

刘向磊, 孙文军, 文田耀, 等. 三酸分步消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤详查样品中 23 种金属元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 793-800.

LIU Xiang-lei, SUN Wen-jun, WEN Tian-yao, et al. Determination of 23 Metal Elements in Detailed Soil Survey Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Three Acid Stepwise Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 793-800. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201902270026]

三酸分步消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤详查样品中 23 种金属元素

刘向磊^{1,2}, 孙文军^{1,2}, 文田耀^{1,2}, 李永新¹, 王腾飞¹, 刘学理¹, 闫宇¹, 李怀超³

(1. 河南省地矿局第一地质矿产调查院, 河南 洛阳 471023;

2. 河南省国土资源厅生态与勘查地球化学应用工程技术中心, 河南 洛阳 471023;

3. 河南省洛川县环境保护监测站, 河南 栾川 471500)

摘要: 土壤详查样品具有数量大、基质复杂、有机质含量高的特点, 传统上采用多种混合酸体系的消解方法, 不仅会造成有机质消解不完全, 消解后的溶液中常有黑色的碳质存在, 而且样品消解后只用稀硝酸提取, 一些难溶氧化物、硫酸盐、氟化物难以形成可溶性盐, 致使提取不彻底, 若用逆王水提取则易大量引入氯离子造成氯的多原子离子质谱干扰。本文针对上述问题, 充分利用硝酸、氢氟酸、高氯酸的不同特性, 采用电热板控温, 三酸分步加入法消解土壤样品, 对于消解后的样品, 采用硝酸-盐酸(体积比 20:1)作为提取剂, 有效降低了氯的多原子离子质谱干扰且提取彻底。结果表明: 本方法能够消解土壤中有机质和硅酸盐组分, 具有试剂用量少、氯的质谱干扰小、操作流程简单、工作效率高等优点, 方法检出限(3s)更低(0.0008~0.90 mg/kg)。将该方法应用于暗棕壤、石灰岩土壤、黄棕壤国家标准物质中 23 种元素的测定, 其测定结果明显优于传统的消解方法, 相对标准偏差(RSD, n=6)为 0.022%~5.83%, 相对误差为 -8.33%~9.17%, 测定时间与认定值相符。该方法具有较高的适用性和可靠性。

关键词: 土壤详查样品; 金属元素; 硝酸-氢氟酸-高氯酸消解; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 三步加酸控温消解充分利用了硝酸、氢氟酸、高氯酸的不同特性。

(2) 使用该方法提取试样更彻底且有效降低了氯离子的质谱干扰。

(3) 该方法中, 一份溶液可以同时测定 23 种元素, 分析效率高。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

当前, 随着国家生态文明建设的推进, 土壤重金属环境质量详查成为被广泛关注的课题。选择适宜的分析方法是保证详查质量的关键环节之一, 由于电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有多元素、高灵敏度、低背景计数、高效率的检测能力, 正逐步取代电感耦合等离子体发射光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法等方

法, 成为分析土壤样品中金属元素的主要方法^[1-12]。目前, 应用 ICP-MS 分析的土壤样品前处理方法仍存在一定的不足^[13-23]: ①采用四种以上混合酸消解体系, 用酸量大, 降低了单种酸的消解效率, 有机质消解不彻底, 尤其是在高于 200℃ 的温度下, 氢氟酸(沸点 112℃)迅速挥发, 除硅的效果差; ②使用王水提取消解后的样品, 易大量引入 Cl⁻ 而

收稿日期: 2019-02-27; 修回日期: 2019-09-30; 接受日期: 2020-06-03

基金项目: 洛阳市国土资源详查项目资金资助(洛公交易采购[2018]053号)

作者简介: 刘向磊, 硕士, 高级工程师, 主要从事痕量元素分析及分析方法技术研究。E-mail: 378768348@qq.com。

带来多原子离子⁴⁰Ar³⁵Cl对⁷⁵As、³⁵Cl¹⁶O对⁵¹V、¹⁶O¹H³⁵Cl对⁵²Cr等的质谱干扰,致使被干扰元素结果的稳定性差;③微波消解法具有消解样品效率高的优点,但单次处理样品数量少,设备成本高,操作相对复杂,其与操作简便、成本低的电热板消解法相比不具备明显的优势。

