

超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定土壤中 13 种元素

兰冠宇^{1,2} 李鹰³ 俞晓峰^{3*} 王朝辉² 毛雪飞^{1*}

- (1. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所 农业农村部农产品
质量安全重点实验室,北京 100081;
2. 吉林农业大学 食品科学与工程学院,长春 130118;
3. 杭州谱育科技发展有限公司,杭州 311300)

摘 要 建立了超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定多类型土壤基质中钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、钼、锑、铈、铅和铀等 13 种元素含量的方法。采用超级微波消解法对样品进行前处理,比较了超级微波前处理与常规微波前处理消解效果,并优化了消解酸体系。在最优条件下,13 种元素的方法检出限(LOD)为 0.000 2~0.2 mg/kg,方法定量限(LOQ)范围为 0.001~0.6 mg/kg。在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性回归系数(R^2)在 0.999 6~1.000 0,各元素加标回收率在 76.3%~126%,方法准确度可以满足样品多元素同时测定的需求,一次样品前处理可实现 18 个样品的同时测定,相较于常规前处理方法大幅减少酸使用的同时更加安全、高效、不易污染样品,可为土壤重金属污染监测工作提供可靠的分析方法支撑。

关键词 土壤;重金属;超级微波消解法;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号:O657.63;TH843 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2021)05-0001-08

Determination of 13 Elements in Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ultra-microwave Digestion

LAN Guanyu^{1,2}, LI Ying³, YU Xiaofeng^{3*}, WANG Zhaohui², MAO Xuefei^{1*}

- (1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural
Sciences/Key Laboratory of Agri Food Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China;
2. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China;
3. Hangzhou Puyu Technology Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311300, China)

Abstract In order to detect 13 elements in soil, such as vanadium, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, strontium, molybdenum, antimony, thallium, lead and uranium accurately and efficiently, a method of ultra-microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was developed in this study. The acid system and heating time of ultra-microwave digestion were

收稿日期:2021-06-22 **修回日期**:2021-08-04

基金项目:国家自然科学基金项目(32072307);国家重点研发计划项目(2017YFF0108203-01)

作者简介:兰冠宇,男,硕士研究生,主要从事农产品质量与安全研究。E-mail:lanpub@126.com

* **通信作者**:毛雪飞,男,副研究员。E-mail:maoxuefei@caas.cn; 俞晓峰,男,高级工程师。E-mail:xiaofeng_yu@fpi-inc.com

引用格式: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(ICP-MS)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 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ultra-microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 1-8.

optimized, and then the digestion effect and detection results were compared with conventional microwave digestion. Under optimal conditions, the method limits of detections ($LODs$) and limits of quantitation ($LOQs$) of 13 elements were 0.000 2—0.2 mg/kg and the 0.001—0.6 mg/kg, respectively. The multi-elemental results of ICP-MS determination showed a favorable agreement with that of the established method with regression coefficients (R^2) 0.999 6—1.000 0 in the range of 0—500 $\mu\text{g/L}$; the spiked recoveries were 76.3%—126%, proving an acceptable accuracy for the simultaneous determination of 13 elements in complex soil matrices. This ultra-microwave digestion instrumentation enables 18 samples preparation for one time with the advantages of safety, efficiency, less acid consumption and environmental friendliness *vs.* the conventional digestion methods. Therefore, this proposed method can provide a reliable analysis tool for the identification of soil heavy metal pollution.

Keywords soil; heavy metal; ultra-microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry

前言

土壤是动植物赖以生存的基础,但是随着工业迅速发展,工厂“三废”的排放问题日益严重,除了对土壤造成直接的污染,还伴随着被污染水源和空气中重金属颗粒沉降对土壤带来的间接污染^[1-2]。土壤重金属污染是指由于人类活动而将重金属直接或间接引入土壤中,导致其含量明显超出自然背景值,同时对生态造成破坏和恶化环境质量的现象^[3]。土壤重金属由于其残留时间长、不可逆转、毒性大等特点,而且部分植物极易富集重金属,所以重金属极易进入食物链从而危害人类健康和影响生态系统安全^[4-6]。因此,建立一套土壤重金属快速准确的检测方法对于判别土壤、农产品安全性是非常重要的。

