差。

近年来新开发的自动石墨消解方法因自动化程度高、省时、省力而广泛应用于环境分析的各个领域，ICP-MS 由于具有准确度高、精密度高、灵敏度高、检出限低等优点，也广泛的应用于分析测试领域。本方法基于石墨消解和 ICP-MS 建立的全自动重金属分析系统，采用 HNO₃-HCl-HF-HClO₄ 混合酸消解土壤标准物质（GBW07456），同时使用电热板消解法对比，用以验证方法的优劣性以及准确性。

关键词

石墨消解，全自动重金属分析系统，电感耦合等离子体质谱，土壤

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ICP-MS 仪器	全自动石墨消解仪
型号：SUPEC 7000 型 ICP-MS	型号：EXPEC 780 全自动石墨消解分析仪
配置：标准石英进样系统	配置：18 位 TFM 消解管

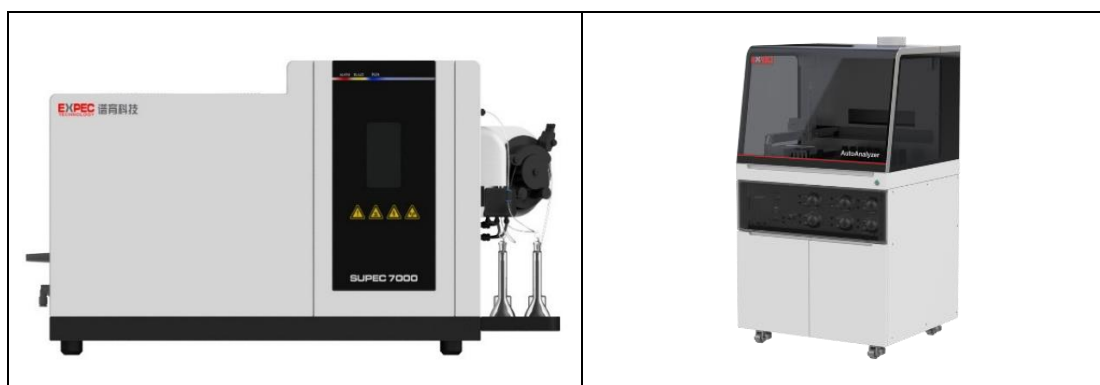


图 1 电感耦合等离子体质谱仪及超级微波消解仪

仪器：SUPEC 7000 系列电感耦合等离子体质谱仪（谱育科技有限公司）；谱育 SUPEC 7020 系列 48 位全自动石墨消解仪（谱育科技有限公司）；Milli-Q 超纯水机（Millipore）；Sartorius BSA124S 型万分之一电子天平（赛多利斯科学仪器有限公司）。

试剂：Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Cd、In、Sb、Ba、Ir、Tl、Pb、Bi 单元素标准储备液（国家有色金属及电子材料分析测试中心）；1000 $\mu\text{g/mL}$ ； ^6Li 标准储备溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ ； ^6Li 、Ge、In、Ir 内标溶液：100 $\mu\text{g/L}$ ，由各元素单标配制而成；15 元素混标溶液由各元素单标配制而成；GBW07318 水系沉积物标准物质（地球物理地球化学勘探研究所）；GBW07456 土壤标准物质（地球物理地球化学勘探研究所）；硝酸（优级纯）；盐酸（优级纯）；氢氟酸（优级纯）；高氯酸（优级纯）；液氩（99.999%）。

1.2 试验条件及方法

1.2.1 ICP MS 工作条件

按照仪器操作要求进行调谐，仪器操作条件如表 1 所示。

表 1 ICP MS 的仪器工作条件

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 功率/W	1550	蠕动泵转速/(r/min)	30
冷却气流量/(L/min)	14	扫描模式	跳峰
辅助气流量/(L/min)	1	扫描次数/次	3
雾化气流量/(L/min)	1.18	驻留时间/ms	10
采样深度/mm	5.31	采样锥孔径/mm	1
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2	截取锥孔径/mm	0.75
氦气流量/(mL/min)	1.56		

1.2.2 分析方法

电热板消解法：称取 0.1 g（精确到 0.0001 g）样品置于聚四氟乙烯烧杯中，

用少量水润湿，加入 8 mL 硝酸、3 mL 盐酸、3 mL 氢氟酸置于电热板 160℃，加热 300 min，再加入 4 mL 硝酸、2 mL 盐酸、2 mL 高氯酸，180℃，加热 70 min，最后升温至 210℃，赶酸至湿盐状，结束后冷却转移定容至 50 mL，手动导入 ICP-MS 分析。

全自动消解法：称取 0.1 g(精确到 0.0001 g)样品置于聚四氟乙烯消解管中，然后进入软件主界面，启动已编辑好的程序，全自动完成加酸、加盖、消解、开盖、赶酸、定容、摇匀、仪器分析、样品质控等一系列繁琐且重复性的工作。

2 结果与讨论

2.1 消解性能对比

以消解 48 个样品为例，两种消解方法对比如表 2 所示，可以看出电热板消解方法耗酸量大，耗时较长，消解过程需要人为控制，不仅会耗费大量的人力物力，且实验过程中大量的人为操作会造成实验结果的偏差，面对大批量样品需要做大量重复而繁琐的工作；而全自动方法全程无需人为参与，耗酸量少，耗时短，效率高，且一批次可处理 48 个样品，全面的解放了实验室的人力，其高效的消解效率和高通量的样品处理使得该系统在面对难消解及大批量样品时显得尤为突出。

表 2 两种消解方法比较

名称	电热板法	全自动法
用酸量 (mL)	硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸 12+5+3+2	硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸 7+2+2+2
加酸方式	手动	自动
耗时	7~8 h	4~5 h
转移	手动	自动
定容	手动	自动
样品分析	手动	自动

2.2 曲线范围、相关系数与检出限

对流程空白连续测定 11 次，取 3 倍的标准偏差，即为该测试方法的检出限。结果如表 4 所示，15 种元素的标准曲线线性良好，线性相关系数均在 3 个 9 以上，电热板处理方法的检出限普遍高于全自动石墨方法的检出限。

表 3 方法测定的质量数、检出限和线性范围

元素	质量数	内标	线性范围/ $\mu\text{g L}^{-1}$	线性相关系数	石墨检出限 $/\mu\text{g L}^{-1}$	电热板检出限 $/\mu\text{g L}^{-1}$
----	-----	----	----------------------------	--------	--------------------------------	---------------------------------

Be	9	⁶ Li	0.5~10	1.0000	0.02	0.03
V	51	Ge	40~800	0.9998	0.09	0.15
Cr	52	Ge	40~800	0.9999	0.08	0.17
Mn	55	Ge	100~2000	1.0000	0.05	0.05
Co	59	Ge	5~100	1.0000	0.04	0.05
Ni	60	Ge	20~400	0.9999	0.10	0.23
Cu	65	Ge	20~400	1.0000	0.03	0.07
Zn	68	Ge	40~800	0.9995	0.26	0.35
As	75	Ge	5~100	0.9997	0.15	0.21
Cd	111	In	0.1~2	0.9996	0.02	0.06
Sb	121	In	0.5~10	0.9998	0.09	0.15
Ba	137	In	100~2000	1.0000	0.04	0.07
Tl	205	Ir	0.1~2	0.9999	0.01	0.01
Pb	208	Ir	20~400	1.0000	0.02	0.03
Bi	209	Ir	0.5~10	0.9998	0.03	0.02

2.3 方法的准确度与精密度比较

结果如表 4 所示，全自动重金属分析系统的测定值与标准值更接近，其相对误差控制在 $\pm 3.26\%$ 以内，相对标准偏差在 $0.53\% \sim 3.44\%$ 之间，电热板方法的相对误差却高达 $\pm 25\%$ ，相对标准偏差在 $1.44\% \sim 9.32\%$ 。这是由于电热板方法对土壤晶格破坏能力有限，不同重金属元素溶出程度不一，且消解过程中，人为加酸、转移、定容等操作都可能使样品受到污染，而全自动重金属分析系统采用最新的石墨消解，其包裹式设计对样品消解更为彻底，消解分析过程无人值守，解放实验室人力，杜绝了样品的污染，保证了结果的准确性。

表 4 本法及电热板法测定土壤标准物质 GBW07456 (GSS-27) 的准确度和精密度比对

元素名称	标准值/ $(\mu\text{g g}^{-1})$	全自动			电热板		
		测定均值 $/\mu\text{g g}^{-1}$	相对误差/ %	RSD%	测定均值 $/\mu\text{g g}^{-1}$	相对误差/ %	RSD%
Be	2.3 \pm 0.1	2.24	-2.54	2.51	2.18	-5.07	3.76
V	120 \pm 6	121	1.11	1.7	124	3.33	4.11
Cr	92 \pm 4	92	0	2.6	91.6	-0.47	2.86
Mn	956 \pm 37	969	1.36	1.03	930	-2.7	1.63
Co	19.0 \pm 0.6	19.1	0.7	2.23	18.2	-4.3	4.7
Ni	43 \pm 2	42.9	-0.35	3.28	41.7	-3.06	4.76
Cu	54 \pm 2	53.6	-0.83	2.88	53	-1.79	4.34
Zn	127 \pm 4	125	-1.84	1.88	124	-2.1	3.73
As	13.3 \pm 1.1	13.5	1.13	1.92	14.4	7.89	3.78
Cd	0.59 \pm 0.04	0.597	1.13	1.36	0.55	-6.75	6.38
Sb	1.21 \pm 0.04	1.22	1.1	1.77	1.29	6.61	5.07
Ba	496 \pm 15	498	0.3	2	466	-6.15	2.99

Tl	0.67±0.07	0.692	3.26	3.44	0.587	-12.39	5.42
Pb	41±2	40.8	-0.61	2.06	42.3	3.13	3.93
Bi	0.79±0.02	0.797	0.82	2.72	0.748	-5.36	6.2

3 结论

本方法基于石墨消解建立了全自动重金属分析系统测定土壤中 15 种重金属元素,通过和电热板对比实验可见,全自动重金属分析系统效率高、受热面积广、准确度高、精密度好,尤其适用大批量样品的分析。全程由系统自动完成,操作简便、省时省力、避免人为和环境干扰,是土壤中重金属分析的理想方法,该系统实现了从前处理到分析的全过程自动化,对于未来无人值守智能实验室发展有着较大借鉴意义。

参考文献

张黎,李鹰,卢水淼,等. 基于 ICP-MS 开发的全自动重金属分析系统测定土壤/沉积物中的 15 种重金属[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55, 273-276

超级微波-全自动重金属分析系统测定土壤中 18 种金属元素

前言

目前主流的土壤前处理方法包括电热板消解、石墨消解和微波消解等。电热板法和石墨法的耗时长、耗酸量大，消解过程会产生大量酸雾，不仅会造成样品的挥发或污染，也会对操作人员的身体造成伤害。微波消解法是一种利用微波快速加热消解样品的方法，耗时较电热板法和石墨法短，耗酸量也更少，而由于是高压密闭体系，样品不易被污染。但传统微波消解系统的最高温度一般不超过 200℃，所用酸量相对较多，而且无法主动加压，降温速度慢。近年来新开发的超级微波消解技术比传统微波消解仪具有更高的消解温度和耐压性，消解更加彻底，使用方法简单、效率高、成本低，用酸量更少。

本方案使用的全自动重金属分析系统，是在超级微波化学工作站的基础上，与电感耦合等离子体质谱仪联用，可以完成全自动加酸、加标、定容和上机测试等工作，把复杂的样品手工消解工作简化为一键的自动消解，把分析人员从大量的重复性工作中解放出来，并且减少了人为操作带来的试验误差，是未来实验室的发展方向。

关键词

超级微波消解；全自动重金属分析系统；电感耦合等离子体质谱法；土壤

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

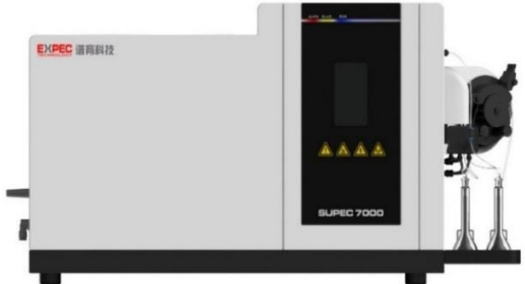

ICP-MS 仪器	全自动超级微波仪器
型号：SUPEC 7000 型 ICP-MS	型号：EXPEC 790F 超级微波消解仪
配置：标准石英进样系统	配置：6 位 TFM 消解管
	

