

ICP-MS 测定土壤重金属元素消解方式的探索

孟茹^{2,4}, 杜金花^{1,2*}, 刘云华^{1,2}, 罗林涛^{1,3}, 何克^{1,2}, 刘民武^{1,2}, 刘博^{1,3}

1. 陕西省土地整治重点实验室, 陕西 西安 710075
2. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710064
3. 陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安 710075
4. 珠海市规划设计研究院, 广东 珠海 519000

摘要 为改进湿法消解有机质含量偏高土壤样品的方法, 通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对比了双氧水-氢氟酸-硝酸(H_2O_2 -HF- HNO_3)、盐酸-硝酸-氢氟酸(HCl- HNO_3 -HF)、王水-逆王水-硝酸-氢氟酸(NO_2Cl - $H_2[(N_3O_8)Cl]$ - HNO_3 -HF)、双氧水-盐酸-硝酸-氢氟酸(H_2O_2 -HCl- HNO_3 -HF)以及烧失量法-硝酸-氢氟酸(LOI- HNO_3 -HF)5种不同消解体系对国家土壤成分分析标准物质 GSS-1a—GSS-8a 样品中铜(Cu)、铬(Cr)、铅(Pb)、镉(Cd)、镍(Ni)、锌(Zn)等重金属元素的萃取效率。以¹⁰³Rh 作为 ICP-MS 测定时的内标元素, 不同测定元素选择合适的监测模式, 结果表明, 设定 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率, 选择 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 烧灼恒温时长 3 h, 冷却后再用硝酸和氢氟酸进行消解时, Cu, Cr, Pb, Cd, Ni 和 Zn 消解效果最好, 加标回收率实验结果表明, 标准物质测定值与标准值之间无显著差异, 加标回收率为 $91\%\sim 105\%$, 表明该方法的准确度和精密性均符合要求, 双氧水-氢氟酸-硝酸(H_2O_2 -HF- HNO_3)体系和双氧水-盐酸-硝酸-氢氟酸(H_2O_2 -HCl- HNO_3 -HF)体系中由于双氧水受热分解剧烈, 消解液易溅出到电热板上导致测试结果偏低; 盐酸-硝酸-氢氟酸(HCl- HNO_3 -HF)体系和王水-逆王水(硝酸-氢氟酸(NO_2Cl - $H_2[(N_3O_8)Cl]$ - HNO_3 -HF)消解体系的测试结果稳定性较差, 可能是 Cl^- 对仪器的测试产生了质谱干扰, 且在敞开体系中, Cl^- 易与 Cr^{6+} 形成 CrO_2Cl_2 挥发至空气中, 致使 Cr 元素测试结果偏低, 因此在消解土壤样品时最好避免大量 Cl^- 的引入。同时将以上方法也应用到采自于大九湖泥炭地高有机质的土壤样品的对比分析, 结果均表明烧失量法-硝酸-氢氟酸消解体系消解的更为彻底, 且加酸量少、干扰小, 测试结果稳定, 因此该方法适宜于对大批量有机物含量偏高的样品进行消解。

关键词 土壤; 重金属元素; 电感耦合等离子质谱; 湿法消解

中图分类号: O433.5⁺9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2122-07

引言

随着社会经济和工业化进程的不断推进, 具有全球性影响的土壤环境问题日益尖锐, 严重威胁人类的健康和生存, 中国的土壤环境污染形势十分严峻^[1]。国务院于 2016 年 5 月出台了《土壤污染防治行动计划》(也称为“土十条”), 基本确定了中国“十三五”期间生态环境保护主要工作方向。其中, 土壤重金属污染是目前我国急需解决的突出环境问题, 因其具有隐蔽性、长期性、累积性和不可逆转等特点, 人类

对重金属污染造成的危害往往后知后觉。土壤重金属污染不仅会导致土壤肥力和农作物产量下降, 还会通过食物链对人体产生影响, 在一定条件下, 蓄积在土壤中的重金属会重新释放, 被淋洗进入水体, 或随着被风吹起的土壤颗粒进入空气, 造成二次污染^[2]。开展对土壤作为环境载体的重金属污染分析技术研究, 即符合国家的需求也是直接解决环境难题的技术支撑。

近年来关于各类环境介质中的重金属元素含量分析的手段很多, 归纳起来主要有以下几种: (1)分光光度法——由于仪器简单、分析成本低而得到应用, 但是样品处理比较复

收稿日期: 2020-11-09, 修订日期: 2021-03-21

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41602179), 陕西省重点研发计划项目(2019SF-245), 国土资源调查项目([2019]001), 中央高校基金项目高新技术研究支持计划项目(300102278201)资助