样品前处理过程在化学分析流程中有着极为重要的作用,对检测结果的准确与否起着决定性作用。随着前处理技术的不断发展,选择一种操作简便、精度较高的方法是非常重要的。目前土壤的前处理技术主要为湿法消解^[7],如电热板消解^[8]、微波消解^[9]等,电热板消解为开放式消解,会导致易挥发元素损失,在消解过程中需要不断补充酸导致样品易受污染。微波消解在密闭环境下工作,对于易挥发元素可以避免损失,但是需要单独罐体密闭和泄压,同时耗酸量大。超级微波消解技术作为一种近年来新兴的样品前处理技术,因其安全性高、操作简便等优势,现已应用于食品、化妆品等多个领域^[10-12]。土壤作为一种基质复杂的样品,使用常规微波消解时需要大量酸投入^[13],多次补酸和赶酸^[14]在增加样品污染风险的同时增加了检测人员的工作量。超级微波消解仪采用单反应室设计^[15]和预加压技术,可以让所有样品在同一压力和温度下反应,具有更高的消解温度和一致性,同时在升温阶段有效抑制样

品爆沸,大大降低了爆管的可能性。超级微波消解时仅需极少量酸,中途无需补酸且结束后无需赶酸,减少了耗酸量和操作步骤,一定程度上也减少了前处理过程中可能带来的样品污染。

在多元检测技术中,常见的分析方法有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)法等,ICP-MS法因其高灵敏度、低检测限的特点得到了较多的使用^[16-18]。本研究拟以超级微波消解作为前处理方法,建立一种用于土壤多元检测的ICP-MS法。本方法与常规微波消解进行对比,超级微波的前处理优势体现在如下两个方面:1)用酸量少,超级微波整个过程仅需各类酸共2 mL,而常规微波消解至少需要8~12 mL,更少量的酸不仅降低了成本,而且减少了酸排放对环境的污染。2)减少工作量,降低了引入污染的风险。超级微波消解无需逐一拆装聚四氟乙烯消解管,还省去了因大量引入酸而需要赶酸的步骤,减少了操作步骤,规避了样品污染的可能性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SUPEC7000 系列电感耦合等离子体质谱仪(杭州谱育科技发展有限公司);EXPEC790S 型超级微波消解仪(杭州谱育科技发展有限公司);MDS-15 密闭式高通量微波消解/萃取工作站(上海新仪微波化学科技有限公司);Milli-超纯水机(Millipore);Sartorius BSA124 S 型万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸(优级纯);高纯氩气(99.999%, $V:V$,梅塞尔特特种气体有限公司);高纯氦气(99.999%, $V:V$,杭州新世纪混合气体有限公司);GBW07456(GSS-27)、GBW07358(GSD-15)、

GBW07405(GSS-5a)和 GBW07401(GSS-1a)土壤或水系沉积物成分分析标准物质(地球物理地球化学勘查研究所);钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、钼、锑、铊、铅、铀单元素标准溶液(铀为 100 $\mu\text{g/mL}$,其余为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心);钪、锆、铪、铈、钍、铀内标储备液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 标准溶液的配制

将单元素标准溶液用硝酸(2%)逐级稀释制备混合标准储备溶液,再稀释为混合标准溶液。内标储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。使用时取适量的内标储备液,用硝酸(2%)溶液稀释。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品预处理

采用五点取样法采集代表性样品不少于 100 g,充分风干后粉碎至可通过 0.150 mm 标准筛,混匀后装入密封袋中保存。土壤标准物质无需过筛混匀,直接称量消解。

1.3.2 常规微波消解

准确称量 0.1 g(精确到 0.000 1 g)样品于聚四氟乙烯(PTFE)消解管中,同时做试剂消解空白组。参考标准中消解方法^[14],采用三酸消解体系,将消解管按顺序放置于配套专用消解管架中,加入少量超纯水润湿,依次加入 6 mL 硝酸、3 mL 盐酸、2 mL 氢氟酸后轻微震荡,使样品与消解液充分混匀。等待无剧烈反应时盖上消解管专用盖,将消解管安装至支架上,安装好温度传感器和压力传感器后放入微波消解仪。按照表 1 中升温程序进行微波消解,程序结束后冷却至室温后将溶液转移至 PTFE 坩埚中,根据消解情况酌情补酸后置于温控电热板上继续消解。消解结束后在坩埚中加入 1 mL 高氯酸置于温控电热板上进行赶酸,赶酸至液体呈黏稠状后冷却至室温,之后转入 50 mL 离心管中用硝酸溶液(2%)定容至 50 mL 备用。