图 1 电感耦合等离子体质谱仪及超级微波消解仪

SUPEC 7000 型电感耦合等离子体质谱仪, 杭州谱育科技发展有限公司;
EXPEC 790F 型全自动超级微波化学工作站, 杭州谱育科技发展有限公司;
Milli-Q 型超纯水处理系统, 美国 Millipore 公司; BSA124S 型万分之一天平, 德国 Sartorius 公司。

单元素标准储备溶液: 1000 mg L^{-1} 的 Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Ag、Cd、Sb、Tl、Pb、Bi、U, 国家有色金属及电子材料分析测试中心;

调谐液: $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li、Co、In、U、Ba、Ce 的混合溶液;

内标液: $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ^6Li 、 ^{72}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 混合溶液;

土壤成分分析标准物质: GBW07402 (GSS-2)、GBW07427 (GSS-13)、GBW07456 (GSS-27), 中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所; 高纯氩气、高纯氮气, 99.999%, 吴江梅塞尔工业气体有限公司; 硝酸(67~70%), ppb 级, 德国 CNW 科技公司; 氢氟酸(40%), 优级纯, 永华化学股份有限公司; 盐酸(36~38%), 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 试验用水为超纯水, 由 Milli-Q 纯水系统提供, $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 全自动超级微波化学工作站工作程序

加酸: 1 mL 超纯水, 1.5 mL 硝酸, 0.5 mL 盐酸和 0.5 mL 氢氟酸; 加盖; 预加压 6 Mpa; 为避免高温阶段由于温度变化过快, 使 TFM 消解管产生形变的风险, 设置阶段升温程序: 5 min 升温至 150°C , 5 min 升温至 200°C , 5 min 升温至 240°C , 5 min 升温至 260°C , 保持 30 min; 冷却泄压; 开盖; 定容至 50 mL; 气吹混匀; 自动进入 ICP-MS 分析。

1.2.2 ICP-MS 条件

选择碰撞模式; 射频功率 1600 W; 雾化气流量 1.11 L min^{-1} , 辅助气流量 1.00 L min^{-1} , 冷却气流量 14.40 L min^{-1} , 碰撞气 He 流量 1.35 mL min^{-1} ; 镍合金采样锥和截取锥; 采样深度 5.64 mm; 蠕动泵转速 30 r min^{-1} ; 雾化室温度 2°C ; 通道数为 3; 样品测定次数为 3 次。

1.3 试验方法

将样品在 80℃烘箱中烘 2 h 后取出。称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）土壤样品于 TFM 消解管中，然后将消解管装入样品管架中，放入已加好载液（150 mL 超纯水+5 mL 硝酸）的内衬筒中，转移至全自动超级微波化学工作站。进入软件主界面，按设定好的超级微波消解分析程序运行，全自动完成微波消解、仪器分析和定制报表的流程。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

18 种元素的混合标准溶液由各元素的标准储备溶液用 2% 的硝酸溶液稀释配制而成。在 ICP-MS 上测定，以各元素的质量浓度为横坐标，测量信号强度为纵坐标绘制标准曲线，结果见表，在各元素的线性范围内，相关系数均在 0.9999 以上。对全过程空白样品连续测定 11 次，计算测定值的标准偏差，以 3 倍的该标准偏差作为本试验方法的检出限，结果见表 1。

表 1 线性参数及检出限

元素	线性范围 $\rho/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数	检出限 $\rho/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Li	0~100	$y=0.00157x-0.1187$	0.9999	0.08
Be	0~25	$y=2447x-0.009568$	1.0000	0.02
V	0~200	$y=323.3x-0.03364$	1.0000	0.08
Cr	0~200	$y=253.1x-0.4567$	0.9999	0.09
Mn	0~1000	$y=341.9x-0.4566$	0.9999	0.05
Co	0~200	$y=142.1x-0.01784$	1.0000	0.02
Ni	0~200	$y=532x-0.1494$	1.0000	0.03
Cu	0~200	$y=377.7x-0.0689$	0.9999	0.06
Zn	0~200	$y=1193x-6.168$	0.9999	0.30
As	0~200	$y=1911x-0.05258$	1.0000	0.12
Mo	0~50	$y=244.7x-0.0408$	1.0000	0.02
Ag	0~5	$y=68.66x-0.00481$	1.0000	0.006
Cd	0~5	$y=213.1x+0.006393$	0.9999	0.01
Sb	0~25	$y=263x+0.01108$	1.0000	0.02
Tl	0~5	$y=23.65x-0.01686$	0.9999	0.005
Pb	0~50	$y=32.29x+0.1148$	1.0000	0.02
Bi	0~5	$y=22.83x-0.004129$	1.0000	0.001
U	0~25	$y=19.34x-0.000669$	0.9999	0.001

2.2 方法的准确度和精密度

按试验方法对 GSS-2、GSS-13 和 GSS-27 土壤成分分析标准物质进行测定，平行测定 6 次，将 6 次测定结果的平均值与认定值对比，并计算测定结果的相对

标准偏差 (RSD), 结果如表 2 所示。各元素的测定值均在认定值的不确定度范围内, 且各元素的 RSD 均小于 5%, 说明本试验方法测定土壤中的 18 种金属元素的准确度和精密度都较好。

表 2 GSS-2、GSS-13 和 GSS-27 土壤成分分析标准物质的测定结果的准确度和精密度

元素	GSS-2 认定	GSS-2 测定	RSD/ %	GSS-13 认定	GSS-13 测定	RSD/ %	GSS-27 认定	GSS-27 测定	RSD/ %
	值 $\omega/(\text{mg kg}^{-1})$	值 $\omega/(\text{mg kg}^{-1})$		值 $\omega/(\text{mg kg}^{-1})$	值 $\omega/(\text{mg kg}^{-1})$		值 $\omega/(\text{mg kg}^{-1})$	值 $\omega/(\text{mg kg}^{-1})$	
Li	22±1	21.2	3.52	31.5±1.5	32.4	2.04	41±2	42.2	3.85
Be	1.8±0.2	1.91	2.48	1.90±0.05	1.94	2.89	2.3±0.1	2.36	4.05
V	62±4	63.2	1.70	74±2	73.3	2.47	120±6	118	2.04
Cr	47±4	48.8	5.03	65±2	66.5	4.31	92±4	92.3	4.93
Mn	510±16	502	1.43	580±12	575	1.33	956±37	939	1.82
Co	8.7±0.9	8.81	4.28	11.3±0.5	11.2	2.66	19.0±0.6	18.7	2.51
Ni	19.4±1.3	19.0	4.41	28.5±1.2	28.1	4.20	43±2	43.4	4.62
Cu	16.3±0.9	16.1	3.45	21.6±0.8	21.2	3.75	54±2	52.8	4.43
Zn	42±3	41.2	4.22	65±3	63.2	4.32	127±4	124.3	2.54
As	13.7±1.2	12.9	2.86	10.6±0.8	11.1	2.51	13.3±1.1	13.9	3.03
Mo	0.98±0.11	1.01	5.03	0.48±0.03	0.502	4.39	0.84±0.11	0.924	5.31
Ag	0.054±0.007	0.0546	4.91	0.067±0.006	0.0682	5.21	0.14±0.01	0.142	4.43
Cd	0.071±0.014	0.0735	3.55	0.13±0.01	0.131	3.32	0.59±0.04	0.590	4.61
Sb	1.3±0.2	1.30	2.01	1.05±0.07	1.12	2.09	1.21±0.04	1.24	3.02
Tl	0.62±0.20	0.603	3.51	0.52±0.05	0.515	3.12	0.67±0.07	0.642	3.78
Pb	20±3	19.3	1.73	21.6±1.2	20.7	3.09	41±2	40.3	2.24
Bi	0.38±0.04	0.392	1.36	0.29±0.02	0.288	2.42	0.79±0.02	0.787	2.06
U	1.4±0.3	1.42	3.20	2.19±0.12	2.20	3.12	2.9±0.1	3.01	3.29

3 结论

本工作采用超级微波消解-全自动重金属分析系统建立了测定土壤中 18 种金属元素含量的方法, 优化了超级微波的消解条件, 通过对土壤成分分析标准物质的测定验证了方法的准确性和精密度。本方法操作简便, 全程自动化操作, 既解放了人力, 也减少了偶然误差, 大幅减少了前处理的用酸量和时间, 能用于大批量的土壤金属元素的测定, 为实验室自动化元素分析的发展提供借鉴。

参考文献

张维权, 卢水淼, 夏晓峰, 等. 超级微波消解-全自动重金属分析系统测定土壤中的 18 种金属元素[J]. 理化检验(化学分册).

氢化物发生系统联用 ICP-MS 测定土壤中的 As 和 Hg

前言

土壤重金属污染中常用的光谱检测方法有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体光谱法、X 荧光光谱等。但是，原子吸收光谱法和原子荧光光谱法不适合多元素同时测定。ICP-OES 的检测限高，无法实现低含量元素的准确分析。XRF 分析受土壤样品水分的影响，检测精度和重复性难以满足要求。随着检测技术的发展，电感耦合等离子体-质谱法逐渐成为重金属元素含量检测的主要技术手段。因其具有快速、准确、高灵敏度、低检测限、动态范围宽、多元素同时分析等特点而被广泛应用。然而，由于土壤中 As、Hg 等痕量元素的上机测试浓度基本都是 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别甚至更低。在氢化物发生模式下，As 和 Hg 元素在酸性条件下与硼氢化钠生成氢化物气体，然后通过氩气被引入到 ICP-MS 中进行分析，该方法使 As、Hg 元素与土壤基体完全分离，从而消除土壤高盐基体效应和多原子离子干扰，同时氢化物发生法具有富集作用，大大提升了 ICP-MS 检测能力。

关键词

氢化物发生系统，ICP-MS 法，土壤，As 和 Hg

1 实验部分

1.1 主要仪器

SUPEC 7000 型电感耦合等离子体质谱仪（杭州谱育科技发展有限公司），含 SUPEC 701 在线氢化物系统、Milli-Q 超纯水处理系统（美国 Milipore）。

1.2 主要试剂

As 和 Hg 单标标准溶液(1000mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 高纯氩 99.999% (吴江梅塞尔); 硼氢化钠 (杭州高晶精细化工); 氢氧化钾 (江苏强盛化工); 硫脲 (江苏强盛化工) 盐酸 (上海安谱); 以上试剂无特别说明外, 均为优级纯。

还原剂配制: 称取 0.5 g 氢氧化钾溶于 300 mL 超纯水中, 然后称取 12.5 g 的 NaBH_4 溶于氢氧化钾溶液中, 超纯水定容至 500 mL, 得到 2.5% NaBH_4 溶液和 0.1%

氯化钾，备用。

50% 盐酸配制：准确称取125 mL的浓盐酸至于250 mL容量瓶，超纯水定容至刻度，备用。

预还原剂配制：准确称取10.0 g的硫脲，10.0 g的抗坏血酸，溶于80 mL超纯水中，超纯水定容至100 mL，得到10%硫脲+10%抗坏血酸溶液，备用。

1.3 仪器工作条件

点燃等离子体预热15 min后，采用10 µg/L调谐液（Li、Co、In、U）调谐仪器至最佳状态，仪器参数详见表1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
等离子体功率	1600 W	碰撞气	1.75 mL/min
冷却气	15.0 L/min	氢化物载气	0.6 L/min
辅助气	1.0 L/min	驻留时间	50 ms
雾化气	1.23 L/min	提取透镜	-147 V
蠕动泵转速	20 r/min	采样深度	3.95 mm
稀释气	0 L/min	通道数	3

1.4 标准曲线的配制

在线氢化物分析，采用As和Hg单标溶液配制混合储备液，再以5%盐酸和1%硫脲+1%抗坏血酸溶液为溶剂稀释至表2浓度。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(µg/L)
1	As, Hg	0.0/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0/25.0/50.0

1.5 样品前处理

在线氢化物分析：土壤样品经过微波消解后，使用5%盐酸和1%硫脲+1%抗坏血酸溶液定容至50 mL，混匀，静置30 min，待测。

1.6 样品测试

土壤样品消解液通过氢化物反应气由氢化物载气（氙气）引入炬管中心通道，进入ICP-MS进行分析，该模式为氢化物发生分析模式，分析土壤中As和Hg元素含量。

2 结果与讨论

2.1 方法学评价

2.1.1 标准曲线建立

按照表2标准曲线浓度梯度配制标准曲线，以浓度为横坐标，元素响应值为纵坐标，建立标准曲线，结果见表3。实验表明，元素的相关系数均大于0.999，线性良好。

表 3 线性方程及相关系数

元素	内标元素	浓度范围	线性回归方程	相关系数
⁷⁵ As	Ge	0~20	CPS=0.04405*C+0.001313	0.9999
²⁰² Hg	Re	0~20	Y=0.005627*C+4.023E-5	0.9999