作者简介: 孟茹, 1996年生, 长安大学地球科学与资源学院硕士研究生 e-mail: 1005639821@qq.com

* 通讯作者 e-mail: dujinhua@chd.edu.cn

杂；(2)原子吸收光谱法——每次只能测定一种元素，分析速度比较慢；(3)X 射线荧光光谱法——此法存在元素之间易相互干扰；(4)电化学法——在重金属测试方面近年来在不断减少。电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)因其具有灵敏度高、检出限低、干扰少、分析速度快以及能同时测定多种元素等的优点，是分析痕量/超痕量元素最有前景的技术之一^[3-4]。

ICP-MS 作为一种先进的分析方法，仪器精密度本身要求极高，样品前处理是保证测量结果准确的一个不容忽视的环节。由于我国土壤类型丰富，且不同区域污染物类型、污染状况不尽相同，对土壤样品进行消解时常难以达到方法的普适性，特别是对于有机物含量过高的土壤/沉积物样品，一般的酸解法难以完全将其消解，从而会引起测试结果的误差。目前常用于土壤样品预处理的消解体系有双氧水-硝酸-氢氟酸($\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3\text{-HF}$)^[5-6]、硝酸-盐酸-氢氟酸-双氧水($\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-H}_2\text{O}_2$)^[7]、王水-氢氟酸($\text{NO}_2\text{Cl-HF}$)^[8]、硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸($\text{HNO}_3\text{-HF-HCl-HClO}_4$)^[9-10]、反王水($\text{H}_2\text{[(N}_3\text{O}_8)\text{Cl}]$)消解^[11]等，上述体系中的氢氟酸主要用于破坏土壤晶格以提取晶格中的元素，硝酸和盐酸因其强氧化性和络合作用用于溶解土壤中可溶元素进入试液，高氯酸和双氧水主要起到消解有机质的作用。在实验过程中，消解有机质含量较高的土壤样品时，常常会在消解罐壁上吸附有机质，吸附的有机质会富集部分金属元素，导致元素检测值偏低，少量的研究通过使用双氧水、盐酸或高氯酸去除“部分”有机质^[12]，但使用高氯酸去除有机质时可能因使用不当引起爆炸，在排酸过程中因沸点高难以排尽，且在使用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定过程中 Cl^- 易与 Ar 形成多原子离子对所测元素(如 Cr 等)产生干扰。用双氧水代替高氯酸，也存在因其强氧化性反应剧烈导致样品外溅的风险，致使测定值偏低。

本研究探索针对有机质含量较高土壤样品的消解方法，尽可能少用剧毒、剧腐蚀的化学试剂，且能够更高效、快速地测定土壤中的 Cu, Cr, Pb, Cd, Ni 和 Zn 等重金属的浓度，

尝试先用烧失量法对土壤样品进行前处理，通过高温煅烧使有机物氧化分解，然后加入硝酸和氢氟酸对样品进行消解，且与 4 种常规的消解方法进行对比分析，以期为批量消解有机物含量高的土壤样品提供有效方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

主要分析仪器有赛默飞 X₇ 系列电感耦合等离子体质谱仪；电子天平，德国赛多利斯 BT25S 型，最小分度为 0.01 mg；101A-3E 电热鼓风干燥箱，上海实验仪器有限公司；防腐加热板，北京莱伯泰科有限公司；Milli-Q 超纯水处理系统，美国 Millipore 公司；美国 Savillex 亚沸蒸酸器 DST-1000；GJXSL-02A-1200 型马弗炉，洛阳耐特实验设备有限公司。

主要试剂均采自国药集团化学试剂有限公司。过氧化氢(优级纯)，硝酸、氢氟酸和盐酸(分析纯)，实验中所用酸都经过亚沸蒸酸器 DST-1000 一次提纯；实验中使用超纯水(经 Milli-Q 超纯水处理系统处理，电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)；Cu, Cr, Pb, Cd, Ni, Zn 和 Rh 单元元素溶液标准物质标准值均为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，购于国家有色金属及电子材料分析测试中心；8 个土壤标准物质选用中国地质科学院地球物理化学勘查研究所研制的 GSS-1a—GSS-8a，揽括了中国东南北区域的土壤类型。