表 1 常规微波升温程序

Table 1 Heating program of conventional microwave digestion

升温时间/min	消解温度/℃	保持时间/min
7	120	3
5	160	3
5	190	25

1.3.3 超级微波消解

准确称量 0.1 g(精确到 0.000 1 g)样品置于改

性聚四氟乙烯(TFM)消解管中,加入 1 mL 超纯水润湿后分别加入一定量酸后轻微震荡。等待无剧烈反应后盖上超级微波消解管专用盖,根据超级微波消解仪操作规范,先在内衬桶中加入 150 mL 超纯水和 5 mL 硝酸作为载液,然后将消解管放于内衬桶中,检查消解腔及内衬桶外壁干燥无水滴后放入反应釜中。设置预加压 4 MPa,冷却温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,按照表 2 设定程序开始微波消解。消解结束后冷却至设定温度,转移到离心管中定容至 50 mL。在样品消解过程中,酸体系的选择是非常重要的,样品之间基体差别较大对酸体系的需求也是不同的。土壤基体比较复杂所以本研究尝试使用三种酸体系进行消解,即逆王水体系(3 mL 硝酸、1 mL 盐酸),逆王水-氢氟酸体系(1.2 mL 硝酸、0.4 mL 盐酸、0.4 mL 氢氟酸)和硝酸-过氧化氢-氢氟酸体系(1.2 mL 硝酸、1 mL 过氧化氢、0.8 mL 氢氟酸)。

表 2 超级微波升温程序

Table 2 Heating program of ultra-microwave digestion

升温步骤	升温时间/min	目标温度/℃	保温时间/min
1	5	120	3
2	5	180	3
3	7	240	30

1.4 仪器条件与参数设置

本研究采用 SUPEC7000 型 ICP-MS 仪器进行方法开发,条件与参数见表 3。

表 3 ICP-MS 仪器条件与参数设置

Table 3 Instrumental conditions and parameters of ICP-MS

仪器参数	设定值
RF 功率/W	1 600
冷却气流量/(L $\cdot$ min $^{-1}$)	15
辅助气流量/(L $\cdot$ min $^{-1}$)	1.0
雾化气流量/(L $\cdot$ min $^{-1}$)	1.274
碰撞反应气体	He
碰撞反应气流速/(mL $\cdot$ min $^{-1}$)	1.83
雾化器/雾化室	同心雾化器
采样锥/截取锥	镍锥
扫描次数/次	3
扫描模式	跳峰
驻留时间/ms	30
采样深度/mm	2.7
同位素	^{51}V ^{52}Cr ^{55}Mn ^{59}Co ^{60}Ni ^{65}Cu ^{66}Zn ^{75}As ^{95}Mo ^{121}Sb ^{205}Tl ^{208}Pb ^{238}U
内标溶液	Sc Ge Re Rh In Bi

2 结果与分析

2.1 酸消解体系的选择

采用目测消解效果和对比 GBW-07456 土壤标准物质标定值的方法来评价酸体系的消解效果。不同酸体系的对比结果如表 4 所示。逆王水体系下消解效果较差,溶液浑浊有沉淀,沉淀中混合灰黑色颗粒,原因是土壤中含有大量硅酸盐,元素有部分存在于土壤硅酸盐晶体中,不引入氢氟酸无法做到有效的消解,铬、钴、镍、铜等元素测定值偏低。逆王水-氢氟酸体系消解完成后溶液澄清但底部有微量灰白色沉淀,经过上机检测后发现除钒、铈、铊三种元素含量稍低外,其余元素均在标准物质定值范围内的结果,所以可以认为逆王水氢氟酸体系消解效果较合适。硝酸-过氧化氢-氢氟酸体系目测消解效果与逆王水-氢氟酸体系较为相似,溶液澄清透明有微量沉淀,取上清液进行上机检测发现在此体系下铬、钴、锌等五种元素与标定值相比略低。逆王水-氢氟酸体系元素测定值与标定值相符数量为 9 种,而硝酸-过氧化氢-氢氟酸体系元素测定值与标定值相符