本文在前人研究的基础上,针对土壤样品相比地质样品(矿石)有机质含量高、目标元素易消解等特点,以具有代表性的国家土壤标准物质为对象,采用电热板程序升温,硝酸、氢氟酸、高氯酸三步加酸法消解土壤样品,消解后的样品采用硝酸-盐酸(体积比20:1)混合酸提取,定容后用ICP-MS法实现了土壤中钒铬锰钴镍铜锌钼锡铊铅砷铋铷铯铍镓铟钨钽等23种金属元素的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器

ICAP RQ型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher Scientific公司),冷却雾室控制进样温度为5℃,其工作参数为:正向功率1558W,冷却气(Ar)流量13.8L/min,辅助气(Ar)流量0.79L/min,采样深度5mm,采样锥(Ni)孔径1.0mm,截取锥(Ni)孔径0.5mm,测量方式为跳峰,质量通道3,扫描次数50次,驻留时间10ms,冲洗时间10s。

1.2 主要试剂和材料

钒铬锰钴镍铜锌钼锡铊铅砷铋铷铯铍镓铟钨钽等单元素标准储备溶液($\rho = 1000\text{mg/L}$):国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

硝酸-盐酸混合酸:硝酸和盐酸以体积比20:1混合后,用水稀释一倍。

多元素混合标准溶液:由单元素标准储备溶液逐级稀释而成,2%硝酸介质(表1)。该溶液保存期为1个月。

质谱调谐液(1.0 $\mu\text{g/L}$):由钡铋铯钪钽铀铷等元素组成,2%硝酸-0.5%盐酸介质(美国ThermoFisher Scientific公司提供)。

铑(Rh)内标溶液(10 $\mu\text{g/L}$):2%硝酸介质。

实验室超纯水由超纯水系统(美国Millipore公司)制备,电阻率>18M $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸试剂均为优级纯。

1.3 实验步骤

选择包括主要土壤类型,且待测23种金属元素涵盖高、中、低含量段的国家土壤标准物质

表1 多元素标准溶液

Table 1 Standard solution of multiple elements

样品 编号	多元素组合浓度($\mu\text{g/L}$)							
	Cd, In	Li, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, V, As	Be, Mo, Tl	Co, Ga, W, Cs, Sb, Bi	Mn, Ba	Sn	Sr	
1-1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-2	0.010	2.00	0.10	0.50	25.0	0.25	10.0	
1-3	0.020	4.00	0.25	1.00	50.0	0.50	20.0	
1-4	0.050	8.00	0.50	2.00	100	1.00	40.0	
1-5	0.10	10.0	0.75	5.00	200	1.50	60.0	
1-6	0.20	20.0	1.00	10.0	300	2.00	80.0	
1-7	0.50	40.0	1.50	15.0	400	2.50	100	
1-8	1.00	80.0	2.00	20.0	500	3.00	150	
1-9	2.00	100	2.50	25.0	600	4.00	200	
1-10	3.00	120	3.50	30.0	800	6.00	300	
1-11	4.00	160	4.00	35.0	1000	8.00	400	
1-12	5.00	200	5.00	40.0	1200	10.0	500	

GBW07401(暗棕壤)、GBW07403(石灰岩土壤)、GBW07404(黄棕壤)为研究对象。各准确称取标样0.1000g(或经风干、研磨至粒径小于100目的土壤样品)于30mL聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿后加入5mL硝酸,于电热板上低温(150℃)消解15min;加4mL氢氟酸,继续低温(150℃)消解20min;加1mL高氯酸,将电热板升温至240℃,加热至白烟冒尽;取下稍冷,加硝酸-盐酸混合酸5mL,在电热板上120℃提取1min,转入100mL聚乙烯容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,待测。按照与标样相同的处理顺序,同时制备样品空白。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方法的选择

基于土壤详查样品中的有机质含量高和样品基质复杂、数量大等^[24]特点,样品消解采用电热板程序升温,硝酸、氢氟酸、高氯酸三步加酸法:第一步,试样用少许水润湿后加入硝酸,置于150℃电热板上,保持消解温度不变;第二步,为了避免样品中的硅未除尽而氢氟酸迅速挥发,延长氢氟酸的除硅时间(氢氟酸沸点为112℃),继续保持150℃不变,加入氢氟酸除硅;第三步,加入高氯酸,电热板温度升高至240℃,在此温度下,氢氟酸和硝酸迅速挥发,剩余浓高氯酸恒沸液形成强氧化消解体系^[25],控温至白烟冒尽。表2测定结果表明,土壤标准物质GBW07454(陕西省洛川黄土)中23种金属元素的实际含量都在标准物质定值范围内,证明了应用该方法对土壤样品进行消解具有较高的可靠性。