1.2 样品

实验共选用 8 个土壤标样，分为 5 组，其中每组 GSS-1a 和 GSS-8a 各加 1 个平行样，1 个空白样，即每组有 11 个样品。首先准确称取样品[(45 ± 1) mg]于 12 mL 聚四氟乙烯干锅中，少量超纯水润湿备用；根据实验不同设计，前 2 步或前 3 步的消解过程如表 1 所示，消解结束后，继续加入 1 mL HNO_3 蒸干，之后加入 2.5 mL 40% HNO_3 加盖放置在 150 °C 防腐电板上复溶约 4 h，冷却后用 2% HNO_3 定容至 50 mL，待测。

表 1 五种不同的消解体系主要消解过程

Table 1 Main digestion processes of five different digestion systems

消解方式编号	消解过程	备注
M-1	1 mL HF+0.5 mL HNO_3 , 150 °C 加热至湿干状态	去除硅
	1 mL H_2O_2 , 100 °C 加盖加热约 2 h 后蒸干	去除有机质
	1 mL HF+1 mL HNO_3 +0.5 mL H_2O_2 , 150 °C 加盖加热约 6 h 后开盖蒸干	消解待测元素至试液
M-2	1 mL HF+0.5 mL HNO_3 , 150 °C 加热至湿干状态	去除硅
	1 mL HF+1 mL HNO_3 +1 mL HCl, 150 °C 加盖加热约 6 h 后开盖蒸干	消解待测元素至试液
M-3	1 mL HF+0.5 mL HNO_3 , 150 °C 加热至湿干状态	去除硅
	0.5 mL HF+2 mL 王水, 150 °C 加盖加热约 6 h 后蒸干 2 mL 逆王水, 150 °C 加盖加热约 6 h 后开盖蒸干	消解待测元素至试液 再次消解待测元素至试液
M-4	1 mL HF+0.5 mL HNO_3 , 150 °C 加热至湿干状态	去除硅
	1 mL H_2O_2 +0.5 mL HNO_3 , 100 °C 加盖加热约 2 h 后蒸干 1 mL HF+1 mL HNO_3 +0.5 mL HCl, 150 °C 加盖加热约 6 h 后开盖蒸干	去除有机质 消解待测元素至试液
M-5	1 mL HF+0.5 mL HNO_3 , 150 °C 加热至湿干状态	称取样品为烧失后的样品，去除硅
	1 mL HF+1 mL HNO_3 , 150 °C 加盖加热约 6 h 后开盖蒸干	消解待测元素至试液

1.3 标准溶液配制

采用重量法准确称取一定质量 Cu, Cr, Pb, Cd, Ni, Zn 和 Rh 单元素溶液标准物质, 配置 Cr, Ni, Cu, Zn 和 Rh 一级混合标准储备溶液, 其浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Cd 和 Pb 配置单元素的一级储备溶液, 浓度均为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。然后分别称量一定质量的一级储备溶液, 用 2% 硝酸配置不同浓度范围标准系列, Cr, Ni, Cu 和 Zn 标准溶液系列为 0, 5, 10, 20 和 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Cd 标准溶液系列为 0, 0.5, 1, 2 和 $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Pb 标准溶液系列为 0, 20, 50, 100 和 $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。作为内标溶液的 Rh, 测定时配置浓度 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 样品 ICP-MS 测定

样品及其标准曲线测定前, 使用最高浓度标准系列和内标溶液进行了 P/A 调谐, 使脉冲响应与模拟响应的线性符合同一线性响应规律, 由于土壤样品基体较为复杂, 需要把控噪音背景和质谱干扰物的含量, 获得最佳灵敏度的同时有效降低氧化物的产率, 控制 CeO/Ce(156/140) 在 0.3% 以下。

2 结果与讨论

2.1 不同消解体系检出限

表 2 不同消解体系各元素方法检出限

Table 2 Detection limits of each element method in different digestion systems

元素	消解体系					土壤详查标准/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	M-1/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	M-2/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	M-3/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	M-4/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	M-5/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
Cr	0.12	0.08	0.71	0.07	0.05	<0.4
Ni	0.07	0.09	0.17	0.09	0.07	<0.3
Cu	0.04	0.05	0.07	0.05	0.03	<0.6
Zn	0.25	0.12	0.11	0.31	0.18	<2.0
Cd	0.01	0.01	0.10	0.01	0.01	<0.03
Pb	0.02	0.04	1.19	0.04	0.05	<2.0