2.1.2 检出限及定量限

检出限及定量限：在最佳仪器条件和实验条件下，样品空白溶液连续测定11次，计算标准偏差，以3倍标准偏差为该元素的方法检出限，10倍标准偏差为该元素的定量限，结果表明，各元素的定量限均小于《HJ803-2016土壤环境标准》一类标准限值。

表 4 方法检出限及定量限

元素	方法检出限(mg kg ⁻¹)	定量限mg kg ⁻¹)	《HJ803-2016土壤标准限值 (mg kg ⁻¹)
⁷⁵ As	0.210	0.84	0.6
²⁰² Hg	-	-	0.05

备注：- 表示无标准限制

2.1.3 准确度和精密度

以土壤样品为基质，进行高低2个浓度水平的加标回收实验，计算方法的回收率，同时进行6次平行样品的精密度测试，各元素加标回收率均在在95.9% ~ 105.5%，精密度均低于5.6%，结果见表5。

表 5 加标回收和精密度

元素	加标浓度 (μg·L ⁻¹)	回收率 (%)	精密度 (N=6, %)	元素	加标浓度 (μg·L ⁻¹)	回收率 (%)	精密度 (N=6, %)
As	10	95.9	3.8	Hg	0.2	105.5	5.6

为进一步验证氢化物发生系统测试土壤As, Hg的准确性，采用标准土壤样品GSS-27进行方法准确度验证，结果见表6，分析结果显示，各元素测定值均在标准值不确定度范围内，符合质量控制要求。

表 6 GSS-27 土壤准确度实验 单位：mg/kg

元素	标准物质	测定值	元素	标准物质	测定值
As	13.3±1.1	13.89	Hg	0.116±0.012	0.12

3 结论

通过在线氢化物发生分析模式，可以实现As, Hg元素的准确测试分析。实验结果表明：各元素线性相关系数（ R^2 ）均为 0.999以上，加标回收率均在 95.9%~105.5%，精密度均低于5.6%，方法准确度经标准土壤样品验证，测定值均在认定值不确定范围内；该方法操作便捷，分析快速，具有良好的检测精密度及准确度，可实现土壤中As, Hg痕量元素的测试需求。

LC-ICP-MS 测定土壤中无机砷形态含量

前言

进入工业化以来，由于人们大量地使用污灌、农药以及采矿、冶炼、电镀、化工等工业生产“三废”的大量排放，使得我国土壤砷（As）污染问题日益严重。土壤中的砷主要以无机砷形态存在，包括亚砷酸盐（As(III)）和砷酸盐（As(V)）。无机砷毒性大，其中 $As(III) > As(V)$ 。土壤中的砷污染会间接导致水质、农作物等中砷的污染，进而危害人类健康。因此单一检测总砷的含量已不能满足人们对土壤中砷污染的正确评价，对砷不同形态化合物含量的测定显得越来越重要。本实验采用 LC-ICP-MS 联用技术，对土壤中无机砷形态含量进行测定。

关键词

LC-ICP-MS，土壤，无机砷

1 实验部分

1.1 仪器及设备

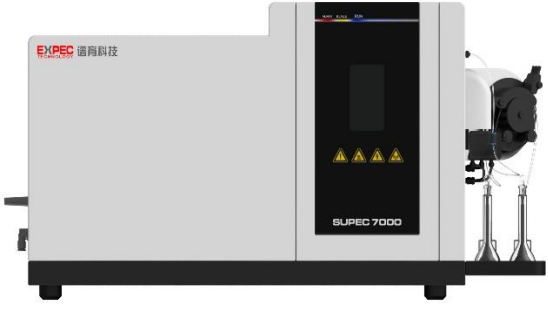

型号：SUPEC 7000 型 ICP-MS	型号：ULC 510
配置：有机加氧进样系统	配置：标准配置
	

图 1 电感耦合等离子体质谱仪及液相色谱仪

表 1 仪器及设备信息

名称	型号/规格	制造商
电感耦合等离子体质谱仪	SUPEC 7000	谱育科技
液相色谱仪	ULC 510	谱育科技
阴离子交换高效液相色谱柱	PRP-X100 (250 mm×4.1 mm, 10um)	Hamilton
超纯水机	/	淼康
pH 计	/	/

分析天平	万分位	Sartorius
移液枪	100 μ l、1mL、5mL	/
恒温干燥箱	/	/
超声波清洗仪	/	KUDOS
高速离心机	TGL-16M	湘仪

1.2 试剂与标准溶液

表 2 试剂信息

名称	CAS 号	浓度	级别	来源
磷酸	7697-37-2	85%	AR	国药
氨水	1336-21-6	25%~28%	分析纯	国药
磷酸二氢铵	7722-76-1	$\geq 99.0\%$	色谱级	阿拉丁
抗坏血酸	7664-38-2	99.99%	色谱级	阿拉丁
一级水	7732-18-5	/	Milli-Q	超纯水仪

表 3 标准品信息

名称	浓度	有效期至	生产商
三价砷溶液标准物质	1000 μ g/mL	2022.04	北方伟业计量
五价砷溶液标准物质	1000 μ g/mL	2022.03	北方伟业计量

1.3 仪器工作条件

1.3.1 色谱条件

表 4 液相色谱工作条件

项目	参数
色谱柱	Hamilton PRP-X100 阴离子交换色谱柱
流动相	A: 25mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 氨水调 pH=8.0 B: 一级水
流速	1mL/min
进样量	50 μ L
洗脱方式	等度洗脱

1.3.2 质谱条件

表 5 ICP-MS 工作条件

项目	参数
RF 功率	1600W
雾化气流速	1.110L/min
辅助气流速	1L/min
冷却气流速	15L/min
采样深度	1.27 mm
模式	碰撞模式
质量数	^{75}As

1.4 溶液配制

1.4.1 流动相配制

准确称取 1.4379 g(精确至 0.1 mg)磷酸二氢铵于 500 mL 烧杯中,加 300 mL 一级水溶解,用氨水调节 pH 至 8.0,移入 500 mL 容量瓶中,加一级水定容至刻度,摇匀。倒入 1L 的色谱瓶中,封口放入超声波清洗仪中超声 3 min,以去除溶液中的气泡,备用。

1.4.2 标准曲线溶液配制

使用一级水配制 As(III)和 As(V)的混合中间储备液,10.0 mg/L。使用混合中间储备液配制浓度梯度为 0.000 $\mu\text{g/L}$ 、1.000 $\mu\text{g/L}$ 、5.000 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准曲线溶液。

1.4.3 提取液配制

1 mol/L 磷酸溶液:移取 17 mL 浓磷酸于 250 mL 容量瓶中,加一级水定容至刻度,摇匀备用。

0.8 mol/L 抗坏血酸溶液:准确称量 35.224 g 抗坏血酸,加一级水溶解后倒入 250 mL 容量瓶中,用一级水定容至刻度,摇匀备用。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品提取

准确称取 0.1 g 大米样品(准确至 0.1 mg)于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 1mol/L 磷酸溶液,10mL 0.8mol/L 抗坏血酸溶液,涡旋振荡 4 h。振荡结束后,8000r/min 离心 15min,取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤后上机测定,制备三组平行样品溶液,命名为土壤-1、土壤-2、土壤-3。按同一方法制备样品空白溶液。

1.5.2 样品加标溶液制备

准确称取 0.1g 大米样品(准确至 0.1mg)于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 1 mol/L 磷酸溶液,10 mL 0.8mol/L 抗坏血酸溶液,0.06 mL 10mg/L 混合中间储备液,涡旋振荡 4 h。振荡结束后,8000 r/min 离心 15 min,取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤后上机测定,制备三组样品加标溶液,命名为土壤加标-1、土壤加标-2、土壤加标-3,加标浓度为 30.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.5.3 标准曲线制作

用调谐液调整 ICP-MS 各项指标达到测定要求,使用初始流动相冲洗柱子 10 倍柱体积。连接 LC 和 ICP-MS,吸取标准曲线溶液,注入 LC-ICP-MS,得到色

谱图，以保留时间定性。以标准曲线溶液中目标化合物的浓度为横坐标，色谱峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

1.5.4 样品溶液的测定

依次吸取样品空白溶液、样品溶液、样品加标溶液，注入 LC-ICP-MS，得到色谱图，以保留时间定性。根据标准曲线得到各溶液中六种砷形态的含量。

1.5.5 结果计算

样品中各砷形态浓度 X ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按下式计算：

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m}$$

式中： X ——样品中各砷形态浓度，单位 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

C ——样品溶液中各砷形态浓度，单位 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

C_0 ——样品空白溶液中各砷形态浓度，单位 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——加入的提取液体积，单位 mL ；

m ——样品质量，单位 g 。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离

图 2 给出了 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 标点的色谱分离图谱，基线分离， $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的保留时间分别为 2.33 min 和 6.18 min 。

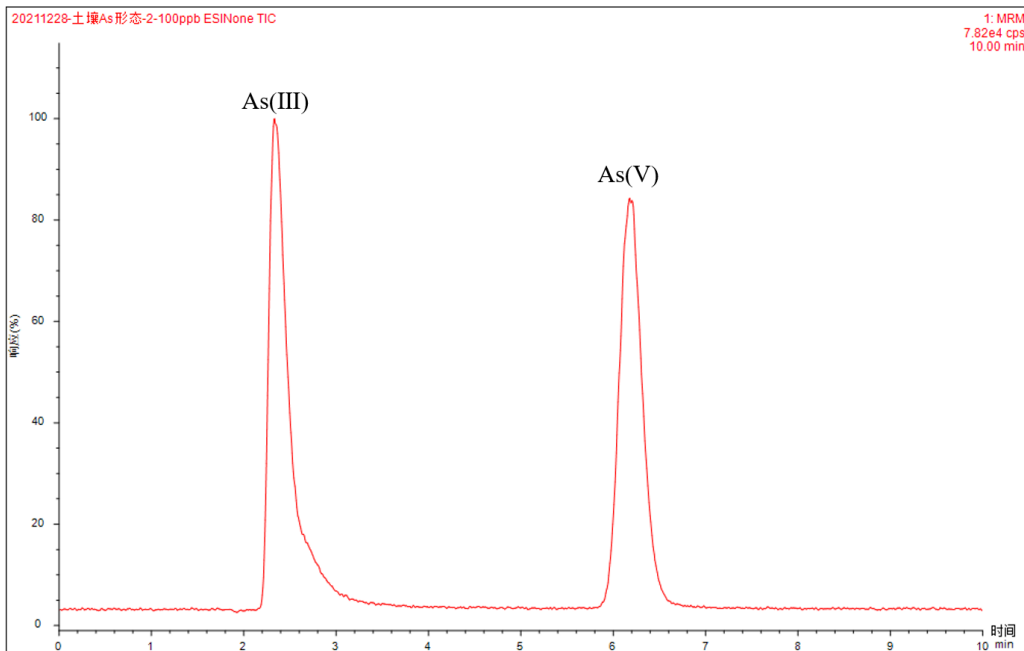


图 2 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 标点的色谱分离图谱

2.2 线性

按照 1.5.3 建立标准曲线，As(III)和 As(V)的标准曲线如下图 3 所示，由图 3 可知 As(III)和 As(V)的线性相关系数均大于 0.999，线性良好。As(III)和 As(V)的标准曲线色谱图如图 4 所示。