表2 土壤标准物质 GBW07454 中 23 种金属元素的测定结果

Table 2 Analytical results of 23 metallic elements in the GBW07454 soil reference material

待测元素	认定值 (mg/kg)	12次测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	待测元素	认定值 mg/kg	12次测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)
⁷ Li	32 ± 2	30.3	5.01	⁹⁸ Mo	0.72 ± 0.07	0.77	2.79
⁹ Be	1.9 ± 0.1	1.85	3.25	¹¹⁴ Cd	0.175 ± 0.01	0.172	3.54
⁵¹ V	77 ± 4	79.6	1.08	¹¹⁵ In	0.049 ± 0.005	0.048	7.37
⁵² Cr	66 ± 4	66.7	3.36	¹¹⁸ Sn	2.9 ± 0.4	3.05	3.44
⁵⁵ Mn	632 ± 21	615	1.59	¹²¹ Sb	1.13 ± 0.05	1.16	4.95
⁵⁹ Co	12 ± 0.5	11.8	0.67	¹³³ Cs	7.2 ± 0.3	6.98	1.99
⁶⁰ Ni	30 ± 1	29.4	1.98	¹³⁷ Ba	495 ± 16	502	1.06
⁶⁵ Cu	23.6 ± 1.0	24.5	4.13	¹⁸² W	8.3 ± 0.5	8.56	6.06
⁶⁶ Zn	66 ± 2	67.9	3.38	²⁰⁵ Tl	0.59 ± 0.06	0.57	3.81
⁷¹ Ga	14.9 ± 0.4	15.1	0.32	²⁰⁸ Pb	22 ± 1	21.8	0.98
⁷⁵ As	12.9 ± 0.5	13.8	6.08	²⁰⁹ Bi	0.32 ± 0.01	0.31	4.85
⁸⁸ Sr	192 ± 6	197	1.86				

2.2 提取方法的优化

选用国家标准物质 GBW07450 (新疆鄯善盐碱土),按 1.3 节实验步骤消解试样后,保持提取温度和时间不变,使用 3 种方法提取消解后的样品:(A)50% 硝酸(硝酸和水体积比 1:1)5mL;(B)50% 逆王水(逆王水和水体积比 1:1)5mL;(C)硝酸-盐酸混合酸 5mL(硝酸和盐酸体积比为 20:1 混合后,用水稀释一倍)。

图 1 中的测定结果表明,23 种元素采取 A、B、C 三种提取方法的平均回收率分别为 90.9%、97.1% 和 97.9%。用 A 法提取,由于未加盐酸,一些难溶

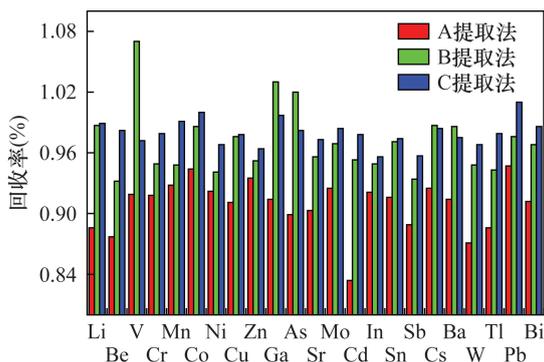


图1 GBW07450 中 23 种金属元素使用 A、B、C 三种提取法回收率比较

Fig. 1 Comparison of recovery of 23 metallic elements pretreated by A, B, C extraction methods in GBW07450

氧化物、硫酸盐、氟化物不能形成可溶性盐^[25],造成提取后在坩埚底部有少量残渣,转移、定容后溶液呈轻微乳白色,23 种金属元素的整体回收率偏低。而 B 法相比 A 法对 23 种金属元素的回收率整体上升,但由于 B 法使用 50% 逆王水作为提取剂,在待测溶液中大量引入了 Cl⁻,ICP-MS 测定时易引起多原子离子的质谱干扰,如:¹⁶O¹H³⁵Cl 对⁵²Cr、³⁶Ar³⁵Cl 对⁷¹Ga、⁴⁰Ar³⁵Cl 对⁷⁵As、¹⁶O³⁵Cl 和¹⁴N + ³⁷Cl 对⁵¹V 的干扰等,造成被干扰元素方法空白值偏高、测定结果的重现性较差。采用 C 法提取,在提取液中加入极少量的盐酸能够使难溶于稀硝酸的硫酸盐、氟化物等难溶性盐类溶解,提取更彻底,而定容后在样品介质中盐酸浓度约为 0.1%,由 Cl⁻引起的质谱干扰相比 B 提取法显著降低。综上所述,实验选用 C 法的硝酸盐酸混合酸作为提取剂。

