

微波/电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属元素

陶甄彦 王坤* 叶绍佐

(浙江省温州生态环境监测中心, 浙江 温州 325000)

摘 要 为提高土壤检测的重金属得率, 采用了微波消解/电热板组合预处理-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属含量。分析了硝酸(HNO_3)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO_4)和盐酸(HCl)组合消解液及赶酸温度对土壤预处理影响。结果显示, 在硝酸和盐酸混合消解液中, 硝酸占比越高, 铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、镉(Cd)得率更高; 消解液体系中加入氢氟酸可使消解更加彻底, 提高铬与铜的得率。最优预处理消解条件为 6 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸消解液组合进行微波消解, 1 mL 高氯酸于 155 °C 电热板上赶酸。经土壤标准样品 GBW07401(GSS-1)和 GBW07452(GSS-23)实际应用, 预处理条件优化后测定精密度和稳定性均显著提高, 各元素相对标准偏差(RSD)分别为 2.2%~5.3%、3.1%~4.3%。此外使用元素铑(Rh)作为内标物时, 其方法稳定性和准确性高于内标物钪(Sc)和锆(Ge)。可为相关国家土壤重金属测定标准的修制订提供方法学参考。

关键词 微波消解; 电热板消解; 电感耦合等离子体质谱法; 土壤重金属; 方法优化

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)03-0024-07

Determination of Heavy Metals in Soil by ICP-MS Combined with Microwave/Electric Heating Plate Digestion

TAO Zhenyan, WANG Shen*, YE Shaozuo

(Zhejiang Province Wenzhou Ecological Environment Monitoring Center, Wenzhou, Zhejiang 325000, China)

Abstract In order to improve the accuracy of heavy metals in soil, the content of heavy metals in soil was determined by microwave digestion/electrothermal plate combined inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The effects of combined digestion solution and temperature on microwave pretreatment were analyzed. The results show that the higher the proportion of HNO_3 in the digestion acid solution, the higher the yield of Cr, Co, Cu, Cd and other heavy metals. HF can remove the residue and improve the Cr and Cu yield. The optimal pretreatment digestion conditions were microwave digestion with HNO_3 (6 mL)+HF (2 mL), and HClO_4 (1 mL) was removed on 155 °C electrothermal plate. Through the practical application of soil standard samples GBW07401 (GSS-1) and GBW07452 (GSS-23), the test

收稿日期: 2021-08-09 修回日期: 2021-11-20

基金项目: 温州市基础性社会发展科技项目(S2020014)

作者简介: 陶甄彦, 女, 高级工程师, 主要从事环境监测分析与评价研究。E-mail: 28820075@qq.com

* 通信作者: 王坤, 男, 工程师, 主要从事环境监测分析与评价研究。E-mail: 65407357@qq.com

引用格式: 陶甄彦, 王坤, 叶绍佐. 微波/电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 24-30.

TAO Zhenyan, WANG Shen, YE Shaozuo. Determination of Heavy Metals in Soil by ICP-MS Combined with Microwave/Electric Heating Plate Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 24-30.

precision and stability are significantly improved after the optimization of pretreatment conditions, and the RSD of each element is 2.2%—5.3% and 3.1%—4.3% respectively. In addition, when Rh is used as internal standard, the stability and accuracy of the method are higher than that of Sc and Ge. It provides a reference for the revision of the soil heavy metal determination national standards.

Keywords microwave digestion; electrothermal plate digestion; ICP-MS; heavy metals in soil; method optimization

土壤是人类赖以生存的最重要物质基础之一,如何保护修复土壤环境是当前生态环境保护面临的重要任务。土壤无机污染物中以重金属污染比较突出,其中重金属污染物主要有汞、镉、铅、铜、铬、砷、镍、铁、锰、锌等元素^[1-4]。这些重金属元素难以被土壤微生物降解,而易于积累转化为毒性更大的甲基化合物,部分元素甚至通过食物链于人体内蓄积,严重危害人体健康^[5]。而污染物控制离不开高效精准的检测技术,因此规范准确进行土壤重金属污染监测,对掌握土壤质量状况,实施土壤污染精准防控和土壤重金属污染地块详查具有重要意义。