表 3 土壤样品烧失量

Table 3 Burning loss of soil samples

样品编号	GSS-1a	GSS-2a	GSS-3a	GSS-4a	GSS-5a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-8a
烧失量(LOI)/%	15.14	5.53	3.51	5.54	6.54	12.08	14.2	6.33
Corg./%	(6.8)	0.71 ± 0.05	0.65 ± 0.06	0.42 ± 0.04	(0.2)	(0.2)	1.18 ± 0.08	0.50 ± 0.05
TC/%	7.87 ± 0.26	1.37 ± 0.03	0.69 ± 0.05	0.46 ± 0.03	(0.2)	0.23 ± 0.02	1.30 ± 0.06	1.91 ± 0.07

M-2(盐酸-硝酸-氢氟酸体系): 采用盐酸消解会导致 ^{52}Cr , ^{60}Ni 受到 $^{35}\text{ClOH}^+$, $^{37}\text{ClO}^+$, Na^{35}Cl 等多原子离子干扰, 侯鹏飞等^[13]详细研究了不同浓度盐酸对分析信号强度的影响, 结果表明在盐酸浓度较低, 待测元素含量偏高的情况下, 待测元素信号强度远大于干扰元素信号强度, Cl^- 产生的干扰不明显可忽略, 本次加入较少的盐酸, 测试结果见表 4 所示, 在误差范围内达到了一致的结果, 但是对于有机质含量较高的土壤见 2.3 节实际样品验证。

M-3(王水-反王水-硝酸-氢氟酸体系): 美国环境保护(USEPA)3050 和国际标准化组织(ISO)11466 中均认为王水可以较完全地消解土壤中的微量元素, 王水消解法也被国际

根据《环境监测分析方法标准修订技术导则》(HJ168—2010), 方法检出限(MDL) = $t(n-1, 0.99) \times S \times D$ (t 为自由度, S 为标准偏差, D 为样品稀释倍数)。实验中对五种不同消解体系的 Cu, Cr, Pb, Cd, Ni 和 Zn 六个元素的空白试样进行 10 次平行测定, 置信度为 99%, 自由度 $n-1$ 查表得 $t(9, 0.99) = 2.821$, $D \approx 1000$ (稀释约 1000 倍) 计算出检出限, 与《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》中 ICP-MS 法测试各元素的方法检出限相对比, 除了 M-3(王水和逆王水消解)中的 Cr 和 Cd 元素不符合设定要求, 其他均远远小于设定要求(如表 2 所示)。

2.2 不同消解体系元素测定结果

通过对 8 个土壤标准物质采用 5 种不同的消解方式消解, 对试样进行 10 次平行 ICP-MS 测定, 结果见表 4。

M-1(双氧水-氢氟酸-硝酸): 由于双氧水不仅能有效去除土壤样品中的部分有机质, 而且化学成分单一性不会对测试结果产生干扰, GSS-7a 采自雷州半岛背景区土壤, 有机碳含量较高(见表 3), 滴入几滴双氧水后会剧烈反应, 消解液喷溅, 从而导致测试结果低于标准值, 因此对于有机质含量高的土壤, 慎用此类消解方式。

上公认用于测量土壤中各微量元素的含量, 王啸等^[11]也用逆王水对标准土壤样品的碘和溴进行了测定, 效果理想, 实验选用王水-逆王水-硝酸-氢氟酸体系消解样品中的 6 种重金属元素, 如表 4 结果所示, Cr 元素的结果低于标准值, 原因可能在敞开体系中大量 Cl^- 的引入, 导致 Cr 以 CrO_2Cl_2 的形式挥发, 使测试结果偏低, 且该消解体系难以溶解有机质含量偏高的土壤如 GSS-1a。

M-4(双氧水-盐酸-硝酸-氢氟酸体系): 为避免 M-1 中直接加入双氧水导致样品溅出的情况, 在滴入双氧水之前先加入 0.3 mL 硝酸进行中和, 测试结果如表 4 所示, 加入盐酸-双氧水能较好的去除土壤样品中的有机质, 测试结果与标准

值在误差范围内一致,但此消解方式对于有机质含量很高的土壤有待进一步实验。

M-5(烧失-硝酸-氢氟酸体系):通过高温煅烧使有机物

氧化分解,胡彩莉^[14]对中国北方有机质含量不同的几类类型土壤进行了烧失量测定实验,结果表明选择 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 2 h 即可完成有机物分解且不会造

表 4 五种不同消解体系的元素测试结果 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 4 Element test results of five digestion systems ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