2.3 同质异位素的干扰校正

用于测定所选择的钼同位素是⁹⁸Mo(丰度 24.13%),而⁹⁸Ru 与⁹⁸Mo 重叠,对钼的测定形成干扰,通过选择质谱干扰较少的¹⁰¹Ru(丰度 17.00%)定量测定试样溶液中钼的浓度,仪器自动计算后转化为⁹⁸Ru 的浓度校正⁹⁸Ru 对⁹⁸Mo 的干扰。选择镉和锡的同位素是¹¹⁴Cd(丰度 28.73%)和¹¹⁵In(丰度 95.70%),而¹¹⁴Sn 与¹¹⁴Cd 重叠、¹¹⁵Sn 与¹¹⁵In 重叠^[26],对镉和锡的测定形成干扰,通过选择质谱干扰少的¹¹⁸Sn(丰度 24.22%)定量测定试样溶液中锡的浓度,仪器自动计算后转化为¹¹⁴Sn 和¹¹⁵Sn 的浓度校正¹¹⁴Sn 对¹¹⁴Cd、¹¹⁵Sn 对¹¹⁵In 的干扰。干扰校正方程对于⁹⁸Mo 为 $-0.110588 \times {}^{101}\text{Ru}$,对于¹¹⁴Cd 为 $-0.0268373 \times {}^{118}\text{Sn}$,对于¹¹⁵In 为 $-0.0148637 \times {}^{118}\text{Sn}$ 。

2.4 方法检出限及与其他标准方法的对比

按拟定的分析步骤,平行分析样品空白 12 次,以检测结果浓度值的 3 倍标准偏差作为方法检出限。本实验方法和标准方法^[26]对比(表 3、表 4)具有显著改进。

在样品前处理方面:①采用电热板程序升温,硝酸、氢氟酸、高氯酸分三步加入消解试样,每步消解目的明确,而用酸量和消解时间是对比方法的约 1/3 和 1/8;②取样量少,样品处理后无需稀释,提取定容后直接测定,简化了样品处理流程、减少了锌、铜、铅等待测元素被污染的机会;③采用硝酸-盐酸混合酸提取,用酸量及试样中 Cl⁻浓度是对比方法的约 1/3 和 1/5,有效降低了氯离子的多原子离子质谱干扰,降低了方法空白值。

在样品分析方面:①对于属于痕量元素分析的钼和镉,干扰扣除后,选用丰度更高的同位素⁹⁸Mo(丰度24.13%)和¹¹⁴Cd(丰度28.73%)代替丰度相对低、干扰强的⁹⁵Mo(丰度15.92%,主要受背景高的⁴⁰Ar⁵⁵Mn干扰)和¹¹¹Cd(丰度12.80%,主要受背景高的⁴⁰Ar⁷¹Ga干扰),降低了钼和镉的方法检出限,提高了结果的重现性;②由于样品前处理用酸量的减少,各待测元素分析方法的检出限更低;③建立了样品一次消解、ICP-MS同时测定土壤样品中包括锡、砷、铋、锑等23种金属元素的方法,取代了原子荧光光谱法测定As、Sb、Bi,原子发射光谱法测定Sn的分析方法,显著提高了工作效率。

表3 本方法和标准方法的检出限对比

Table 3 Comparison of detection limits between this method and standard method

元素	检出限(mg/kg)		元素	检出限(mg/kg)	
	本方法	标准方法		本方法	标准方法
Li	0.026	0.06	As	0.25	-
Be	0.004	0.006	Sr	0.30	0.4
V	0.79	3	Mo	0.005	0.02
Cr	0.20	2	Cd	0.003	0.021
Mn	0.14	0.2	In	0.0008	0.002
Tl	0.001	0.003	Bi	0.009	0.015
Co	0.005	0.02	Sn	0.02	-
Ni	0.08	0.6	Sb	0.01	0.02
Cu	0.32	0.6	Cs	0.002	0.003
Zn	0.90	1.1	Ba	0.95	1.1
Ga	0.07	0.1	W	0.006	0.02
Pb	0.22	0.003			