微波消解技术利用微波的穿透性和激活反应能力,加热密闭容器内的试剂和样品。微波消解使溶样反应温度提高,容器内压力增加,从而大大提高反应速率,缩短样品消解的时间^[6-8]。该技术具有加热速度快、加热均匀、无温度梯度、无滞后效应等特点。样品与酸液在短时间内可升到预定温度,比常规加热方法要快10~100倍^[9]。其次,微波消解使用溶剂比其他消解方法少,用密封容器溶解,溶剂无损失,一般只需要7~10 mL,是常规加热法的1/2。此外,微波能直接向样品释放能量,避免了热传导、热对流中能量损失,比传统法节能80%,提高了能量的使用效率。微波密闭消解可使易挥发元素保留在溶液中,提高了分析的准确度^[10]。微波消解还有利于减小劳动强度,改善工作环境,避免有毒有害及腐蚀性气体排放对环境污染及对人体的危害。因此,由于微波消解法可以有效地提高消解效率,避免待测物质的损失,使之成为现阶段土壤重金属检测常用预处理方法之一^[11]。

在实际操作过程中,现行有效国家标准方法有《土壤和沉积物12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803—2016)和《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017)。上述国标方法中对土壤金属元素的测定预处理方法主要是王水提取法或再加氢氟酸提取法。土壤样品来源广泛且成分复杂,存在一些样品

王水不能完全消解。同时,预处理亦有采用《土壤元素的近代分析方法》(中国环境监测总站1992年)中的混合酸方法,但未提及具体各种酸的比例或加入次序。本文通过多组实验,考察了不同的预处理方式,使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对土壤标准样品中的铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、镉(Cd)等进行检测,对比各种处理方式的准确度并分析原因,优化筛选和预处理方法,便于服务各地开展的土壤重金属污染详查工作,也为相关国家土壤重金属测定标准的修制订提供方法学依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

环境土壤标准物质 GBW07401(GSS-1)和 GBW07452(GSS-23)。

硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO₄)和盐酸(HCl)均为优级纯,购自国药集团。

麦尔斯通 ETHOS-PLUS 微波消解仪(意大利 milestone 公司);ICP-MS7900 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);EG37B 电加热板(莱伯泰科有限公司)。

1.2 实验方法

称取0.10 g(精确至0.000 1 g)土壤标准物质样品到洗净的消解罐中,再按照设定方案加入酸的组合后混匀,按照微波消解仪的操作步骤进行消解,其次按照设定的测试方案以电热板加热进行赶酸,待冷却后将消解液转入50 mL具塞比色管中,使用少量的1%(V/V)硝酸溶液冲洗消解罐,洗涤液并入容量瓶中,最后用纯水定容至容量瓶中保存,ICP-MS调谐优化后制作标准曲线,测试样品。实验步骤如图1所示,其中微波消解程序见表1。为区别回收率,引入得率概念,计算方式由式(1)表示,式中实测值为标准样品测定值,mg/kg;标准值为标准样品定值,mg/kg。

$$\text{得率} = \frac{\text{实测值}}{\text{标准值}} \times 100\% \quad (1)$$

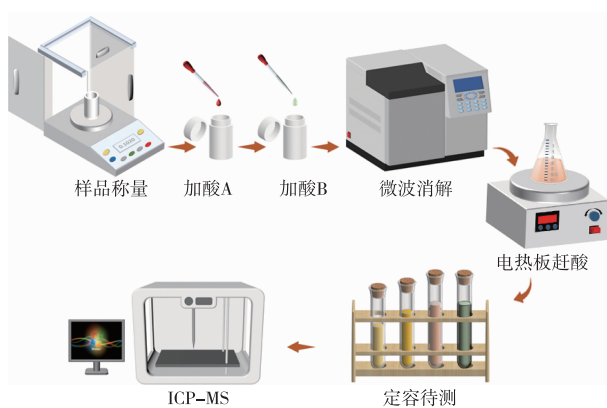


图 1 实验步骤示意图

Figure 1 Schematic diagram of experimental steps.