数量为 7 种,同时逆王水-氢氟酸体系有偏差元素均比硝酸-过氧化氢-氢氟酸体系有偏差元素更接近证书标定值,逆王水-氢氟酸(1.2 mL 硝酸、0.4 mL 盐酸、0.4 mL 氢氟酸)体系有着更高的准确度,因此,选择逆王水-氢氟酸体系对土壤样品进行处理。

2.2 消解温度的优化

考虑到仪器性能以及样品差别带来的消解安全性,防止反应太过剧烈而产生爆沸甚至爆管,消解过程中升温梯度以及保温时间设置包含冗余时间在内的数值,仅在酸体系进行优化的同时选择逆王水-氢氟酸体系对消解终点保持温度进行优化,选择 220、240 °C 进行消解,不同温度的对比结果见表 4。在 220 °C 条件下消解后溶液澄清但是有较多沉淀,同时发现沉淀中包含较多黑色碳颗粒未被消解,上机检测后可以发现除砷之外,其他元素偏低 4.5%~48.8%,与标准物质标定值相差较大,这表明在 220 °C 条件下,样品未消解部分较多。而在 240 °C 条件下有 9 种元素处于标准物质不确定度范围内,其余 4 种元素除铈外与标定值偏差不超过 16.4%。因此,选择 240 °C 作为消解终点保持温度对土壤样品进行处理。

表 4 超级微波消解方法优化

Table 4 Optimization of ultra-microwave digestion method($n=6$)

/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	逆王水体系			硝酸-过氧化氢-氢氟酸体系			逆王水-氢氟酸体系(240 °C)			逆王水-氢氟酸体系(220 °C)			常规微波消解		
	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾
V	112	120	6.7	123	120	2.5	110	120	8.3	95	120	20.8	112.6	120	6.2
Cr	78	92	15.2	86	92	6.5	96	92	4.3	72	92	21.7	118	92	28.3
Mn	947	956	0.90	960	956	0.42	976	956	2.1	913	956	4.5	989	956	3.5
Co	15.4	19.0	18.9	18	19.0	5.3	18.2	19.0	4.2	15	19.0	21.1	18.5	19.0	2.6
Ni	35	43	18.6	43	43	0	42	43	2.3	33	43	23.3	44	43	2.3
Cu	44	54	18.5	54	54	0	51.7	54	4.3	40	54	25.9	50.7	54	6.1
Zn	106	127	16.5	121	127	4.7	127	127	0	97	127	23.6	144	127	13.4
As	13.1	13.3	1.5	15	13.3	12.8	11.8	13.3	11.3	13	13.3	2.3	12.4	13.3	6.8
Mo	0.78	0.84	7.1	0.89	0.84	6.0	0.75	0.84	10.7	0.51	0.84	39.3	0.99	0.84	17.9
Sb	1.12	1.21	7.4	1.49	1.21	23.1	1.44	1.21	19.0	0.62	1.21	48.8	1.45	1.21	19.8
Tl	0.49	0.67	26.9	0.56	0.67	16.4	0.56	0.67	16.4	0.41	0.67	38.8	0.53	0.67	20.9
Pb	39	41	4.9	39	41	4.9	43	41	4.9	34	41	17.1	42	41	2.4
U	2.9	2.9	0	2.8	2.9	3.4	3	2.9	3.4	1.6	2.9	44.8	3.1	2.9	6.9

注:1)单位为%,下同。

2.3 方法检出限与线性范围

优化后的超级微波消解与常规微波消解检测所得各元素线性方程及回归系数见表 5,在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内,超级微波方法各元素线性回归系数 R^2 在 0.999 6~1.000 0,表明在此浓度范围内线性关系良好。检出限(LOD)以 11 次试剂空白的标准偏差 s 计算($\text{LOD}=3s/b$,其中 s 为 11 次测定信号值的标准偏差, b 为接近 LOD 标准曲线的斜率),定量限(LOQ)以 3.3 倍方法 LOD 计