2.5 方法精密度和准确度

选用国家标准物质 GBW07401(暗棕壤)、GBW07403(石灰岩土壤)、GBW07404(黄棕壤)等,按全程序对每个样品平行测定6次(表5)。经验证,各项参数的测定结果均在认定值的不确定度范

表4 本方法和标准方法的实验条件对比

Table 4 Comparison of experimental conditions between this method and standard method

对比项目	本文方法	标准方法
取样量	0.1000g	0.2500g
耗酸量	硝酸5mL,氢氟酸4mL,高氯酸1mL	硝酸10mL,氢氟酸15mL,高氯酸3mL
样品处理时间	3h左右	25h以上
消解步骤	针对土壤样品特点,三酸分三步控温加入	分两次加入三种混合酸,各种酸的利用效率低
提取方法	硝酸-盐酸(20:1,体积比)并用水稀释一倍溶液5mL提取	加王水8mL蒸发至2~3mL提取,Cl ⁻ 浓度高
溶液稀释	定容至100mL容量瓶中,无稀释	定容至25mL试管中,稀释10倍

围内,方法精密度和准确度符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的要求。

3 结论

本实验在研究土壤湿法消解的基础上,建立了电热板程序升温、三步加酸法消解土壤样品、硝酸-盐酸(20:1)混合酸提取,电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中23种金属元素的分析方法。主要解决了如下问题:①硝酸、氢氟酸、高氯酸在电热板控温下分三步加入,最大程度地发挥了不同酸的消解特性,每步加酸消解目的更加明确,样品中的有机质和硅酸盐组分消解更为彻底。②本方法和其他电热板消解方法相比,减少了消解试剂尤其是盐酸的使用量,样品消解彻底,氯离子的质谱干扰小,方法检出限低;与微波消解及高压密闭消解法相比,本方法操作简单,成本低,效率高。

使用本方法对不同土壤类型国家标准物质及1000余件实际样品进行分析,结果令人满意。表明该方法对土壤样品中23种金属元素的测定具有适用性和可靠性。

4 参考文献

- [1] 贺攀红,杨珍,龚治湘. 氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中的痕量砷铜铅锌镍钒[J]. 岩矿测试,2020,39(2):235-242.
He P H, Yang Z, Gong Z X. Simultaneous determination of trace arsenic, copper, lead, zine, nicel and vanadium in soils by hydride generation - inductively coupled plasma - optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(2):235-242.
- [2] 张更宇,刘伟,崔世荣,等. 分类消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境土壤中15种金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册),2018,54(4):428-432.