样品号	元素	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	SD(标准值)
GSS-1a	Cr	41±0.7	40±1.2	36±0.8	42±0.9	45±0.5	44±3
	Ni	16.4±0.3	15.9±0.5	13.1±0.5	17.0±0.5	17.1±0.4	16.9±1.5
	Cu	43±1	41±1	39±1	44±1	42±1	42±5
	Zn	491±5	472±6	390±8	485±7	474±3	475±30
	Cd	2.6±0.1	2.7±0.1	1.9±0.1	2.7±0.1	2.7±0.1	2.5±0.2
	Pb	322±3	338±4	238±4	333±3	331±7	339±12
GSS-2a	Cr	48±0.8	51±1.2	47±1.1	53±0.8	53±1.1	52±4
	Ni	23±0.7	24±0.5	24±0.9	25±0.9	24±0.5	24±2
	Cu	20±0.4	21±0.3	21±0.6	22±0.6	21±0.4	20±2
	Zn	58±0.7	61±1	62±1.5	63±1.3	61±0.9	58±3
	Cd	0.20±0.03	0.21±0.03	0.23±0.04	0.21±0.03	0.21±0.03	0.2±0.02
	Pb	26±0.5	28±1.2	27±0.4	27±0.2	27±0.3	27±2
GSS-3a	Cr	31±0.5	33±0.7	30±0.9	32±1.2	34±0.7	35±3
	Ni	15±0.4	16±0.4	15±0.5	16±0.6	15±0.5	15±1
	Cu	13.1±0.3	13.8±0.2	15.1±0.5	13.8±0.5	13.1±0.3	13.4±1.1
	Zn	39±0.6	40±0.6	41±0.6	40±1.2	39±0.5	39±3
	Cd	0.080±0.023	0.096±0.020	0.093±0.034	0.087±0.022	0.079±0.023	0.079±0.012
	Pb	30±0.3	31±0.6	29±1.5	28±0.6	30±0.4	28±2
GSS-4a	Cr	81±2	83±2	74±2	85±2	84±1	81±4
	Ni	36±0.5	36±0.9	36±1	37±0.7	36±1	36±2
	Cu	45±0.4	46±1.3	45±1	47±0.9	45±1	43±2
	Zn	91±1	93±2	91±1	93±2	92±1	92±3
	Cd	0.09±0.02	0.12±0.02	0.11±0.02	0.11±0.02	0.09±0.02	0.11±0.02
	Pb	39±0.6	40±0.5	37±1.8	39±0.6	38±0.9	37±3
GSS-5a	Cr	111±3	112±3	104±2	114±3	113±3	113±7
	Ni	38±0.7	39±0.9	38±2.4	39±1.2	38±0.6	38±2
	Cu	148±3	152±3	151±11	154±5	149±2	147±10
	Zn	167±1	171±3	175±10	175±5	168±2	172±7
	Cd	0.16±0.03	0.18±0.04	0.17±0.02	0.18±0.04	0.16±0.03	0.16±0.03
	Pb	246±3	245±4	242±4	239±7	241±4	245±14
GSS-6a	Cr	82±1.4	86±1	79±1.5	89±2.8	87±4.2	86±8
	Ni	76±1	81±1.6	80±1.7	84±2.6	82±2.9	75±6
	Cu	357±7.3	373±5.4	368±10.9	389±8	382±11.1	358±18
	Zn	1 510±15.3	1 611±19.4	1 605±38.7	1 650±38.4	1 568±51	1 527±79
	Cd	0.03±0.02	0.03±0.02	0.03±0.02	0.03±0.01	0.03±0.03	-0.5
	Pb	468±6	484±3	458±14	467±5	481±6	478±16
GSS-7a	Cr	283±41	388±6	324±8	397±6	382±6	379±24
	Ni	150±2	226±6	220±9	228±9	218±4	217±8
	Cu	58±1	86±2	85±2	89±3	85±1	84±7
	Zn	142±2	211±3	206±5	216±4	209±2	187±13
	Cd	0.03±0.01	0.04±0.02	0.04±0.02	0.04±0.02	0.04±0.03	-0.23
	Pb	12±0.2	19±0.3	19±0.5	19±0.4	19±0.3	18.3±2.1
GSS-8a	Cr	66±0.8	64±1.8	59±1.5	66±1.8	69±1.5	65±4
	Ni	29±0.5	29±1.1	29±0.7	31±0.7	30±1.1	30±2
	Cu	25±0.4	24±0.8	25±0.8	26±0.5	25±0.6	24±2
	Zn	67±0.9	65±1.6	65±0.9	67±1.4	66±1.5	66±3
	Cd	0.16±0.03	0.17±0.03	0.18±0.03	0.15±0.04	0.13±0.03	0.14±0.02
	Pb	22±0.4	22±0.4	21±0.3	21±0.3	21±0.4	21±2