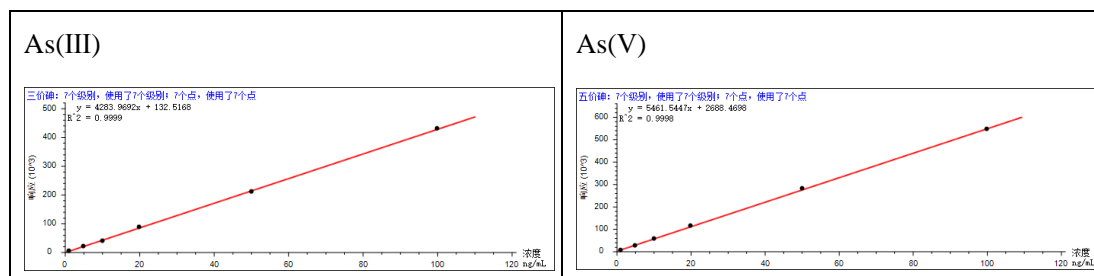


图 3 As(III)和 As(V)标准曲线图

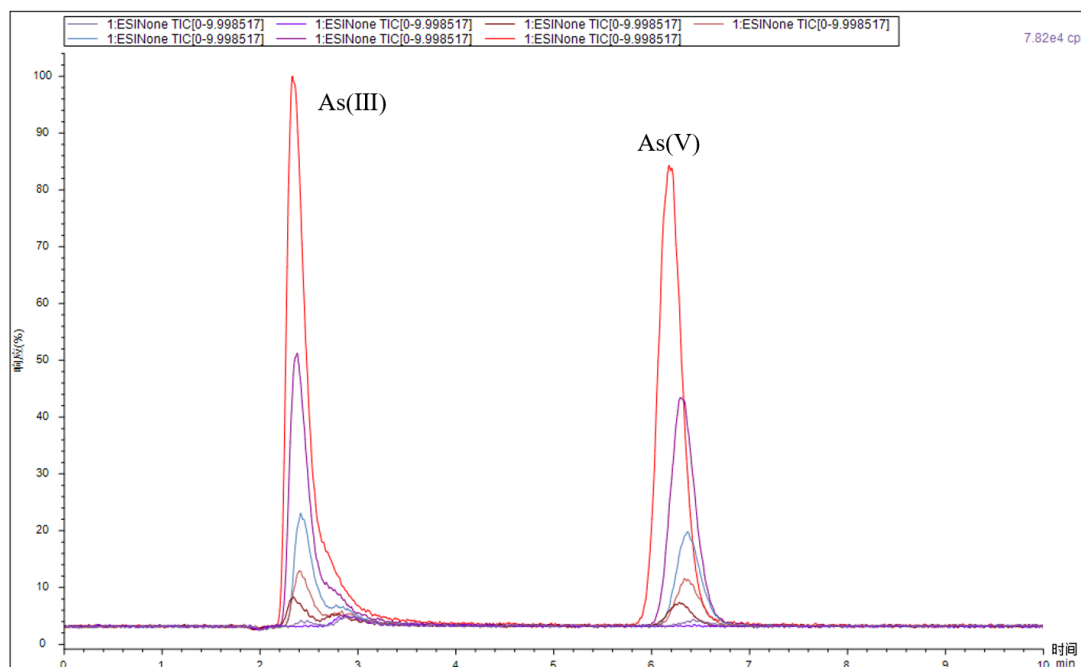


图 4 As(III)和 As(V)标准曲线色谱图

2.3 检出限

连续测定 7 次样品空白，按 3SD 计算方法检出限，10SD 计算方法定量限，得到 As(III)和 As(V)检出限及定量限，结果见表 6。

表 6 六种砷形态检出限及定量限（单位：mg/kg）

元素形态	As(III)	As(V)
空白-1	0.47	-3.78
空白-2	0.48	-4.47
空白-3	0.18	-3.22
空白-4	0.37	-3.75

元素形态	As(III)	As(V)
空白-5	0.74	-4.00
空白-6	0.66	-4.31
空白-7	0.20	-4.10
方法检出限	129	250
方法定量限	430	833

2.4 重复性

测定 3 份样品溶液，样品数据及重复性数据见表 7，RSD 均小于 5%。

表 7 样品数据及重复性 (单位: mg/kg)

样品名	As(III)	As(V)
土壤-1	/	6.67
土壤-2	/	6.49
土壤-3	/	6.51
平均值	/	6.56
RSD	/	1.5%

2.5 准确度

测定样品加标溶液，各砷形态回收率见表 8，As(III)回收率在 75%~78%之间，As(V)回收率在 118%~127%之间，无机砷 (iAs) 回收率在 104%~110%之间，且 RSD 均小于 3%。

表 8 准确度数据

样品名	加标量	As(III)	As(V)	iAs
JB-1		75%	123%	106%
JB-2	30 μ g/L	75%	118%	104%
JB-3		78%	127%	110%
RSD		2.4%	2.1%	2.9%

$$*iAs=As(III)+As(V)$$

由于使用磷酸做为提取液，会导致 As(III)转化为 As(V)，加入抗坏血酸可以有效防止这种转化，使 As(III)的回收率维持在 76%左右。

2.6 提取率

该方法使用的样品为 GSS-13 标土，As 的标准值为 10.6 \pm 0.8mg/kg，可知上述方法对土壤中无机砷的提取率为 62%。

3 结论

由上述数据可知，该方法可以对土壤中的 As(III)和 As(V)进行分离，As(III)

和 As(V)的方法检出限分别为 129 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、250 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 重复性 RSD 小于 5%, As(III) 加标回收率在 75%~78%之间, As(V)加标回收率在 118%~127%之间, 准确度 RSD 均小于 3%, 无机砷 (iAs) 的提取率为 62%。说明上述方法可以有效的提取土壤中的无机砷, 并能够快速准确的测定其含量。

参考标准

《中国药典 2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》

王水浸提-ICP-OES 法测定土壤中 6 种金属元素

前言

重金属离子是一类严重污染环境的污染物，国家对环境中重金属离子的含量作了严格的限量规定。而测定重金属离子的仪器有很多，光谱检测技术作为土壤中金属元素含量检测最常用的手段，可以准确地对土壤样品进行元素含量检测分析，已被认定为一系列国家标准的检测方法。ICP-OES 法以其检出限低、线性范围宽、干扰少、多元素同时测定、成本低等优点广泛应用于环境、制药、食品安全等领域。其能实现在相对较高浓度下同时进行多元素分析的可能。

本研究采用王水浸提法可有效提取土壤中重金属，相比较于全消解更加快速方便。本方案采用王水浸提法对土壤标准物质 RMU-082 进行重金属提取，使用 EXPEC 6000D 型 ICP-OES 对其进行 6 种金属元素含量检测。

关键词

王水浸提，ICP-OES，土壤，金属元素

1 实验部分

1.1 仪器及设备

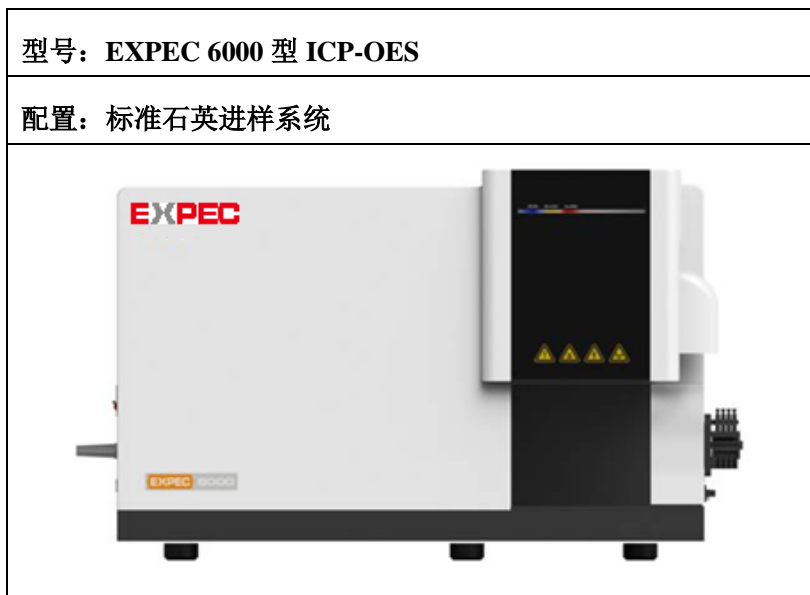


图 1 电感耦合等离子体光谱仪

表 1 ICP-OES 仪器工作参数

仪器参数	设定值
------	-----

等离子体功率	1150 W
雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
冷却气流量	12 L/min
分析泵速	30 rpm

1.2 试剂及标准品

试剂: 优级纯硝酸, 优级纯盐酸; 备注: 可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水: 18.25MΩ·cm 去离子水;

标准溶液: V, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb 单元素标准溶液, 1000 μg/mL, 国家有色金属研究院。

2 样品处理与标准曲线配制

2.1 样品处理

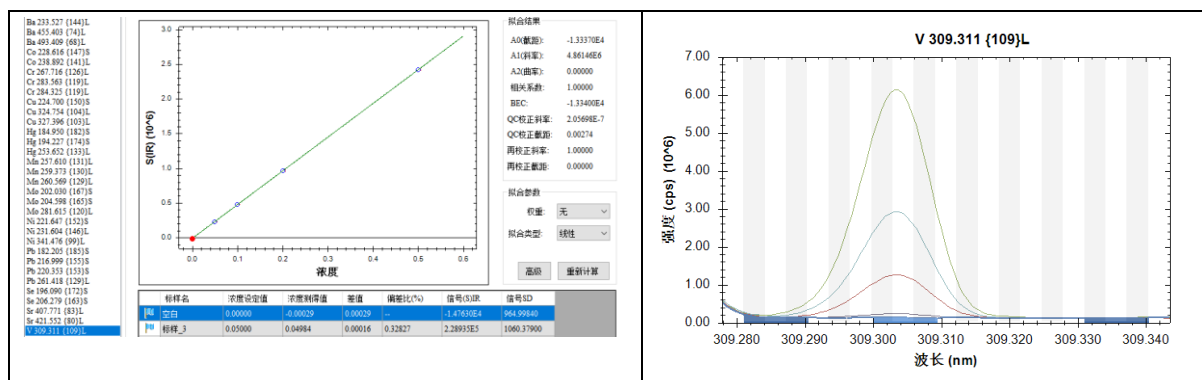
样品消解: 准确称取标准土壤样品 0.1 g (精确至 0.0001 g) 于聚四氟乙烯消解杯, 缓慢加入 2 mL 硝酸, 6 mL 盐酸, 摇动使其混匀, 在电热板中微沸回流两小时。消解结束后定容至 100 mL, 取上清液或过滤后待上机测试。

2.2 标准曲线

标准曲线溶液由 2% 硝酸溶液稀释 V, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb 单元素标准储备溶液配制而成, 浓度梯度见表 2。在仪器最佳条件下测定标准曲线, 以各元素的质量浓度为横坐标, 元素响应值为纵坐标建立标准曲线, 各元素的相关系数均在 0.999 以上。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb	0.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0



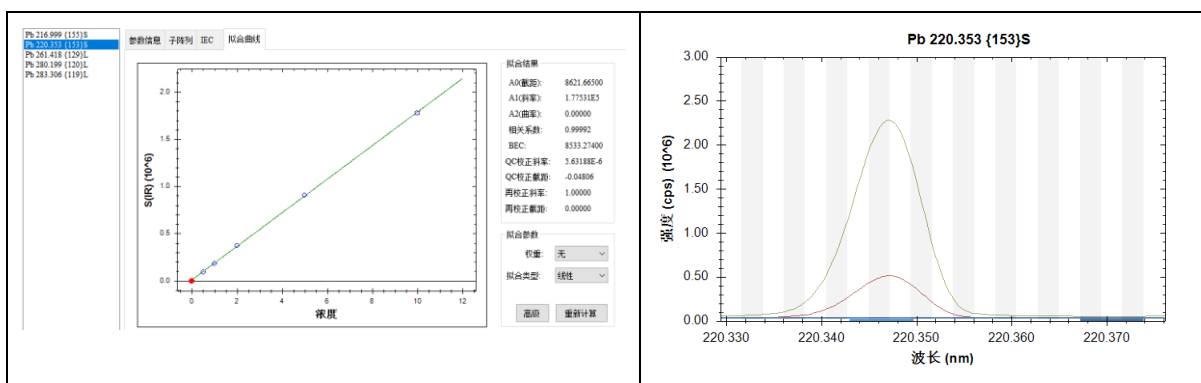


图 2 标准曲线及光谱图

3 测试结果

表 3 土壤 RMU-082 元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称		V	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
RMU-082	认定值	51.5±4.8	685±61	12.9±1.1	11.9±1.1	55.8±5.5	31.5±2.9
	平行样 1	52.27	700.67	12.36	11.61	55.97	31.66
	平行样 2	53.20	705.36	12.31	11.62	56.53	32.40
	平行样 3	51.05	689.00	11.50	10.90	52.26	31.04
	均值	52.18	698.34	12.05	11.38	54.92	31.70
	RSD%	2.07	1.21	4.00	3.63	4.22	2.14