表5 方法精密度和准确度

Table 5 Precision and accuracy tests of the method

元素	GBW07401				GBW07403				GBW07404			
	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)
⁷ Li	35 ± 1	34.1	1.31	-3.22	18.4 ± 0.8	18.7	0.47	4.73	55 ± 2	54.2	1.08	-1.61
⁹ Be	2.5 ± 0.3	2.42	2.57	-3.20	1.4 ± 0.3	1.44	3.68	2.86	1.85 ± 0.34	1.97	1.52	6.49
⁵¹ V	86 ± 4	85.6	1.06	-0.47	36 ± 4	38.2	2.49	6.11	247 ± 14	241	1.36	-2.43
⁵² Cr	62 ± 4	62.5	1.03	0.81	32 ± 6	31.0	0.87	-3.13	370 ± 16	366	0.27	-1.08
⁵⁵ Mn	1760 ± 63	1721	2.49	-2.22	304 ± 21	296	2.55	-2.63	1420 ± 75	1405	1.34	-1.06
⁵⁹ Co	14.2 ± 1.0	13.9	0.79	-2.11	5.5 ± 1.0	5.74	2.02	4.36	22 ± 2	20.9	1.46	-5.00
⁶⁰ Ni	20.4 ± 1.8	21.3	0.09	4.41	12 ± 2.7	13.1	0.09	9.17	64 ± 5	64.3	0.04	0.47
⁶⁵ Cu	21 ± 2	20.7	0.05	-1.43	11.4 ± 1.6	10.9	0.04	-4.39	40 ± 3	39.7	0.05	-0.75
⁶⁶ Zn	680 ± 25	675	0.02	-0.74	31 ± 4	32.9	0.04	6.13	210 ± 13	215	0.04	2.38
⁷¹ Ga	19.3 ± 1.1	18.9	1.05	-2.07	31 ± 5	31.3	0.84	0.73	31 ± 3	31.7	1.19	2.26
⁷⁵ As	34 ± 4	32.3	2.56	-5.00	4.4 ± 0.9	4.68	3.87	6.36	58 ± 6	59.1	1.23	1.90
⁸⁸ Sr	155 ± 7	158	0.08	1.94	380 ± 25	369	0.06	-2.89	77 ± 6	79.4	1.25	3.12
⁹⁸ Mo	1.4 ± 0.1	1.46	2.78	4.29	0.31 ± 0.13	0.33	5.83	6.45	2.6 ± 0.3	2.59	1.61	-0.38
¹¹⁴ Cd	4.3 ± 0.4	4.43	0.06	3.02	0.06 ± 0.022	0.058	0.05	-3.33	0.35 ± 0.06	0.37	0.09	5.71
¹¹⁵ In	0.08 ± 0.02	0.082	0.03	2.50	0.031 ± 0.03	0.029	0.10	-6.45	0.12 ± 0.03	0.11	1.06	-8.33
¹¹⁸ Sn	6.1 ± 0.7	6.03	1.77	-1.15	2.5 ± 0.4	2.59	3.60	3.60	5.7 ± 0.9	5.95	1.92	4.39
¹²¹ Sb	0.87 ± 0.21	0.82	0.92	-5.75	0.44 ± 0.08	0.47	1.58	6.82	6.3 ± 1.1	6.17	2.36	-2.06
¹³³ Cs	9 ± 0.7	8.87	0.43	-1.44	3.2 ± 0.4	3.25	0.88	1.56	21.4 ± 1.0	19.8	0.29	-7.48
¹³⁷ Ba	590 ± 32	599	0.10	1.53	1210 ± 65	1187	0.03	-1.90	213 ± 20	220	1.43	3.29
¹⁸² W	3.1 ± 0.3	3.21	3.68	3.55	0.96 ± 0.12	1.04	4.85	8.33	6.2 ± 0.5	6.09	2.07	-1.77
²⁰⁵ Tl	1.0 ± 0.2	1.02	1.96	2.00	0.48 ± 0.05	0.5	2.50	4.17	0.94 ± 0.25	0.97	2.25	3.19
²⁰⁸ Pb	98 ± 6	98.8	0.03	0.82	26 ± 3	26.2	0.06	0.77	58 ± 5	57.4	0.06	-1.03
²⁰⁹ Bi	1.2 ± 0.1	1.17	2.78	-2.50	0.17 ± 0.03	0.18	4.62	5.88	1.04 ± 0.13	0.99	3.82	-4.81

Zhang G Y, Liu W, Cui S R, et al. Determination of 15 metal elements in environmental soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with classification digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(4):428-432.

[3] 黄勤, 凤海元, 吴忠忠. 电感耦合等离子体质谱法测定环境评价性土壤中铬铜镉铅[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(9):1444-1448.

Huang Q, Feng H Y, Wu Z Z. Determination of Cr, Cu, Cd and Pb in environmental evaluation soils by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Chemical Research and Application, 2017, 29(9):1444-1448.

[4] 赵小学, 赵宗生, 陈纯, 等. 电感耦合等离子体质谱法内标元素选择的研究[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1):84-87.

Zhao X X, Zhang Z S, Chen C, et al. Study on selection of internal standard element of ICP - MS [J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(1):84-87.

[5] 王云凤, 王江鱼. 四种酸体系溶样法对电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中16种金属元素的影响

[J]. 冶金分析, 2016, 36(7):63-68.

Wang Y F, Wang J Y. Influence of four sample solution method with acid system on determination of sixteen metal elements in stream sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7):63-68.

[6] 王初丹, 罗盛旭. 硝酸-氢氟酸消解 ICP-MS 测定海洋沉积物中多种金属元素[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(2):337-340.

Wang C D, Luo S X. Determination of metal elements in marine sediments by nitric acid - hydrofluoric acid digestion and ICP - MS [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(2):337-340.

[7] 刘向磊, 孙文军, 文田耀, 等. 负载泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金和银[J]. 分析化学, 2015, 43(9):1371-1376.

Liu X L, Sun W J, Wen T Y, et al. Determination of Au and Ag in geological samples by loaded polyurethane foam - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(9):1371-1376.