成非有机质的分解,因此 M-5 采用此预设条件对样品进行烧失,样品的具体烧失量如表 3 所示,再用硝酸-氢氟酸体系消解样品,结果如表 4 所示,测试结果与标准值在误差范围内一致,方法检出限明显优于 M-1—M-4 消解方式(见表 2),且加酸种类少,干扰小,测试结果更为准确,该消解方式可以有效去除有机质,针对有机质含量高的土壤也无需额外加酸加碱去消解,对于土壤类的消解具有普适性。

2.3 加标回收率实验

表 5 加标回收率结果测试值($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 5 Standard recovery result Test value ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

元素	样品号	测定值	加标量	加标测定值	加标回收率/%	元素	样品号	测试值	加标量	加标测定值	加标回收率/%
Cr	1a	51.23	20	69.59	91.8	Ni	1a	20.62	20	39.72	95.5
	2a	55.19	20	75.26	100.3		2a	27.22	20	45.42	91.0
	3a	35.73	20	55.69	99.8		3a	15.49	10	25.53	100.4
	4a	86.65	20	106.8	100.8		4a	38.79	20	59.45	103.3
	5a	119.6	20	138.8	96.1		5a	40.72	20	60.65	99.7
	6a	89.95	20	108.3	91.8		6a	82.73	200	278.30	97.8
	7a	406.5	200	611.0	102.2		7a	254.1	200	441.59	93.7
	8a	70.85	20	90.57	98.6		8a	36.16	20	56.57	102.1
Cu	1a	46.03	20	65.22	96.0	Zn	1a	515.0	200	715.7	100.4
	2a	20.22	20	39.19	94.9		2a	58.63	20	79.19	102.8
	3a	13.46	10	23.53	100.7		3a	39.30	20	58.02	93.6
	4a	46.52	20	66.62	100.5		4a	101.6	200	293.1	95.8
	5a	159.5	200	351.8	96.2		5a	185.2	200	375.5	95.2
	6a	375.9	200	563.7	93.9		6a	1 653	200	1 835	91.0
	7a	96.77	200	279.3	91.3		7a	200.6	200	403.3	101.4
	8a	25.44	20	46.35	104.6		8a	71.58	200	261.9	95.2
Cd	1a	2.710	0.2	2.901	95.4	Pb	1a	367.5	200	570.4	101.4
	2a	0.202	0.2	0.404	100.9		2a	27.29	20	48.08	104.0
	3a	0.079	0.2	0.265	93.4		3a	27.88	20	48.89	105.0
	4a	0.114	0.2	0.297	91.5		4a	38.48	20	58.76	101.4
	5a	0.162	0.2	0.357	97.4		5a	248.5	200	457.4	104.4
	6a	0.525	0.2	0.715	95.0		6a	501.9	200	705.2	101.7
	7a	0.247	0.2	0.436	94.8		7a	19.63	20	39.65	100.1
	8a	0.145	0.2	0.355	104.8		8a	21.88	20	42.81	104.7

2.4 消解方式适用性

通过上述分析,为进一步检验 M-2(盐酸-硝酸-氢氟酸体系)、M-4(双氧水-盐酸-硝酸-氢氟酸体系)和 M-5(烧失-硝酸-氢氟酸体系)对有机质含量较高土壤的消解效果,选取了湖北省神农架大九湖泥炭地的 3 个有机质含量较高的土壤样品(NL1724, NL1728 和 NL1729,其中 NL1729 加了一组平行样),分别采用 M-2, M-4 和 M-5 方法进行消解,三个样品烧失量分别为 15.9%, 13.4% 和 21.4%,使用 M-4 消解有机质含量很高的 NL1729 时,双氧水的加入导致消解液反应剧烈,样品有所喷溅,各元素的测定值均偏低(如表 6 所示)。其余样品 Cu, Zn 和 Cd 的三种消解方式的测试结果在误差范围内一致,而 Cr, Ni 和 Pb 的测试值, M-2 和 M-4 消解方式的结果低于 M-5 的测定值,其中 Cr 元素的比值约为 92.7%~96.7%, Ni 元素比值约为 77.1%~81.5%,而 Pb 元素的比值约为 90.6%~92.9%,原因可能是加入盐酸和双