表 4 仪器精密度 单位: µg/L

样品名称		V	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
100 µg/L 标准溶液	第 1 次	100.56	100.92	100.18	101.81	99.84	100.74
	第 2 次	100.57	100.54	100.89	100.24	99.60	100.19
	第 3 次	100.11	99.97	100.68	99.12	99.28	101.44
	第 4 次	100.01	99.69	102.26	99.57	99.39	100.79
	第 5 次	100.32	99.39	101.30	99.84	99.19	100.26
	第 6 次	100.76	101.36	100.01	98.79	99.14	99.03
	第 7 次	100.27	101.55	100.80	99.06	99.86	101.32
	均值	100.37	100.49	100.87	99.78	99.47	100.54
	RSD	0.27	0.83	0.74	1.03	0.30	0.81

表 5 方法检出限和测定下限 单位: mg/kg

样品名称		V	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
RMU-082	检出限	0.34	0.16	0.38	0.59	0.27	4.29
	测定下限	1.36	0.64	1.52	2.36	1.08	17.16

4 结论

本方法使用标准石英进样系统，能够对土壤样品消解液进行常规分析，可完成不同浓度梯度元素的一次性稳定测试。通过对土壤标准物质 RMU-082 分析测

试, 结果表明, 土壤样品中 V、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 元素含量的测试结果基都在认定值不确定度范围以内, 仪器精密度均低于 1.03%, 表明仪器测定结果稳定、可靠。平行样之间的测试精密度在 4.22% 以下, 表明前处理的一致性和统一性。该方法的实施应用可为土壤中高浓度元素的检测分析提供便利。

电热板全消解-ICP-OES 法测定土壤中 9 种金属元素

前言

随着社会工业脚步的快速发展，土壤环境污染问题日趋严重。土壤作为人类赖以生存的根基，正在遭受着或多或少的破坏，其中土壤污染与人们的生活息息相关。污染大致可分为无机和有机污染物两大类，无机污染物主要包括酸、碱、重金属等，其中土壤中的重金属通过“土壤→植物→人体”或“土壤→水→人体”间接被人体吸收，从而危害人体健康。因此，建立一套快速、准确、稳定、高效的土壤重金属测试方法对于判别土壤、农产品安全性至关重要。

本文采用电热板加热的消解方法，用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸混合酸进行消解，使用 EXPEC 6000D 型 ICP-OES 对 GSS-29 土壤进行 9 种金属元素含量检测。

关键词

电热板，ICP-OES，土壤，金属元素

1 实验部分

1.1 仪器及设备

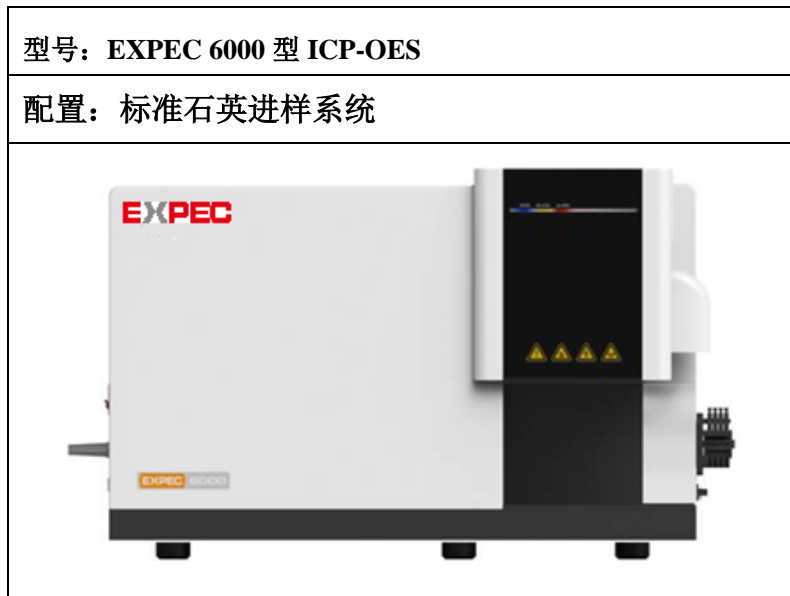


图 1 电感耦合等离子体光谱仪

表 1 ICP-OES 仪器工作参数

仪器参数	设定值
等离子体功率	1150 W

雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
冷却气流量	12 L/min
分析泵速	30 rpm

1.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；优级纯盐酸，优级纯氢氟酸，优级纯高氯酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba 单元素标准溶液，单元素标准溶液，1000 μg / mL，国家有色金属研究院。

2 样品处理与标准曲线配制

2.1 样品处理

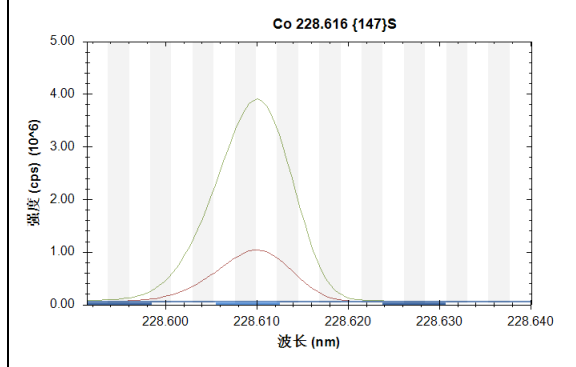
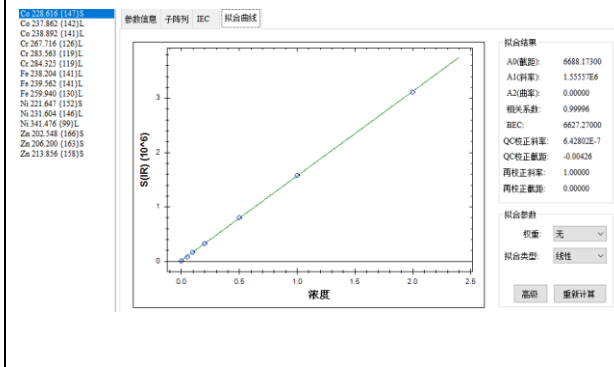
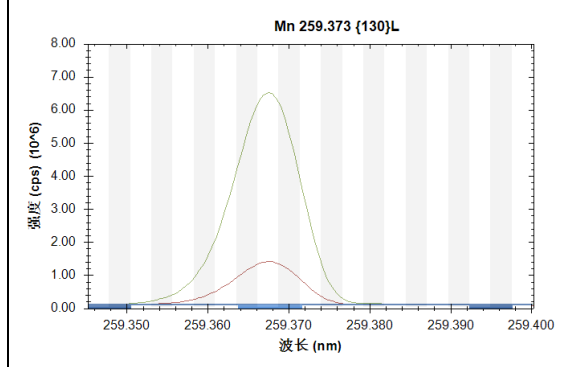
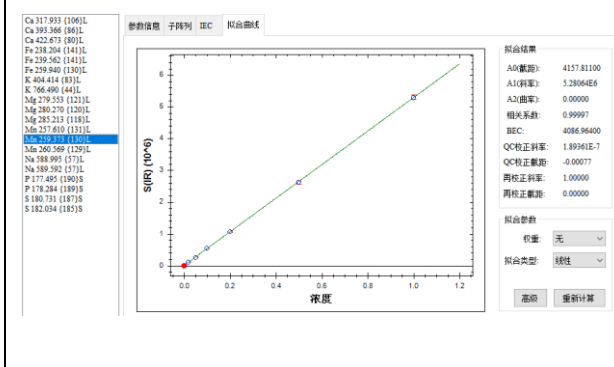
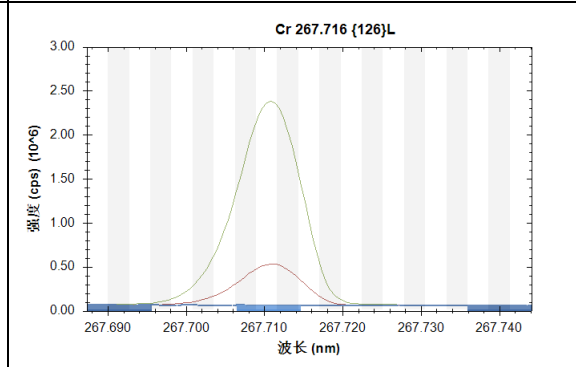
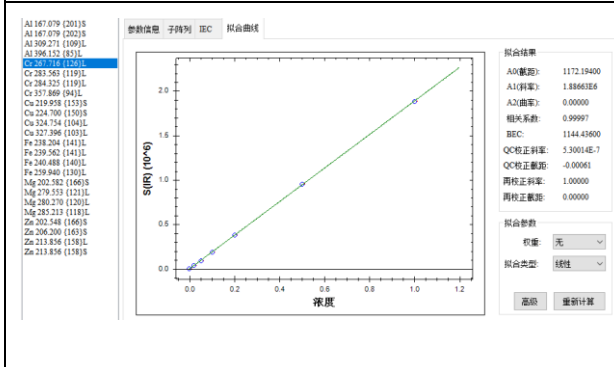
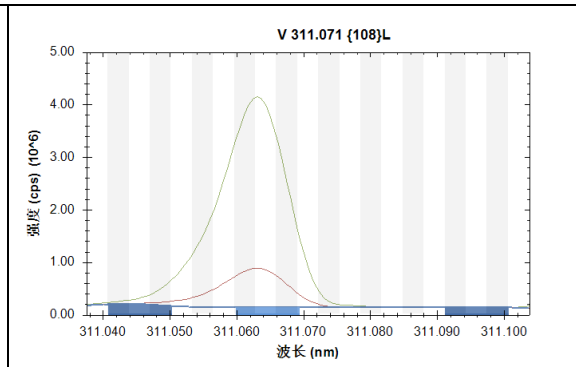
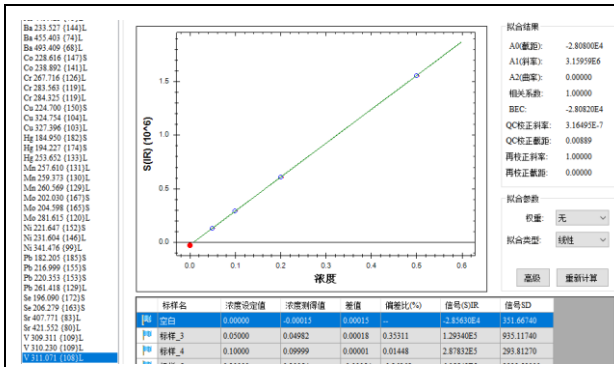
样品消解：准确称取标准土壤样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 8 mL 硝酸，3 mL 氢氟酸和 3 mL 盐酸轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 180 °C 加热待其消解完全，加入 2 mL 高氯酸并调节电热板至 150 °C，消解一段时间后，赶酸至近干或湿盐状，用 2 mL 硝酸溶解，超纯水定容至 100 mL。