[8] 张萍, 谢华林. ORS-ICP-MS 测定工业污泥中的重

- 金属元素[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 3089-3062.
- Zhang P, Xie H L. Determination of heavy metal elements in industrial sludge by ORS-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(7): 3089-3062.
- [9] 李斌, 赵春江. 我国当前农产品产地土壤重金属污染形势及检测技术分析[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5): 1-7.
- Li B, Zhao C J. Current situation of heavy metals pollution in soil at farmland and detection technologies analysis in China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2013, 30(5): 1-7.
- [10] 张霖琳, 梁宵, 加那尔别克·西里甫汗, 等. 在土壤及底泥重金属测定中不同前处理和分析方法的比较[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 302-306.
- Zhang L L, Liang X, Janarbek X, et al. Comparison of different pretreatment and analytical method of heavy metals in soil and sediment samples[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(2): 302-306.
- [11] 刘晔, 第五春荣, 柳小明, 等. 密闭高温高压溶样 ICP-MS测定 56 种国家地质标准物质中的 36 种痕量元素——对部分元素参考值修正和定值的探讨[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 221-228.
- Liu Y, Diwu C R, Liu X M, et al. Determination of 36 trace elements in 56 Chinese national standard reference materials by ICP-MS with pressurized acid-digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 221-228.
- [12] 鲁照玲, 胡红云, 姚洪. 土壤中重金属元素电感耦合等离子体质谱定量分析方法的研究[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 241-246.
- Lu Z L, Hu H Y, Yao H. Study on quantitative analysis method for several heavy metals in soil sample by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 241-246.
- [13] 朱晓贤, 王攀峰, 邵文亮, 等. ICP-MS 测量土壤中重金属元素的方法研究[J]. 地下水, 2020, 42(2): 97-100.
- Zhu X X, Wang P F, Tai W L, et al. Study on the method of measuring heavy metal elements in soil by ICP-MS[J]. Ground Water, 2020, 42(2): 97-100.
- [14] 徐聪, 赵婷, 池海涛, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定土壤及耕作物小麦中的 8 种重金属元素[J]. 中国测试, 2019, 45(5): 85-92.
- Xu C, Zhao T, Chi H T, et al. Determination of eight kinds of heavy metal elements in cultivated soil and the wheat by microwave digestion-ICP-MS method[J]. China Measurement & Test, 2019, 45(5): 85-92.
- [15] 文典, 严冬, 赵沛华, 等. 快速高通量全消解 ICP-MS 法测定《全国土壤污染状况详查》项目中 14 种元素[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1432-1435.
- Wen D, Yan D, Zhao P H, et al. Fast determination of 14 elements in China soil pollution survey with high throughput full digestion method by ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1432-1435.
- [16] 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, 54(3): 315-321.
- Sun J, Wu Y, Jiang Y Y, et al. ICP-MS determination of inorganic elements in soil using dilute acid dissolution[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 54(3): 315-321.
- [17] 彭杨, 吴婧, 巢静波, 等. 土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175-182.
- Peng Y, Wu J, Chao J B, et al. A method for the accurate determination of 14 metal elements in soils sediments by ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 175-182.
- [18] 李自强, 李小英, 钟琦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤重金属普查样品中铬铜镉铅的关键环节研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 37-41.
- Li Z Q, Li X Y, Zhong Q, et al. Determination of Cr, Cu, Cd and Pb in soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry for an investigation of heavy metal pollution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 37-41.
- [19] 荆淼, 王其枫, 王艳萍, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中常规元素及稀土元素[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2445-2446.
- Jing M, Wang Q F, Wang Y P, et al. Detection of metallic elements and rare earth elements in soil by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2445-2446.
- [20] 孙婧, 马丽, 杨兆光. 混酸微波辅助萃取 ICP-MS 测定不同性质土壤中的重金属元素[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1057-1063.
- Sun J, Ma L, Yang Z G. Determination of heavy metal elements in various soils by microwave assisted extraction with acid mixture and ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1057-1063.
- [21] 梁淑轩, 王欣, 吴虹, 等. 微波消解/ICP-MS 测定水系沉积物中的 9 种重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 809-812.
- Liang S X, Wang X, Wu H, et al. Determination of 9 heavy metal elements in sediment by ICP-MS using