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/℃	消解时间/min
1	400	5	130	5
2	600	5	160	10
3	800	5	190	30

表 2 硝酸与盐酸的组合消解对比分析结果

Table 2 Comparative analysis results of combined digestion of nitric acid and hydrochloric acid

标准样品	元素	⁵² Cr		⁵⁹ Co		⁶³ Cu		¹¹¹ Cd	
	测试方案	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%
GSS-1	HCl(6 mL)+ HNO ₃ (2 mL)	43.0	69.4	11.1	78.0	16.2	77.0	3.8	88.4
	HCl(2 mL)+ HNO ₃ (6 mL)	42.5	68.5	11.8	83.0	17.3	82.4	3.9	90.7
	HNO ₃ (8 mL)	44.6	71.9	13.4	94.4	18.55	88.3	4.4	102

实验结果可以看出,随着测试方案中硝酸比例的逐渐增加,各重金属的得率逐渐上升。当只使用硝酸来预处理土壤样品时,Cr、Co、Cu、Cd 等重金属所得的得率为 71.9%、94.4%、88.3%、102%。表明使用硝酸消解溶化金属的作用更加有效,硝酸加入比例的增加,消解效果提升。

2.2 氢氟酸提高部分金属消解得率

氢氟酸是一种弱酸,但由于具有较强的络合性,可以与许多阳离子形成稳定的络合物,促使阳离子组分从硅酸盐晶格中释放,加热时成气态 SiF₄ 溢出,得到了不含硅的溶液。氟化氢是唯一能与硅、二

2 结果与讨论

2.1 硝酸与盐酸混合液消解效果比较

硝酸在常压下沸点 120 ℃,在 0.5 MPa 下,温度可达 176 ℃,氧化电位显著增大,氧化性增强,能对有机物和无机物进行氧化分解作用。金属和合金可用硝酸氧化为相应的硝酸盐,此类硝酸盐通常易溶于水^[12]。部分金属元素,如 Au、Pt、Nb、Ta、Zr 不被溶解,Cr、Al 不易被溶解。因此,大部分金属加硝酸可以满足消解要求。此外在等离子体中所夹带的空气中已含组成 HNO₃ 的元素,所以硝酸所导致的多原子离子基体效应并不会显著增加。所以,硝酸被认为是 ICP-MS 分析较好的酸介质,实验选用土壤标准 GBW07401(GSS-1),分别采用王水(V 盐酸:V 硝酸=3:1)、逆王水(V 硝酸:V 盐酸=3:1)以及仅硝酸三组实验来预处理样品,讨论不同消解组合对重金属元素 Cr、Co、Cu、Cd 的消解效果,实验结果见表 2。

氧化硅及硅酸盐发生反应的酸。分别采用仅加硝酸和硝酸+氢氟酸共进行 4 组实验。加入氢氟酸对土壤样品中金属元素 Cr、Co、Cu、Cd 的消解效果影响实验结果如表 3 所示。

实验结果表明,土壤样品经过硝酸消解后,溶液仍有少量的残渣。而添加氢氟酸后,整体土壤颗粒已经消解完全,溶液清澈透明。此外,对比添加氢氟酸前后的重金属 Cr 和 Cu 元素的得率可知,添加氢氟酸后,重金属元素 Cr 和 Cu 的得率明显提高,且此时其他各元素得率也可保持在质控样不确定度要求范围内。

表 3 硝酸与氢氟酸的组合消解对比分析

Table 3 Comparative analysis of combined digestion of nitric acid and hydrofluoric acid

标准样品	元素 测试方案	⁵² Cr		⁵⁹ Co		⁶³ Cu		¹¹¹ Cd	
		测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	得率/%
GSS-1	8 mL HNO ₃	44.6	71.9	13.4	94.4	18.6	88.6	4.4	102
	6 mL HNO ₃ + 2 mL HF	55.1	88.7	13.1	92.2	20.1	95.7	4.5	105
GSS-23	8 mL HNO ₃	56.5	68.9	16.25	101	31.8	103	0.13	87.0
	6 mL HNO ₃ + 2 mL HF	74.3	90.6	14.75	92.2	31.1	97.2	0.13	87.0