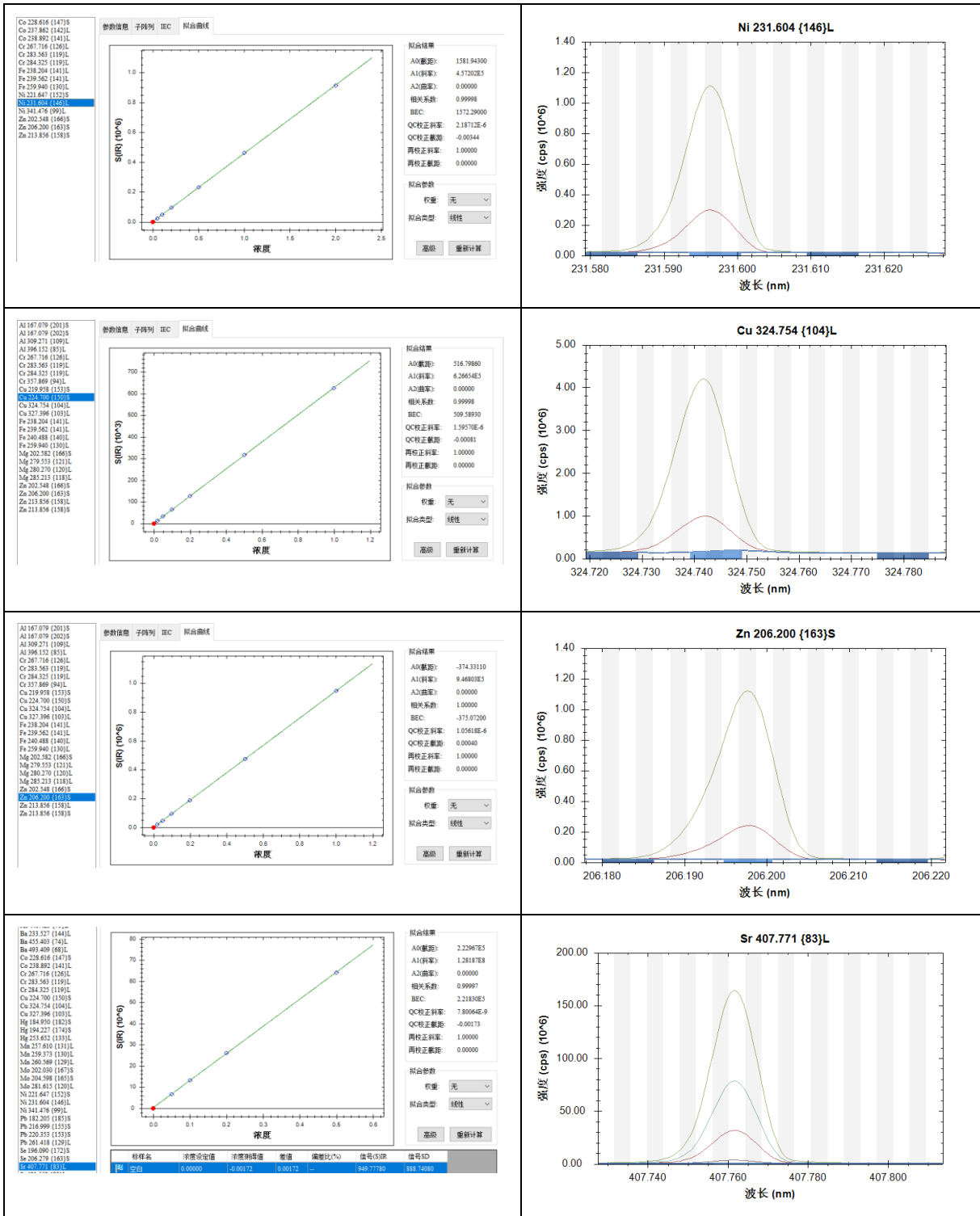
2.2 标准曲线

标准曲线溶液由 2% 硝酸溶液稀释 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba 单元素标准储备溶液配制而成，浓度梯度见表 2。在仪器最佳条件下测定标准曲线，以各元素的质量浓度为横坐标，元素响应值为纵坐标建立标准曲线，各元素的相关系数均在 0.999 以上。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba	0.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0





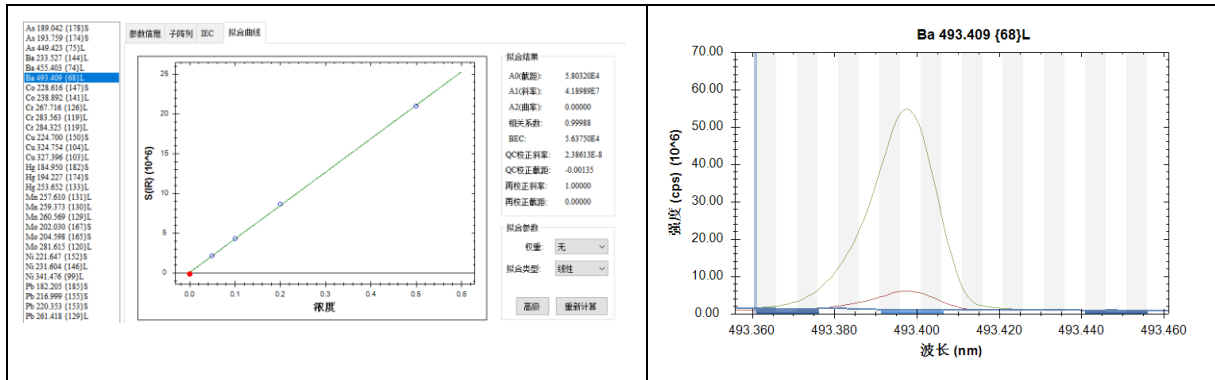


图 2 标准曲线及光谱图

3 测试结果

表 3 土壤 GSS-29 中元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称	V	Cr	Mn	Co	Ni	
GSS-29	认定值	105±3	80±5	760±16	16±0.6	38±2
	平行样 1	104.10	77.46	759.45	16.55	38.15
	平行样 2	107.28	81.55	766.04	16.24	38.43
	平行样 3	106.22	82.44	769.97	15.96	37.19
	均值	105.87	80.48	765.15	16.25	37.92
	RSD%	1.53	3.30	0.69	1.82	1.71
	元素	Cu	Zn	Sr	Ba	-
	认定值	35±2	96±4	132±5	506±10	-
	平行样 1	35.70	96.70	130.52	491.66	-
	平行样 2	36.01	99.15	135.68	499.40	-
	平行样 3	35.83	97.28	129.42	497.43	-
	均值	35.85	97.71	131.87	496.16	-
	RSD%	0.43	1.31	2.53	0.81	-

表 4 仪器精密度 单位: µg/L

样品名称	V	Cr	Mn	Co	Ni	
100 µg/L 标准溶液	第 1 次	102.73	98.92	99.94	100.19	100.35
	第 2 次	100.57	101.18	99.88	100.07	99.38
	第 3 次	100.11	99.66	100.00	100.25	99.67
	第 4 次	101.39	100.85	99.25	100.26	100.74
	第 5 次	101.38	99.03	100.09	100.61	100.18
	第 6 次	100.76	99.47	99.22	99.69	99.86
	第 7 次	99.69	99.21	99.30	99.59	99.57
	均值	100.95	99.76	99.67	100.09	99.96
	RSD%	0.99	0.90	0.39	0.35	0.48
	元素	Cu	Zn	Sr	Ba	-
	第 1 次	100.30	99.33	100.30	99.15	-

	第 2 次	100.29	99.12	101.50	100.64	-
	第 3 次	100.45	99.10	101.76	101.09	-
	第 4 次	99.87	99.18	99.26	100.26	-
	第 5 次	100.49	99.54	100.49	100.61	-
	第 6 次	100.13	99.59	101.23	99.69	-
	第 7 次	100.50	99.83	99.82	99.59	-
	均值	100.29	99.38	100.62	100.15	
	RSD%	0.23	0.28	0.91	0.69	-

表 5 方法检出限和检测下限 单位: mg/kg

样品名称		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba
GSS-29	检出限	0.34	0.28	0.09	0.24	0.38	0.8	0.49	0.67	0.24
	检测下限	1.36	1.12	0.36	0.96	1.52	3.2	1.96	2.68	0.96

4 结论

本方法使用标准石英进样系统,能够对土壤样品消解液进行常规分析。通过对土壤标注物质 GSS-29 测试分析,结果表明,GSS-29 土壤样品中 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba 元素含量的测试结果都在认定值不确定度范围以内。以 100 $\mu\text{g/L}$ 考量仪器精密度,精密度均可达到 0.99% 以下,表明仪器测定结果稳定、可靠。平行样之间的测试精密度在 3.30% 以下,表明前处理的统一性和一致性。该方法的建立和实施有利于土壤普查工作的顺利开展和进行。

超级微波全消解-ICP-OES 法测定土壤中 9 种元素含量

前言

目前,土壤的前处理常用的有电热板消解法,操作耗时长,试剂用量大,敞开式加热,使用的浓酸对人体有害,多数测定结果出现偏低的现象,且该前处理方法效率低。采用超级微波消解法对土壤进行前处理,与传统的电热板加热法相比,快速、安全、受基体干扰少。电感耦合等离子体光谱法具有较高的灵敏度、精度高、干扰少等特点,能够满足土壤中高低含量元素的测定需求。

本应采用超级微波消解法对土壤样品进行前处理,运用 ICP-OES 对样品中重金属进行快速分析。该方法结合超级微波消解和 ICP-OES 的优点,整个分析过程明显缩短,大大提高了土壤中重金属的检测效率,同时也符合现代分析技术快速、高效、环保的要求。

关键词

超级微波, ICP-OES, 土壤, 金属元素

1 实验部分

1.1 仪器及设备

ICP-OES 仪器	超级微波仪器
型号: EXPEC 6000D 型 ICP-OES	型号: EXPEC 790S 超级微波消解仪
配置: 标准石英进样系统	配置: 8 位 TFM 消解管
	

图 1 电感耦合等离子光谱仪及超级微波消解仪

表 1 ICP-OES 仪器工作参数

仪器参数	设定值
等离子体功率	1150 W

雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
冷却气流量	12 L/min
分析泵速	30 rpm

1.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；优级纯盐酸，优级纯氢氟酸，优级纯高氯酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2 样品处理与标准曲线配制

2.1 样品处理

样品消解：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于微波消解罐中，加入 6 mL 硝酸和 2 mL 盐酸，使样品和酸混合均匀后在超级微波中消解。结束后，加入 2 mL 氢氟酸，在赶酸仪上加热飞硅，一段时间后加入 1 mL 高氯酸，继续加热至白烟冒尽，内容物呈不流动状态。取下稍冷，加入 1 mL 硝酸后定容至 50 mL，取上清液待上机测试。**超级微波消解程序如下：**