算。考虑稀释倍数(0.1 g 样品定容至 50 mL),13 种元素超级微波消解方法 LOD 为 0.000 2~0.2 mg/kg,方法 LOQ 为 0.001~0.6 mg/kg。常规微波消解方法 LOD 为 0.000 4~2 mg/kg,方法 LOQ 为 0.001~7 mg/kg。由此可见,超级微波消解方法相较于常规微波方法有更低的检出限,这主要是由于前者比后者用酸量减少了 80%,试剂空白的背景值更低,有利于获得更好的分析灵敏度和检出能力。

表 5 13 种元素检出限及线性回归系数 R^2
Table 5 Detection limits of 13 elements and their linear regression coefficients R^2

消解方法	元素	线性方程	回归系数 R^2	检出限/(mg · kg ⁻¹)	定量限/(mg · kg ⁻¹)
超级微波消解	V	$y=0.003\ 68c+0.001\ 062$	0.999 9	0.05	0.2
	Cr	$y=0.005\ 5c+0.001\ 985$	0.999 9	0.1	0.4
	Mn	$y=0.003\ 565c+0.016\ 94$	0.999 7	0.01	0.05
	Co	$y=0.008\ 629c+0.003\ 334$	0.999 9	0.004	0.01
	Ni	$y=0.002\ 192c+0.001\ 005$	0.999 9	0.06	0.2
	Cu	$y=0.003\ 001c+0.002\ 275$	0.999 9	0.2	0.6
	Zn	$y=0.001\ 077c+0.002\ 366$	0.999 6	0.09	0.3
	As	$y=0.020\ 18c+0.004\ 208$	1.000 0	0.04	0.1
	Mo	$y=0.073\ 57c+0.002\ 021$	0.999 9	0.02	0.06
	Sb	$y=0.006\ 787c+0.000\ 136\ 2$	1.000 0	0.005	0.02
	Tl	$y=0.047\ 58c+0.000\ 037\ 09$	0.999 8	0.001	0.004
	Pb	$y=0.061c+0.087\ 35$	0.999 7	0.01	0.04
	U	$y=0.088\ 74c+0.002\ 399$	0.999 7	0.000 2	0.001
常规微波消解	V	$y=0.107\ 2c+0.018\ 56$	1.000 0	0.6	0.2
	Cr	$y=0.156\ 9c+0.047\ 55$	0.999 9	2	7
	Mn	$y=0.074\ 72c+0.007\ 139$	0.999 8	0.04	0.1
	Co	$y=0.252\ 9c+0.046\ 35$	0.999 9	0.004	0.01
	Ni	$y=0.062\ 82c+0.021\ 77$	0.999 9	0.04	0.1
	Cu	$y=0.058\ 42c+0.034\ 55$	0.999 9	0.06	0.2
	Zn	$y=0.001\ 001c+0.002\ 15$	0.999 6	0.4	1
	As	$y=0.020\ 69c+0.005\ 794$	0.999 9	0.1	0.4
	Mo	$y=0.122\ 3c+0.001\ 556$	1.000 0	0.03	0.08
	Sb	$y=0.007\ 631c+0.000\ 267$	0.999 9	0.01	0.03
	Tl	$y=0.087\ 47c+0.002\ 404$	0.999 9	0.001	0.003
	Pb	$y=0.046\ 82c+0.043\ 61$	0.999 2	0.02	0.08
	U	$y=0.098\ 15c+0.002\ 535$	0.999 9	0.000 4	0.001

2.4 方法精密度与准确度

相同实验条件下,对采自全国的棕壤、红土、黑土等 5 份土壤样品,进行超级微波消解方法和常规微波消解方法处理,先采用加标回收进行方法准确性评价,加标浓度为 1~100 mg/kg,对含量较高的样品稀释后再进行加标检测。加标回收率及相对标准偏差(RSD)结果见表 6、7。超级微波方法的加标回收率在 76.3%~126%,RSD 为 0.57%~3.3%;常规微波方法的加标回收率在 79.5%~112%,RSD 为 0.47%~