2.3 高氯酸影响及赶酸的控制

高氯酸是已知最强的无机酸之一,用于驱赶盐酸、硝酸和氢氟酸,本身也易于蒸发除去。由于氢氟酸对质谱仪的镍采样锥有腐蚀性,且氢氟酸完全溶出固体样品中所含的硅会导致样品溶液中固体溶解量较高,使得仪器的稳定性变差,所以赶酸操作不可省略。高氯酸在本消解体系中主要起到提高赶酸温度的作用,有利于将氢氟酸赶净。但是高氯酸是强氧化剂,在密闭消解环境下容易爆炸,因此应在电热板赶酸时再加入高氯酸^[13]。在实际实验中,赶酸的温度 140~155 ℃为宜,温度高于 170 ℃,Cr 损失将较为明显^[14]。

对金属元素 Cr、Co、Cu、Cd、Zn、Pb、Ni、Mn,分别采用赶酸和不赶酸直接冷却后定容共 4 组实验,讨论在两种预处理条件下,160 ℃下赶酸操作对重金属得率的影响实验结果见表 4。

表 4 160 ℃条件下赶酸对重金属得率的影响

Table 4 Effect of acid leaching on
heavy metal yield at 160 ℃

元素	项目	GSS-1		GSS-23	
		不赶酸	赶酸	不赶酸	赶酸
⁵² Cr	测定值/(mg · kg ⁻¹)	56.5	49.2	70.0	62.5
	得率/%	91.1	79.4	85.4	76.2
⁵⁹ Co	测定值/(mg · kg ⁻¹)	12.0	12.0	13.4	12.9
	得率/%	84.5	84.5	83.8	80.6
⁶³ Cu	测定值/(mg · kg ⁻¹)	17.0	15.3	27.2	24.9
	得率/%	80.9	72.9	85.0	77.8
¹¹¹ Cd	测定值/(mg · kg ⁻¹)	4.05	3.90	0.13	0.12
	得率/%	94.2	90.7	86.7	80.0
⁶⁶ Zn	测定值/(mg · kg ⁻¹)	57	53.5	90.4	73.5
	得率/%	83.8	78.7	93.2	75.8
²⁰⁸ Pb	测定值/(mg · kg ⁻¹)	91	92	26.1	17.9
	得率/%	92.9	93.9	93.2	63.9
⁶⁰ Ni	测定值/(mg · kg ⁻¹)	17.8	13.9	33.8	29.9
	得率/%	87.2	68.1	88.9	78.7
⁵⁵ Mn	测定值/(mg · kg ⁻¹)	114.0	100.5	72.5	49.8
	得率/%	64.8	57.1	82.2	56.5

在 160 ℃条件下进行赶酸操作会对各重金属得率产生明显影响,其中对 Cr、Cu、Zn、Pb、Ni、Mn 等

重金属影响较为明显,而对 Co 和 Cd 这两种重金属影响不显著。表明在较高温度下进行赶酸操作,会使得重金属损失较为严重,影响重金属得率,因此结合文献^[14],选择 155 ℃作为本实验的最优赶酸温度。

2.4 方法验证

根据以上分析结果,选择硝酸(6 mL)+氢氟酸(2 mL)进行微波消解,后用 1 mL 高氯酸于 155 ℃在电热板上赶酸的预处理后,ICP-MS 仪器进样测定。以验证该方法对土壤预处理效果,实验结果可见表 5。

由表 5 可知,使用硝酸(6 mL)+氢氟酸(2 mL)的消解液组合进行微波消解,随后使用 1 mL 高氯酸于 155 ℃在电热板上赶酸的预处理方法对 GBW07401(GSS-1)和 GBW07452(GSS-23)两种土壤标准样品进行预处理时,消解效果较好,经 ICP-MS 仪器测定,各重金属元素得率均达到 85%以上,针对两种土壤样品中的各重金属检测得率可满足土壤检测标准要求,预处理条件优化后测试准确度和稳定性均显著提高。