序号	升温时间/min	目标温度/°C	保温时间/min
1	8	室温---150	3
2	8	150---240	30

预加压：4.0 MPa

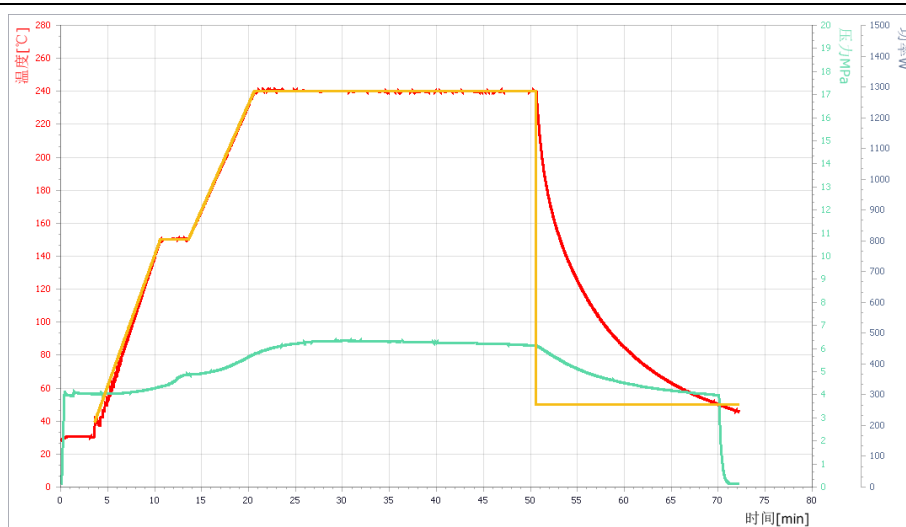


图 2 超级微波消解升温曲线图

注：红色为实际温度曲线，橙色为预设温度曲线，绿色为实际压力曲线，灰色为实际功

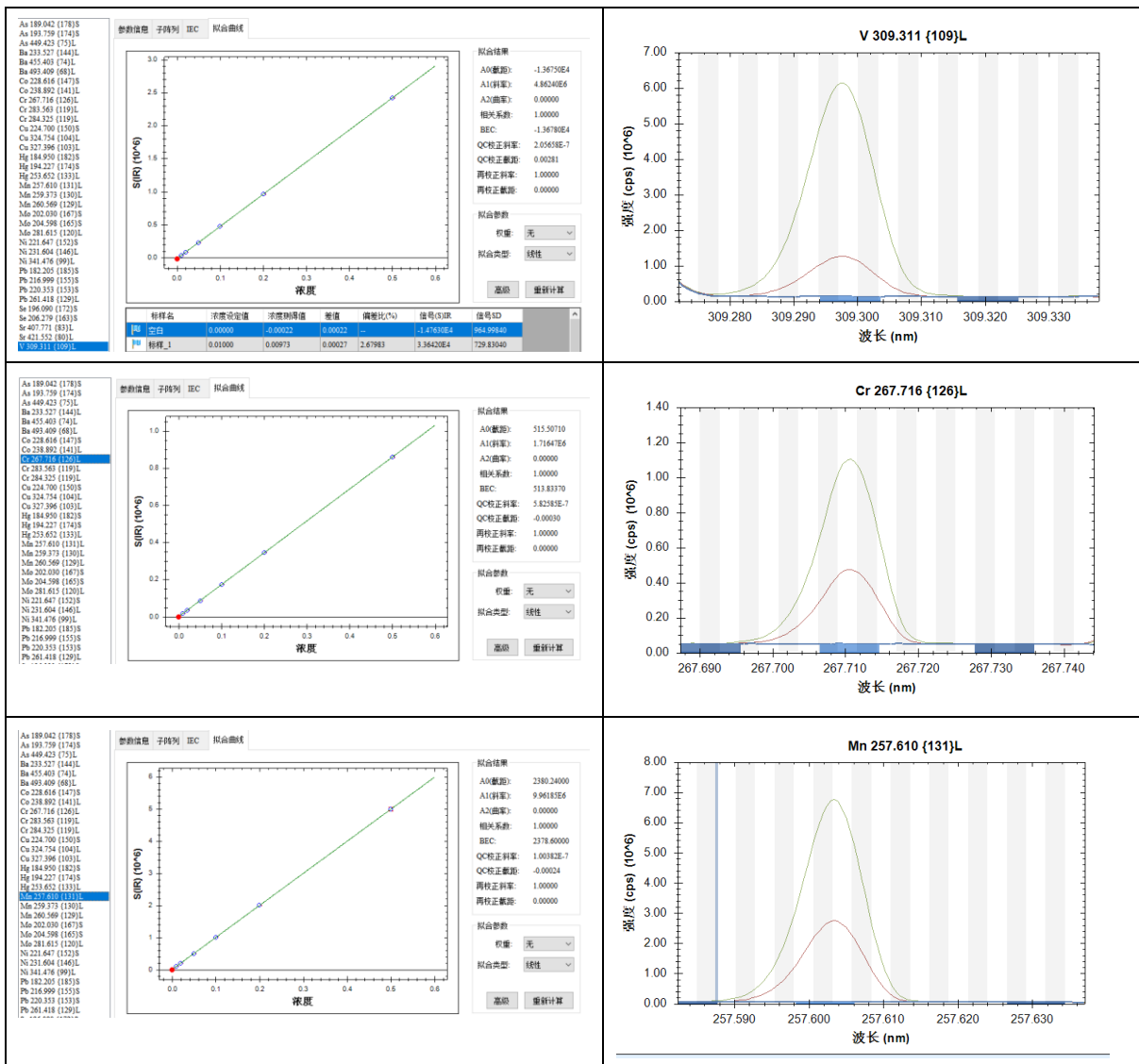
率曲线。

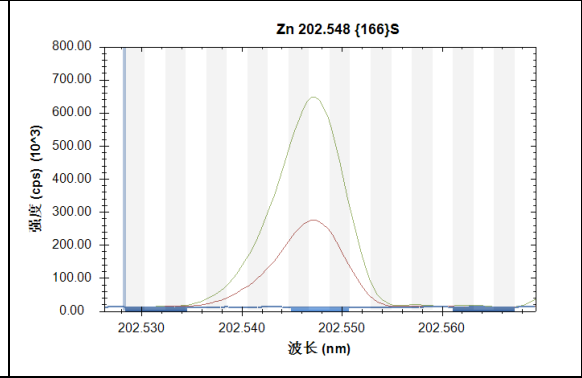
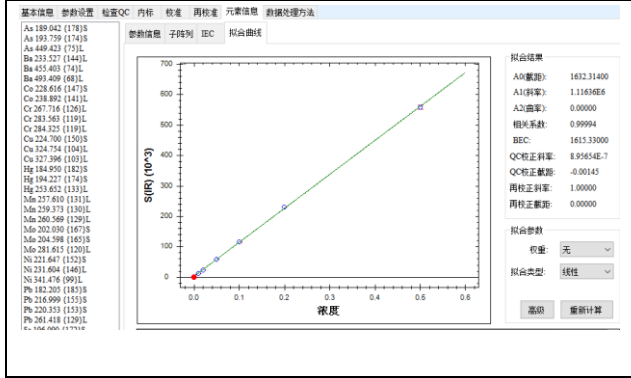
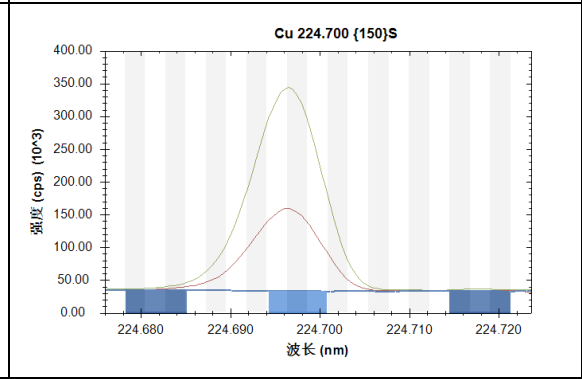
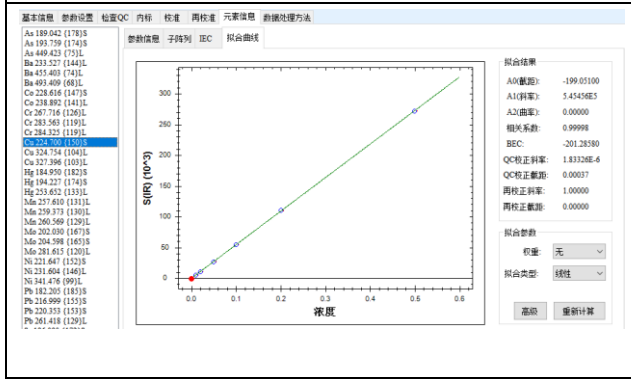
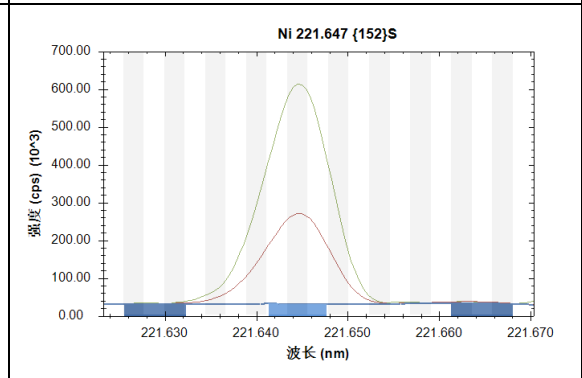
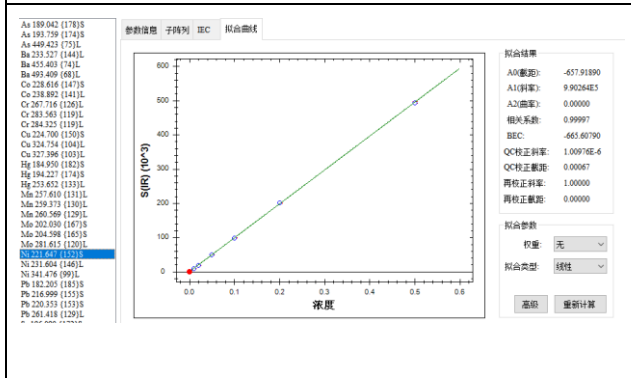
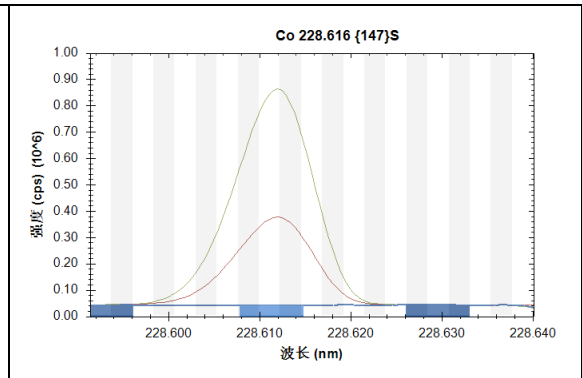
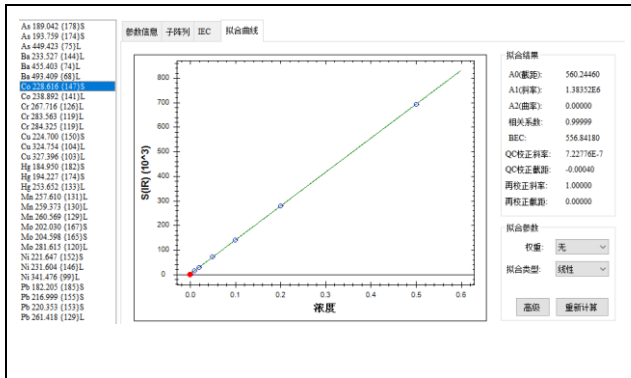
2.2 标准曲线

标准曲线溶液由 2% 硝酸溶液稀释 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba 单元素标准储备溶液配制而成, 浓度梯度见表 2。在仪器最佳条件下测定标准曲线, 以各元素的质量浓度为横坐标, 元素响应值为纵坐标建立标准曲线, 各元素的相关系数均在 0.999 以上。

表 2 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba	0.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0





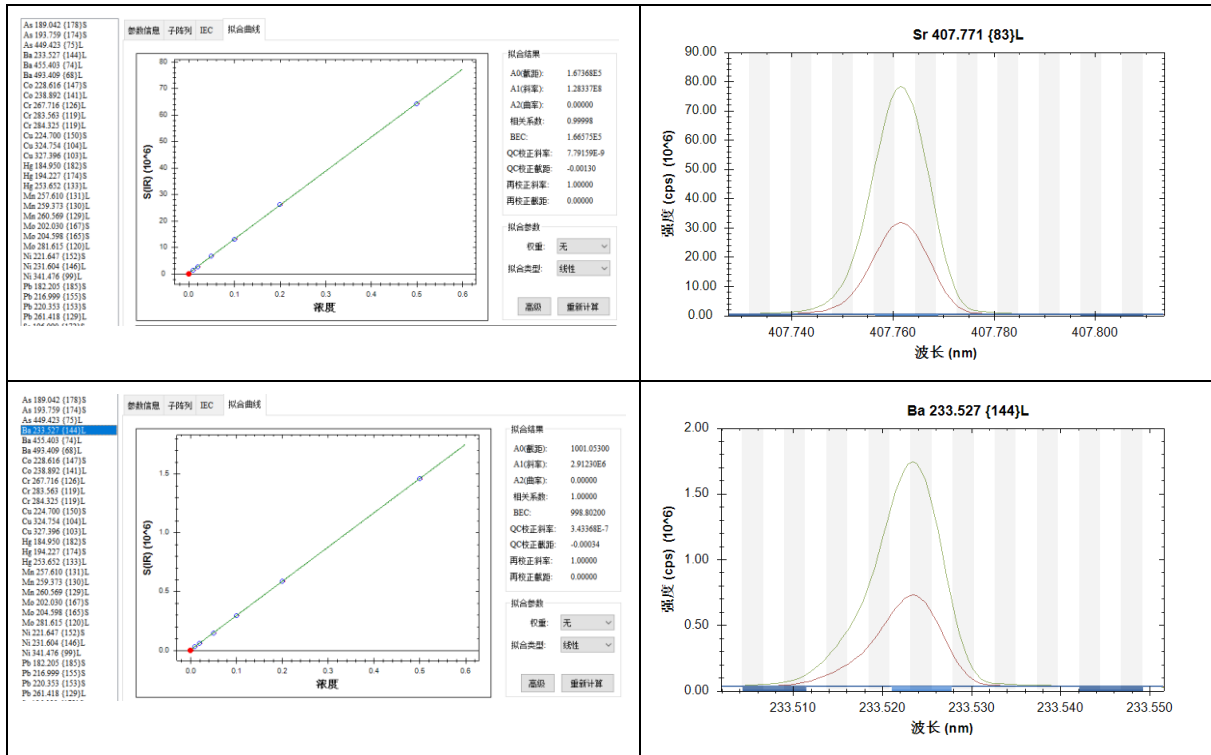


图 3 标准曲线及光谱图

3 测试结果

表 3 标准土壤 GSS-29 元素含量测试结果 单位: mg/kg

样品名称	V	Cr	Mn	Co	Ni	
GSS-29	认定值	105±3	80±5	760±16	16±0.6	38±2
	平行样 1	103.47	83.08	767.64	16.61	39.62
	平行样 2	106.89	84.00	753.64	15.68	38.35
	平行样 3	105.32	82.15	778.62	16.46	39.10
	均值	105.23	83.08	766.63	16.25	39.02
	RSD%	1.63	1.11	1.63	3.07	1.64
	元素	Cu	Zn	Sr	Ba	-
	认定值	35±2	96±4	132±5	506±10	-
	平行样 1	35.25	98.61	132.08	502.34	-
	平行样 2	34.17	96.78	129.02	500.54	-
	平行样 3	34.82	98.27	129.34	497.92	-
	均值	34.75	97.89	130.15	500.27	-
	RSD%	1.56	0.99	1.29	0.44	-