3.5%。两种方法的加标回收率以及 RSD 对于土壤基质样品多元素同时分析来看是可以接受的。此外,选取 GBW07358、GBW07405 和 GBW07401 三种土壤和水系沉积物成分分析标准物质,在相同消解流程下进行测定,测定结果见表 8。所测 13 种元素中均有 8 种以上元素处于标定值范围内,其余不在不确定度范围内的元素与标定值偏差不超过 16.7%。综上所述,超级微波消解方法具有良好的精密度和准确度,可以满足土壤多种元素的高通量检测需求。

表 6 超级微波各元素加标回收率与精密度
Table 6 Spiked recoveries and precision of 13 elements by ultra-microwave digestion ICP-MS /%

元素	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
V	77.0	0.65	79.4	0.88	80.6	1.1	80.5	1.3	82.0	1.2
Cr	76.3	0.57	78.8	1.4	78.3	0.79	79.9	0.64	80.3	1.1
Mn	89.2	0.61	91.9	1.3	92.1	1.0	92.2	0.94	93.5	0.75
Co	85.1	1.1	87.9	1.5	86.9	0.72	87.6	1.0	88.6	0.99
Ni	82.0	1.0	85.6	2.1	86.1	1.4	85.9	1.5	85.8	1.1
Cu	82.4	1.0	85.1	1.2	85.4	1.0	85.6	1.6	85.7	0.94
Zn	81.4	0.97	81.7	1.5	83.2	1.6	88.5	1.2	86.6	1.2
As	98.1	1.5	104	1.5	101	1.5	100	1.3	98.6	3.3
Mo	117	2.9	121	2.4	118	2.5	119	2.1	116	2.4
Sb	116	1.9	120	1.9	120	1.0	118	0.78	119	0.60
Tl	97.6	1.0	101	0.96	101	0.69	101	1.1	102	0.71
Pb	126	2.3	124	0.74	123	1.4	124	0.59	124	0.84
U	111	0.73	114	0.81	114	0.52	113	0.57	114	0.67

表 7 常规微波各元素加标回收率与精密度

Table 7 Spiked recoveries and precision of 13 elements by conventional microwave digestion ICP-MS

/%

元素	1		2		3		4		5	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
V	82.8	1.7	87.7	0.69	88.3	2.1	89.6	1.4	91.4	1.6
Cr	79.5	1.4	80.5	1.0	84.2	1.9	85.4	1.1	84.5	1.3
Mn	91.3	1.0	89.9	1.1	86.9	1.3	90.7	0.86	87.3	1.4
Co	88.6	1.0	90.5	1.2	91.0	1.7	90.8	1.3	93.0	2.0
Ni	89.8	1.1	89.9	1.4	90.4	2.2	83.0	1.6	93.0	2.2
Cu	88.1	1.5	85.1	2.0	81.1	0.79	85.4	1.4	82.2	1.9
Zn	99.7	1.3	98.1	1.2	93.7	1.0	104	1.5	96.1	0.76
As	97.3	1.3	96.1	1.0	97.1	1.5	98.4	1.2	98.4	2.0
Mo	94.3	2.5	91.2	1.9	92.1	3.5	92.8	1.6	95.5	0.85
Sb	105	1.7	112	1.7	102	1.8	105	0.76	103	1.7
Tl	97.7	1.3	93.1	1.6	92.0	1.1	94.1	1.2	94.3	0.47
Pb	102	1.4	97.3	1.3	93.6	1.3	96.1	0.74	97.9	0.75
U	99.8	1.4	98.2	0.79	97.3	0.43	98.7	0.93	99.0	0.51

表 8 各元素标准物质测定

Table 8 Measured values and certified values of 13 elements by ultra-microwave digestion ICP-MS

/(mg · kg⁻¹)