2.5 内标元素选择

ICP-MS 分析的干扰类型可以分为两类:质谱型干扰和非质谱型干扰。非质谱干扰中的基体效应,可采用内标校正法减小干扰。在采用内标校正基体效应时,选择适当内标元素,通常选用质量数和电离能与待测元素接近的元素作为内标。由于土壤和沉积物中含有多种微量元素,利用 ICP-MS 进行测定时,为避免元素干扰,应尽量选择土壤或沉积物中不含或含量极少的非测元素作为内标元素,内标元素主要有:Li、Cs、Sc、Ge、Y、Rh、In、Tb、Re 和 Bi 等。由于土壤中含有铯(Cs),不适合作为测定的内标。一般土壤中不存在元素铑(Rh)和铼(Re),因此本研究选择 Rh 作为内标元素,以土壤标准物品 GBW07401(GSS-1)作为实验样品,对金属元素 Cr、Co、Cu,分别以与待测元素质量数接近的内标元素 Sc 和 Ge 以及 Rh 作为对比,以讨论方法内标元素选择对方法质控结果的影响。

表 5 优化前处理土壤测定结果

Table 5 Determination results of optimized pretreatment soil

标准样品	元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)	得率/%
GSS-1	⁵² Cr	61.2	98.7
		57.5	92.7
	⁵⁹ Co	12.6	88.7
		13.3	93.7
	⁶³ Cu	20.1	95.7
		21.2	101
	¹¹¹ Cd	4.0	93.0
		4.8	112
	⁶⁶ Zn	634	93.2
		708	104
	²⁰⁸ Pb	93.0	94.9
		90.0	91.8
GSS-23	⁶⁰ Ni	19.1	93.6
		22.0	108
	⁵² Cr	77.0	93.9
		79.0	96.3
	⁵⁹ Co	14.4	90.0
		14.8	92.5
	⁶³ Cu	29.5	92.2
		31.5	98.4
	¹¹¹ Cd	0.13	87.0
		0.12	87.0
	⁶⁶ Zn	89.0	91.8
		113	116
	²⁰⁸ Pb	26.6	95.0
		26.9	96.1
	⁶⁰ Ni	36.5	96.1
		39.3	103
	⁵⁵ Mn	758	85.9
		750	85.0

由表 6 结果可知,内标 Sc 和 Ge 的计数均不稳定,导致样品浓度的测定结果相差较大,而选用 Rh 作为内标后,检测结果测定准确度和稳定性显著提高。表明针对土壤消解检测中,选用 Rh 作为内标物可以显著提高测试精度和稳定性。

2.6 方法精密度和准确度实验

应用本文优化后的土壤重金属消解方法并选择 Rh 作为内标,选用 GBW07401(GSS-1)和 GBW07452(GSS-23)两种土壤标准样品中 Cr、Co、Cu、Cd、As、Pb、Ni、Mo 元素含量重复制样 9 次并上机测定。采集实验数据依照《环境监测分析方法 标准制定导则》(HJ 168—2020)附录 A 计算实验室内相对标准偏差 RSD,8 种元素测定值和 RSD 计算结果见表 7。

选用土壤标准样品进行分析测定,8 种重金属元素测定结果都落在标准样品的不确定度范围内,准确度符合要求。从表 7 可以看出,土壤标准样品 GSS-23、GSS-18 重金属元素含量测定结果相对标准偏差 RSD 分别在 2.2%~5.3%、3.1%~4.3%,说明前处理条件优化后的方法精密度较好,满足检测需要。

表 6 不同内标 ICP-MS 测定结果

Table 6 ICP-MS results of different internal standards

/(μg·L⁻¹)

测定次数	元素(内标)					
	Cr(Sc)	Cr(Rh)	Co(Ge)	Co(Rh)	Cu(Ge)	Cu(Rh)
1	82.71	113.54	18.40	23.92	29.47	37.94
2	87.10	114.10	18.93	24.09	30.25	38.17
3	95.82	116.71	20.35	25.18	30.35	37.32
4	94.45	112.04	19.79	24.20	29.55	35.92
5	55.38	104.07	27.68	31.61	38.00	43.30
6	55.40	103.68	27.89	31.63	38.13	43.16
7	54.92	102.65	25.69	29.87	35.72	41.41
8	55.25	104.70	25.89	30.55	35.84	42.17
GSS-1 折算	124.00		28.40		42.00	

表 7 精密度测定结果
Table 7 Precision test results($n=9$)