表 4 标准土壤 GSS-29 元素测试精密度 单位: mg/kg

样品名称	V	Cr	Mn	Co	Ni	
GSS-29	第 1 次	106.21	82.17	764.33	16.42	39.13
	第 2 次	104.91	81.98	766.85	16.41	38.65
	第 3 次	105.43	83.07	762.31	16.38	39.42

	第 4 次	104.87	83.41	759.51	15.94	39.13
	第 5 次	105.97	82.77	760.16	16.25	39.2
	第 6 次	104.11	83.76	769.34	16.33	38.96
	第 7 次	105.25	82.07	765.15	16.3	38.85
	均值	105.25	82.75	763.95	16.29	39.05
	RSD%	0.68	0.85	0.47	1.02	0.64
	元素	Cu	Zn	Sr	Ba	-
	第 1 次	35.17	98.44	132.07	502.19	-
	第 2 次	35.29	97.65	130.59	504.31	-
	第 3 次	35.44	99.34	131.22	504.33	-
	第 4 次	35.48	98.65	131.86	502.03	-
	第 5 次	35.28	99.56	130.66	509.34	-
	第 6 次	35.37	98.28	132.5	502.37	-
	第 7 次	35.25	97.31	131.67	500.44	-
	均值	35.33	98.46	131.51	503.57	
	RSD%	0.31	0.83	0.55	0.57	-

表 5 方法检出限和测定下限 单位: mg/kg

样品名称		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba
GSS-29	检出限	0.20	0.28	0.01	0.21	0.38	0.31	0.16	0.01	0.01
	检测下限	0.80	1.12	0.04	0.84	1.52	1.24	0.64	0.04	0.04

4 结论

本方法使用标准石英进样系统,能够对土壤样品消解液进行常规分析。通过对土壤标准物质 GSS-29 进行分析测试,结果表明,土壤样品中 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba 元素含量的测试结果基本都在认定值不确定范围以内。每种元素的精密度均可达到 1.02% 以下。平行样之间的测试精密度在 3.07% 以下,表明前处理的统一性和一致性,整个数据测试结果稳定、可靠。

氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法 测定土壤中的砷和汞

关键词

氢化物发生系统，电感耦合等离子体发射光谱法，土壤，砷和汞

前言

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法具有同时快速测定多元素的优势，相比原子吸收、原子荧光方法必须频繁更换仪器条件逐个元素进行测定快捷、方便的多。但是因为稀释倍数大以及土壤基体影响较大，样品消解后直接用 ICP-OES 法测 As 和 Hg 灵敏度略显不足。而氢化物发生 (HVG) 与 ICP-OES 联用测定 As 和 Hg 元素，去除了基体影响，大大提高了 As 和 Hg 的检测灵敏度及检测效率，可达到一次消解、一次进样、快速检测多元素的目的。

由于目前尚未出台 HVG-ICP-OES 测 As 和 Hg 的相关标准。本方法利用配置氢化物发生系统的 EXPEC 6000D 型电感耦合等离子体发射光谱仪，对土壤标准物质 GSS-27、GSS-29 样品中的 As 和 Hg 进行检测，并且通过加标进行质量控制，双重保保证方法的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器

具有稳定的中阶梯光栅二维分光系统、专利的 FSC 实时漂移校正算法、背照式高速 CCD 采集器件、稳定可靠的自激式全固态 RF 电源和稳定的进样系统的 EXPEC 6000D 型电感耦合等离子体发射光谱。

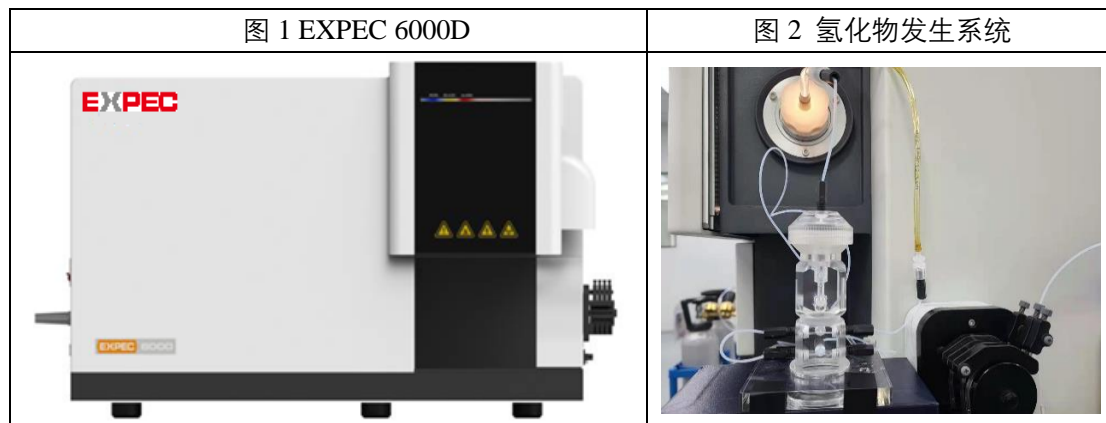


图 1 电感耦合等离子体发射光谱仪及氢化物发生系统

1.2 试剂及标准溶液

硝酸：进口高纯；

超纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，其余指标满足 GB/T 6682 中的一级指标；

高纯氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；

预还原剂：5% 盐酸+1% 硫脲；

还原剂：1% 硼氢化钾+0.5% 氢氧化钾；

标准溶液：As 和 Hg 单元素标准溶液，1000 $\mu\text{g/mL}$ ，国家有色金属研究院。

1.3 样品前处理

样品消解：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于微波消解罐中，加入 6 mL 硝酸和 2 mL 盐酸，使样品和酸混合均匀后在超级微波中消解。结束后，加入 2 mL 氢氟酸，在赶酸仪上加热飞硅，一段时间后加入 1 mL 高氯酸，继续加热至白烟冒尽，内容物呈不流动状态。取下稍冷，以预还原剂定容后待上机分析。超级微波消解程序如下：

序号	升温时间/min	目标温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min
1	8	室温---150	3
2	8	150---180	3
3	8	180---200	30

预加压：4.0 MPa

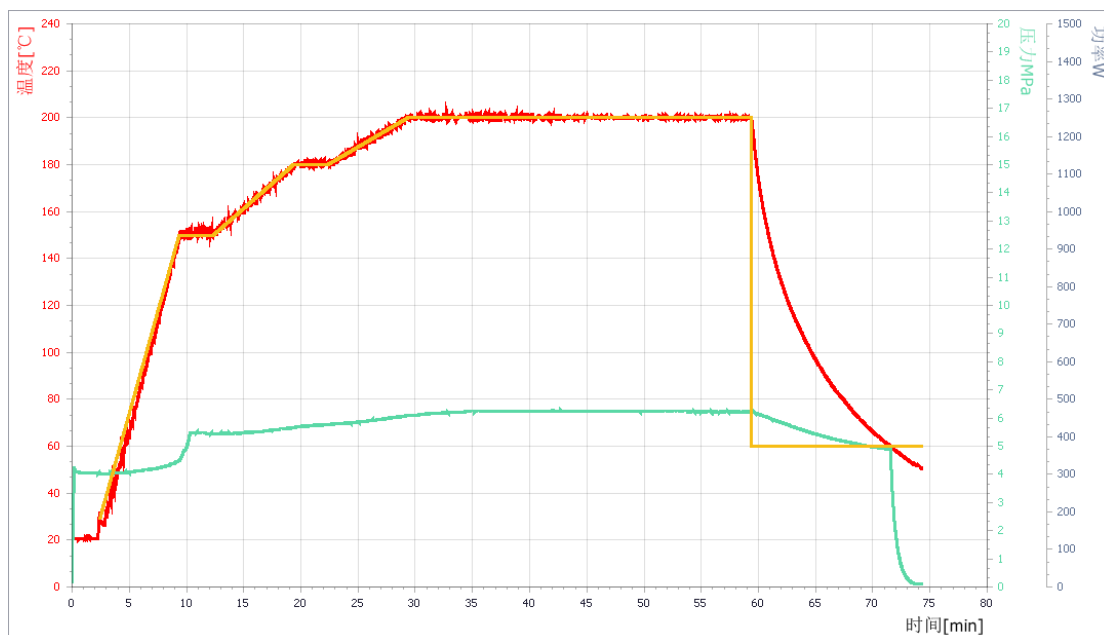


图 2 超级微波消解升温曲线图

注：红色为实际温度曲线，橙色为预设温度曲线，绿色为实际压力曲线，灰色为实际功

率曲线。

1.4 仪器工作条件

表 1 ICP-OES 工作参数

RF 功率	1150 W
雾化气流量	0.3 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
辅助气流量	12 L/min
分析泵速	40 r/min
分析时间	长波 5.0 S, 短波 10 S

2 结果和讨论

2.1 校准曲线及检出限

通过 2% 硝酸进样 10 次计算结果的 SD 值的 3 倍作为方法检出限(MDL), 如表 2 所示。各元素的质量数、校准曲线线性 (以 R^2 表示) 也列于表 2, 典型校准曲线如图 3。

表 2 各元素检出限及校准曲线线性

元素	As1890(178)S	Hg1942(174)S
MDL ($\mu\text{g/mL}$)	0.0028	0.0015
相关系数	0.99996	0.99997

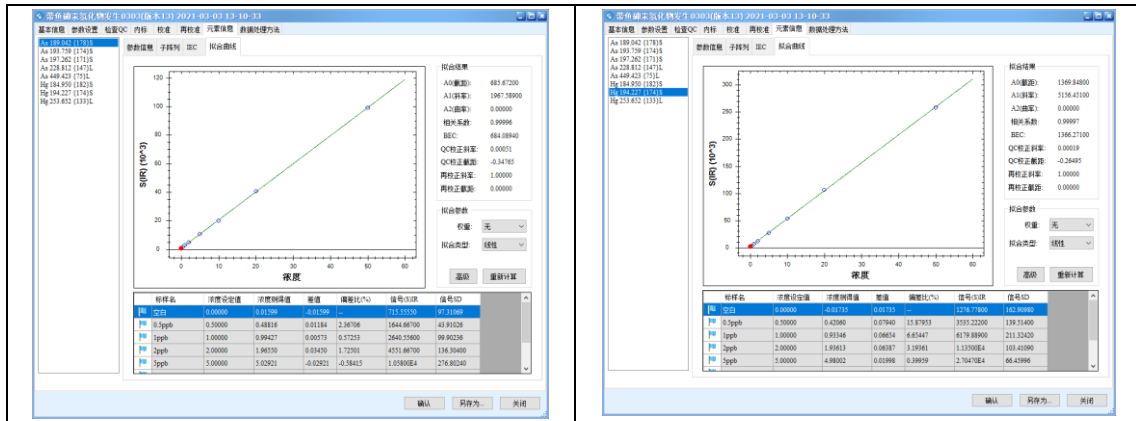


图 3 典型校准曲线图

2.2 样品测定结果与回收率

对土壤标准物质 GSS-27、GSS-29 样品消解液检测, 每个样品做两个重复和加标样, 计算平均值和加标回收率。由表 3 可见, As 和 Hg 的加标回收率均在 91.5% ~ 98.3% 之间。

表 3 土壤标准物质 GSS-27、GSS-29 测定结果($\mu\text{g/mL}$)及加标回收率(%)

样品名称	GSS-27			GSS-29		
	元素	均值	认定值	回收率%	均值	认定值
As1890(178)S	13.9	13.3±1.1	98.3	9.25	9.3±0.8	91.5
Hg1942(174)S	0.121	0.116±0.012	96.4	0.16	0.15±0.02	95.5

注：“-”代表含量较低未检出。

3 结论

上述实验结果表明，微波消解-氢化物发生-电感耦合等离子体光谱法测定土壤中的 As 和 Hg，具有操作简便、准确度好、灵敏度高等优点，对于可生成氢化物的痕量元素可以快速准确定量，为土壤检测助力。