氧水不能完全消解样品且引入了 Cl^- 对所测元素产生了干扰原子,综上所述,烧失-硝酸-氢氟酸体系(M-5)不仅通过烧失去除了有机质,消解彻底,同时也不会在消解罐附着残留物,该消解方式具有普适性得到了进一步验证。

3 结 论

通过对国家土壤成分分析标准物质 GSS-1a—GSS-8a 采用 5 种不同湿法消解体系(双氧水-氢氟酸-硝酸、盐酸-硝酸-氢氟酸体系、王水-反王水体系、双氧水-盐酸-硝酸-氢氟酸体系和烧失-硝酸-氢氟酸体系)对 Cu, Cr, Pb, Cd, Ni 和 Zn 消解效果对比,以 ^{103}Rh 作为 ICP-MS 测定时的内标元素,不同测定元素选择合适的监测模式,结果表明,(1)使用电热板消解时,直接滴入双氧水消解有机质含量偏高的样品,会因反应剧烈致使样品溅出,对测试结果产生影响;(2)盐酸的

表 6 大九湖泥炭地土壤样品检测结果
Table 6 Results of soil samples in Da Jiu hu Peatland

样品号	消解方式	元素/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)					
		Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
NL1724	M-2	104.9±1.5	39.8±0.47	37.4±0.3	106.1±1.4	0.57±0.09	30.2±0.4
	M-4	103.8±1.0	39.2±0.3	37.2±0.5	106.4±0.5	0.57±0.08	30.2±0.5
	M-5	111.4±1.4	49.9±0.8	39.4±0.5	108.6±1.3	0.57±0.07	32.7±0.3
NL1728	M-2	88.9±1.1	27.9±0.6	28.8±0.4	80.6±1.1	0.24±0.06	28.4±0.3
	M-4	87.6±0.9	27.5±0.5	28.7±0.3	80.0±1.1	0.24±0.05	28.6±0.3
	M-5	91.9±0.5	34.7±0.7	29.6±0.4	81.6±0.8	0.25±0.03	30.8±0.4
NL1729	M-2	80.7±0.5	22.0±0.4	27.7±0.3	54.6±0.7	0.20±0.05	27.9±0.4
	M-4	69.5±0.5	18.6±0.4	23.8±0.3	47.2±0.7	0.18±0.03	24.1±0.3
	M-5	83.6±2.0	27.0±0.6	27.8±0.4	55.4±0.9	0.22±0.03	30.8±0.7
NL1729-R	M-2	79.9±0.7	21.9±0.3	27.4±0.3	53.9±0.8	0.22±0.07	28.3±0.4
	M-4	77.8±0.6	21.2±0.3	26.6±0.3	51.8±0.8	0.23±0.03	27.0±0.4
	M-5	83.9±0.6	27.5±0.3	28.3±0.3	56.6±0.8	0.24±0.05	30.6±0.3

加入不仅会对仪器测定产生质谱干扰导致测试结果误差偏大,且大量的 Cl^- 易与 Cr^{6+} 形成 CrO_2Cl_2 挥发至空气中,因此,在敞开体系中消解样品时,应尽量避免 Cl^- 的加入;(3)对比五种消解方法对标准土壤样品中 6 种重金属的溶解效率,结果表明,其中盐酸-硝酸-氢氟酸体系、双氧水-盐酸-硝酸-氢氟酸体系和烧失-硝酸-氢氟酸体系针对有机质含量偏高

的土壤样品消解效果较好,通过对有机质含量较高的大九湖泥炭地的土壤样品对比分析,烧失量法-硝酸-氢氟酸消解体系对土壤样品的萃取效率最高,测试结果也最为稳定,而且加酸量少、干扰少、操作相对简单,适宜于对大批量有机物含量偏高的样品进行消解。