标准样品	元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)										均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
GSS-23	Cr	77.481	80.056	76.628	86.567	85.136	87.664	83.734	85.866	85.729	83.207	4.9	
	Co	14.985	15.019	14.717	16.392	15.849	16.197	15.893	16.130	15.985	15.685	3.9	
	Cu	30.638	30.847	30.289	34.267	33.392	34.366	33.638	34.189	34.015	32.849	5.3	
	Cd	0.187	0.193	0.189	0.190	0.188	0.190	0.178	0.182	0.177	0.186	3.0	
	As	13.585	13.597	12.871	14.263	13.816	13.758	13.326	13.396	13.320	13.548	2.9	
	Pb	25.549	26.208	27.474	29.084	27.686	28.622	27.659	28.364	28.219	27.652	4.1	
	Ni	37.378	37.493	36.302	39.319	37.719	37.992	36.862	37.330	37.325	37.525	2.2	
	Mo	0.702	0.745	0.707	0.761	0.715	0.713	0.696	0.709	0.704	0.717	3.0	
GSS-1	Cr	58.002	62.543	62.322	56.750	61.077	58.721	60.485	59.027	64.221	60.350	4.0	
	Co	13.866	14.347	14.341	12.762	14.108	13.429	13.663	13.257	14.559	13.815	4.3	
	Cu	20.530	20.981	21.742	19.574	20.889	19.532	20.297	19.554	21.663	20.529	4.2	
	Cd	4.478	4.576	4.510	4.099	4.568	4.428	4.361	4.166	4.599	4.420	4.1	
	As	32.289	33.688	34.164	32.528	33.167	32.106	32.624	34.464	35.228	33.362	3.3	
	Pb	97.361	101.834	98.282	89.347	97.888	100.861	97.585	98.877	94.835	97.430	3.7	
	Ni	18.471	19.530	19.686	17.486	18.796	17.831	18.243	18.868	19.642	18.728	4.3	
	Mo	1.543	1.542	1.560	1.428	1.575	1.537	1.497	1.496	1.575	1.528	3.1	

3 结论

运用微波电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱法对 Cr、Co、Cu、Cd、Zn、Pb、Ni、Mn 等重金属元素进行检测,通过对比各种消解方法组合,寻找最优消解预处理条件。

1)选择硝酸(6 mL)+氢氟酸(2 mL)的消解液组合进行微波消解,使用 1 mL 高氯酸于 155 ℃在电热板上赶酸作为最优土壤预处理方法,土壤样品中的各重金属检测得率可满足土壤检测标准要求,预处理条件优化后测试精密度和稳定性均显著提高,各元素 RSD 在 2.2%~5.3%。

2)选用铑(Rh)作为内标物,相较于选用内标物钪(Sc)和锗(Ge),所得的实验结果准确度更高,且数据稳定性显著提升,表明针对土壤消解预处理检测中,选用 Rh 作为内标物更为合理。

改进前处理方法有效避免了引入氯离子对测试结果的影响和引入高氯酸对测试仪器的损害,检测结果准确度和稳定性均显著提高,具有一定的推广应用价值。

参考文献

[1] 夏子书,白一茹,王幼奇,等. 基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. 环境科学,2022,43(1):432-441.
XIA Zishu, BAI Yiru, WANG Youqi, et al. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soil of small watershed in mountainous area of Southern Ningxia Based on PMF model [J]. Environmental

Science,2022,43(1):432-441.
[2] 李武江,朱四喜,王众,等. 西南山地煤矿区耕地土壤-农作物重金属富集及健康风险评价[J]. 中国无机分析化学,2021,11(5):22-30.
LI Wujiang, ZHU Sixi, WANG Zhong, et al. Heavy metals enrichment and health risk assessment of cultivated soil-crops in mountainous coal mining areas of southwest China[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(5):22-30.
[3] 刘文政,贾亚琪,殷忠. 贵阳污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属的含量特征及相关性分析[J]. 中国无机分析化学,2021,11(5):36-43.
LIU Wenzheng, JIA Yaqi, YING Zhong. Content characteristics and correlation of organic carbon and heavy metals in aggregates of wastewater irrigation soil of Guiyang[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(5):36-43.
[4] 刘敏,邓玮,赵良元,等. 长江源区主要河流表层沉积物及沿岸土壤重金属分布特征及来源[J]. 长江科学院院报,2021,38(7):143-149,154.
LIU Min, DENG Wei, ZHAO Liangyuan, et al. Distribution characteristics and sources of heavy metals in surface sediments and coastal soils of main rivers in the source area of the Yangtze River[J]. Journal of the Yangtze River Academy of Sciences, 2021, 38 (7): 143-149,154.
[5] 赵振,史烨弘,毛小晶,等. 某冶炼厂周边土壤重金属污染评价分析及源解析研究[J]. 中国无机分析化学,2020,10(4):22-27.
ZHAO Zhen, SHI Yehong, MAO Xiaojing, et al. Characteristics assessment and source analysis of heavy