元素	GBW07358(GSD-15)水系沉积物			GBW07405(GSS-5a)土壤			GBW07401(GSS-1a)土壤		
	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾	测定值	标定值	相对标准偏差 ¹⁾
V	80	77	3.8	149	136	9.6	63	61	3.3
Cr	58	61	4.9	118	113	4.4	44	44	0
Mn ¹⁾	0.138	0.142	2.8	0.05	0.051	2.0	0.128	0.131	2.3
Co	10.2	10.2	0	19	18	5.6	10.6	10.3	2.9
Ni	17.4	18.9	7.9	40	38	5.3	17	16.9	0.62
Cu	135	132	2.3	163	147	10.9	43	42	2.4
Zn	232	209	11.0	169	172	1.7	454	475	4.4
As	15.4	14.3	7.7	242	242	0.0	36	33	9.1
Mo	0.94	0.94	0.0	2.4	2.3	4.3	2.2	2.0	10.0
Sb	1.27	1.18	7.6	15.4	14.9	3.4	2.6	2.4	8.3
Tl	0.8	0.91	12.1	1	1.1	9.1	1	1.2	16.7
Pb	208	210	1.0	271	245	10.6	354	339	4.4
U	2.1	2.2	4.5	3.8	4.0	5.0	6.8	6.0	13.3

2.5 超级微波消解法与常规微波消解法的对比

本方法选择 GBW07456(GSS-27)土壤成分分析标准物质作为质控样品验证准确性,分别使用与前处理程序相同的常规微波消解和超级微波消解方法进行处理。测定值和标定值见表 4。使用超级微波前处理测定 13 种元素中有 9 种元素在证书值范围内,其余 4 种元素与标定值偏差也在 19%以内,这对于复杂基体样品多元素同时测定来说是可以接受的。但是,常规微波消解测定值只有 5 种元素在证书范围内,其余 8 种元素中偏差最高可达到 28.3%,其中铬元素空白样品中含量较高,这就说明试剂可能受到了污染,此时耗酸量越大对溶液的准确度越不利。由此表明超级微波消解有着较好的准确度,而且相比于常规微波消解,超级微波消解用酸量少且不需要赶酸,减少了操作环节和实验步骤,大幅度节约了样品前处理时间,同时降低了样品受到

污染的可能性。

3 结论

建立了一种超级微波消解-ICP-MS 测定土壤中钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、钼、锑等 13 种元素含量的方法,对酸体系和温度进行了优化并与常规微波消解进行了对比。优化酸体系后可以得到逆王水-氢氟酸体系测量结果良好,消解较适温度为 240 ℃。本方法线性关系良好,与标准物质进行验证,检测结果均在可接受范围内,证明本方法准确度符合要求。方法 LOD 可以达到 0.000 2~0.2 mg/kg,加标回收率和 RSD 分别为 76.3%~126%和 0.57%~3.3%,表明本方法拥有较好的准确度和精密度。对比常规微波消解方法,本方法灵敏度高,安全性高,大量节约用酸量的同时减少了赶酸环节,节约了分析时间、提高了分析效率,也降低了样品污染的可能

性。综上所述,超级微波消解 ICP-MS 法在分析灵敏度、精密度方面可以满足土壤中 13 种元素的检测需求。该方法简便、高效、安全,为土壤的重金属多元素检测提供可靠的方法支撑。