References

- [1] Wang Y G, Qi Y, Hu J L, et al. Environment International, 2014, 73: 413.
- [2] Minkina T M, Mandzhieva S S, Chaplygin V A, et al. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 174: 113.
- [3] HU Xin(胡 忻). Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量), 2009, 18(2): 84.
- [4] XIAO Ya-bing, CAI Guo-rui, WANG Wei(肖亚兵,蔡国瑞,王 伟). Food Research and Development(食品研究与开发), 2013, 34(8): 124.
- [5] WANG Jing, HUANG Wei-xiong, LIANG Xu-xia, et al(王 晶,黄伟雄,梁旭霞,等). Journal of Environment and Health(环境与健康杂志), 2016, 33(5): 448.
- [6] CHU Zhuo-dong, XIAO Ya-bing, LIU Wen-ju, et al(褚卓栋,肖亚兵,刘文菊,等). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2009, 25(5): 57.
- [7] ZHOU Xiao-chun, LIU Shu, DENG Zong-hai, et al(周小春,刘 澍,邓宗海,等). Environmental Protection Science(环境保护科学), 2011, 37(1): 60.
- [8] Gaudino S, Galas C, Belli M, et al. Accreditation & Quality Assurance, 2007, 12(2): 84.
- [9] LI Rui-ping(李锐平). Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量), 2015, 24(1): 58.
- [10] Wasim Yawar, Kashif Naeem, Perveen Akhter, et al. Journal of Saudi Chemical Society, 2010, 14(1): 125.
- [11] WANG Xiao, ZHAN Xiang-juan, GAO Hang, et al(王 啸,展向娟,高 航,等). Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量), 2019, 28(1): 55.
- [12] SONG Xin-lai, WANG Yao-jing, ZHANG Zhuo, et al(宋鑫莱,王耀晶,张 琢,等). Journal of Agro-Environment Science(农业环境科学学报), 2015, 34(8): 1522.
- [13] HOU Peng-fei, JIANG Ye, CAO Lei(侯鹏飞,江 冶,曹 磊). Journal of Geology(地质学刊), 2019, 43(1): 166.
- [14] HU Cai-li, MA Yu-zhen, GUO Chao, et al(胡彩莉,马玉贞,郭 超,等). Earth and Environment(地球与环境), 2016, 44(1): 110.

Exploration of Digestion Method for Determination of Heavy Metal Elements in Soil by ICP-MS

MENG Ru^{2,4}, DU Jin-hua^{1,2*}, LIU Yun-hua^{1,2}, LUO Lin-tao^{1,3}, HE Ke^{1,2}, LIU Min-wu^{1,2}, LIU Bo^{1,3}

1. Shaanxi Key Laboratory of Land Consolidation, Xi'an 710075, China
2. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710064, China
3. Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an 710075, China
4. Zhuhai Institute of Urban Planning and Design, Zhuhai 519000, China

Abstract In order to improve the wet digestion of soil samples with high organic matter content, this paper by ICP-MS compared to analyze Copper (Cu), Chromium (Cr), Lead (Pb), Cadmium (Cd), Nickel (Ni) and Zinc (zinc) in national soil component analysis standard materials (GSS-1a—GSS-8a) by five different digestion systems, and they were the H₂O₂-HF-HNO₃, HCl-HNO₃-HF, HNO₃ · 3HCl-3HNO₃ · HCl-HNO₃-HF, H₂O₂-HCl-HNO₃-HF and LOI-HNO₃-HF. ¹⁰³Rh was used as the internal standard element in the determination of ICP-MS, and the appropriate monitoring mode was selected for different determination elements. The results showed that the digestion effect of Cu, Cr, Pb, Cd, Ni and Zn was the best when setting the heating rate of 3 °C · min⁻¹, calcining at 550 °C for 3 h, and then digesting with nitric acid and hydrofluoric acid after cooling. The results of standard addition recovery experiment shown that there was no significant difference between the measured value and the standard value of the standard substance. The recovery rate of standard addition is 91%~105%, which shown that the accuracy and precision of this method met the requirements. In the hydrogen peroxide-hydrofluoric acid-nitric acid system and hydrogen peroxide-hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid system, the decomposition of hydrogen peroxide is severe when heated, and the digestion solution is easy to splash, resulting in low test results. The test results of hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid system and aqua regia-aqua regia-nitric acid-hydrofluoric acid digestion system are not stable, which may be due to the interference of Cl⁻ on the mass spectrum of the instrument, and in the open system, CrO₂Cl₁₂ is easy to volatilize during the sample decomposition process, resulting in low Cr content. At the same time, the above methods are also applied to the comparative analysis of soil samples with high organic matter collected from the peat land of Lake Dajiuahu. The result shown that the digestion method of loss on ignition-nitric acid-hydrofluoric acid digestion system was more thorough, with less acid addition, less interference and stable test results, so this method was suitable for digestion of large quantities of samples with high organic matter content.

Keywords Soil; Heavy metal elements; ICP-MS; Wet digestion

(Received Nov. 9, 2020; accepted Mar. 21, 2021)

* Corresponding author