- metal pollution in soil surrounding a smelter [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 22-27.
- [6] 兰冠宇, 李鹰, 俞晓峰, 等. 超级微波消解电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 13 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5): 1-8.
LAN Guanyu, LI Ying, YU Xiaofeng, et al. Determination of 13 elements in soil by ultra-microwave digestion coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 1-8.
- [7] 卞彩霞, 李娜, 赵悦竹, 等. 微波消解-原子吸收分光光度法联合测定茶园土壤中铜、铬的优化研究[J]. 安徽农业大学学报, 2021, 40(6): 1714-1722.
BIAN Caixia, LI Na, ZHAO Yuezhu, et al. Optimization of microwave digestion atomic absorption spectrophotometry for the determination of copper and chromium in tea garden soil [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2021, 40(6): 1714-1722.
- [8] 马荣生, 王昕, 崔海洋. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定环境土壤中镧、铈、铷、锶[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 56-59.
MA Rongsheng, WANG Xin, CUI Haiyang. Determination of lanthanum, cerium, rubidium and strontium in environmental soil by microwave digestion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 56-59.
- [9] 杨丽, 张雪杰, 胥艳. 逆王水-氢氟酸混合体系消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中的 Pb、Cr 和 Cd[J]. 预防医学, 2021, 33(1): 104-106.
YANG Li, ZHANG Xuejie, XU Yan. Simultaneous determination of Pb, Cr and Cd in soil by reverse aqua regia hydrofluoric acid mixed system digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Preventive Medicine, 2021, 33(1): 104-106.
- [10] 苗鑫, 陈林捷, 周飞杨, 等. 高精度镉同位素分析样品消解方法对比研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(6): 947-953.
MIAO Xin, CHEN Linjie, ZHOU Feiyang, et al. Comparative study on sample digestion methods for high-precision cadmium isotope analysis [J]. Journal of Analysis and Testing, 2021, 40(6): 947-953.
- [11] 孙杰, 吴玥, 蒋运洪, 等. 稀酸酸解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 14 种无机元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(3): 315-321.
SUN Jie, WU Yue, JIANG Jiyang, et al. Determination of 14 inorganic elements in soil by dilute acid hydrolysis inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 53(3): 315-321.
- [12] 杨晓霞, 史文, 郭伟, 等. 硝酸-过氧化氢敞口消解/电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定植物样品中砷[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 6-11.
YANG Xiaoxia, SHI Wen, GUO Wei, et al. Determination of arsenic in plant samples by nitric acid hydrogen peroxide open digestion/inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 6-11.
- [13] 王赓铂, 李义连, 逯雨, 等. 电热板消解不同酸体系对土壤中 6 种重金属元素测定的影响研究[J]. 安全与环境工程, 2019, 26(4): 56-60.
WANG Xianbai, LI Yilian, LU Yu, et al. Effects of different acid systems digested by electric heating plate on the determination of six heavy metals in soil [J]. Safety and Environmental Engineering, 2019, 26(4): 56-60.
- [14] 王琿, 宋蕾, 姚强, 等. 微波消解与 ICP-OES/ICP-MS 测定飞灰中的多种元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(1): 525-528.
WANG Hui, SONG Qiang, YAO Qiang, et al. Determination of multiple elements in fly ash by microwave digestion and ICP-OES/ICP-MS [J]. Spectral Laboratory, 2012, 29(1): 525-528.