参考文献

- [1] 韩静,肖伟,陈芳,等.不同蔬菜对重金属汞、铬、砷、镉、铅积累效应的研究[J].中国农学通报,2012,28(21):264-268.
HAN Jing, XIAO Wei, CHEN Fang, et al. Accumulation of heavy metals Hg, Cr, As, Cd, and Pb in vegetable[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(21): 264-268.
- [2] 袁源,赵平,陈海杰,等.高分辨电感耦合等离子体质谱法测定全国重点行业企业用地土壤污染状况调查样品中 49 种元素[J].中国无机分析化学,2021,11(1):12-19.
YUAN Yuan, ZHAO Ping, CHEN Haijie, et al. Determination of 49 elements in samples of the soil contamination investigation in nationwide key industry enterprises by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 12-19.
- [3] 邓述培,范鹏飞,唐玉霜,等. X 射线荧光光谱法测定土壤污染样品中 9 种重金属[J].中国无机分析化学,2019,9(4):12-15.
DENG Shupe, FAN Pengfei, TANG Yushuang, et al. Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals in samples by X ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 12-15.
- [4] 余涛,蒋天宇,刘旭,等.土壤重金属污染现状及检测分析技术研究进展[J].中国地质,2021,48(2):460-476.
YU Tao, JIANG Tianyu, LIU Xu, et al. Research progress in current status of soil heavy metal pollution and analysis technology[J]. Geology in China, 2021, 48(2): 460-476.
- [5] 唐光美,贾昱靖,郭嘉航,等.重金属污染对花生和大豆种子萌发和幼苗生长的影响[J].云南师范大学学报(自然科学版),2021,41(1):64-69.
TANG Guangmei, JIA Yujing, GUO Jiahang, et al. Effect of heavy metal pollution on seed germination and seedling growth of peanut and soybean[J]. Journal of Yunnan Normal University(Natural Sciences Edition), 2021, 41(1): 64-69.
- [6] 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.
- [7] 李克香.土壤湿法消解过程对检测结果准确度的影响[J].资源节约与环保,2021(4):48-49.
LI Kexiang. The influence of soil wet digestion process on the accuracy of test results [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2021(4): 48-49.
- [8] 王仁浪,周志喜,吴木繁,等.土壤中铜铅测定中的电热板消解方法研究[J].分析仪器,2021(1):82-86.
WANG Renlang, ZHOU Zhixi, WU Mufan, et al. Electric heating plate digestion method for determination of copper and lead in soil[J]. Analytical Instrumentation, 2021(1): 82-86.
- [9] 王倩,直俊强,石奥,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 11 种金属元素[J].中国无机分析化学,2021,11(1):7-11.
WANG Qian, ZHI Junqiang, SHI Ao, et al. Simultaneous determination of eleven kinds of metal elements in soil by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 7-11.
- [10] 付硕,刘淑梅,秦淑国,等.超级微波消解-ICP-MS/MS 串联质谱法测定农产品中 6 种重金属[J].现代食品,2020(24):177-179,190.
FU Shuo, LIU Shumei, QIN Shuguo, et al. Determination of six heavy metals in agricultural products by ultra microwave digestion-inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Modern Food, 2020 (24): 177-179, 190.
- [11] 何霜,寻知庆,林毅韵,等.超级微波-ICP-MS 法测定不同基质化妆品中总锡含量[J].香料香精化妆品,2017(6):39-42.
HE Shuang, XUN Zhiqing, LIN Yiyun, et al. Determination total content of tin in cosmetics by super microwave digestion coupled with ICP-MS[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2017(6): 39-42.
- [12] 刘小云,刘俊妮,梁琼,等.超级微波消解-ICP/MS 法测定百合干中 17 种无机元素[J].疾病预防控制中心通报,2017,32(2):84-86.
LIU Xiaoyun, LIU Junwei, LIANG Qiong, et al. Determination of 17 inorganic elements in lilium dried by super microwave digestion-ICP/MS[J]. Bulletin of Disease Control & Prevention (China), 2017, 32(2): 84-86.

- [13] 张玮玮, 蒋俊平, 李浩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(3): 605-613.
- ZHANG Yiwei, JIANG Junping, LI Hao, et al. Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of rare earth elements in soil [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(3): 605-613.
- [14] 中华人民共和国国家环境保护部. 土壤和沉积物金属元素总量的消解-微波消解法: HJ 83—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Ministry of Environmental Protection, People's Republic of China. Soil and sediment-digestion of total metal elements-microwave assisted acid digestion method: HJ 83—2017 [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [15] 赵一霖, 霍需霖, 李吉龙, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法高效测定不同基质食品中 27 种矿物质元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2404-2410.
- ZHAO Yilin, HUO Peilin, LI Jilong, et al. Determination of 27 elements in different food matrix by super microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(10): 2402-2410.
- [16] VOICA C, DEHELEAN A, IORDACHE A, et al. Method validation for determination of metals in soils by ICP-MS [J]. Romanian Reports in Physics, 2012, 64(1): 221-231.
- [17] ROJE V. A fast method for multi-metal determination in soil samples by high-resolution inductively-coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2010, 22(2): 135-139.
- [18] 陈璐, 李霞, 李增梅, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定山东小麦中铬、镍、铜、砷、镉、铅、锌的含量及质量控制[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 66-70.
- CHEN Lu, LI Xia, LI Zengmei, et al. Determination and quality control of chromium, nickel, copper, arsenic, cadmium, lead and zinc in wheat in Shandong province by ICP-MS with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 66-70.