- microwave digestion for sample preparation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32 (3): 809-812.
- [22] 王志广,陈发荣,郑立,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱同时测定普里兹湾沉积物中微量元素[J].分析实验室,2012,31(8):50-54.
Wang Z G, Chen F R, Zheng L, et al. Simultaneous determination of trace elements in sediments of Prydz Bay by microwave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(8): 50-54.
- [23] 王君玉,吴葆存,李志伟,等.敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中45个元素[J].岩矿测试,2011,30(4):440-445.
Wang J Y, Wu B C, Li Z W, et al. Determination of elemental content in geological samples by one-time acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 (4):440-445.
- [24] 贾建丽,于妍,王晨.环境土壤学[M].北京:地质出版社,2012:9-37.
Jia J L, Yu Y, Wang C. Environmental pedology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 9-37.
- [25] 贾维斯 K E, 格雷 A L, 霍克 R S (著). 尹明, 李冰 (译). 电感耦合等离子体质谱手册 [M]. 北京: 原子能出版社, 1997: 120-124.
Jarvis K E, Gray A L, Hawk R S (Editor). Yin M, Li B (Translator). Handbook of inductively coupled plasma-mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1997: 120-124.
- [26] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析 (第四版第四分册) [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 807-809.
The editorial committee of *Rock and Mineral Analysis*. Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. IV) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 807-809.

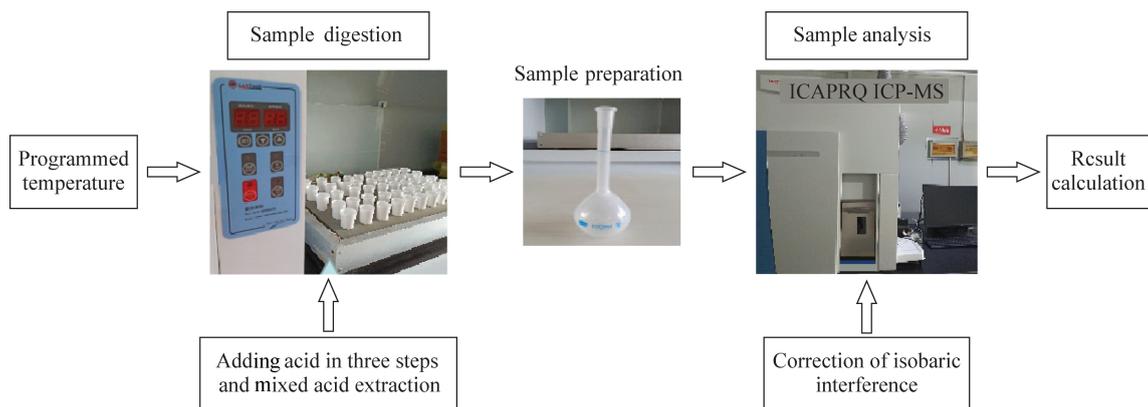
Determination of 23 Metal Elements in Detailed Soil Survey Samples by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Three Acid Stepwise Digestion

LIU Xiang-lei^{1,2}, SUN Wen-jun^{1,2}, WEN Tian-yao^{1,2}, LI Yong-xin¹, WANG Teng-fei¹,
LIU Xue-li¹, YAN Yu¹, LI Huai-chao³

- (1. The First Institute of Geological and Mineral Resources Survey, Henan Province Geological Exploration Bureau, Luoyang 471023, China;
2. Ecology and Exploration Geochemistry Application Engineering Technology Center of Henan Province, Luoyang 471023, China;
3. Luanchuan County Environmental Protection Monitoring Station of Henan Province, Luanchuan 471500, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The different characteristics of nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid are effectively used by the three-step acid addition and temperature control digestion method.
- (2) The samples can be extracted more thoroughly by this method, and the mass spectrum interference of chloride ion can be reduced effectively.
- (3) The method can simultaneously determine 23 elements in one solution with high analysis efficiency.



ABSTRACT

BACKGROUND: The soil detailed survey samples have the characteristics of large quantity, complex matrix, and high organic matter content. The traditional digestion method using a variety of mixed acid systems not only leads to incomplete digestion of organic matter, but also leaves black carbon in the solution after digestion. Because the sample is only extracted with dilute nitric acid, some insoluble oxides, sulfates, and fluorides are difficult to form soluble salts, resulting in incomplete extraction. If the reverse aqua regia is used during extraction, it is easy to introduce a large amount of chloride ions and cause the interference problem of chlorine multi-atomic ion mass spectrometry.

OBJECTIVES: In order to accurately determine 23 metal elements in soil. The analysis efficiency and quality can be improved by making full use of the different characteristics of nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid in sample digestion.

METHODS: Soil samples were digested on electric heating plate, by stepwise addition of nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid. For the digested samples, nitric acid – hydrochloric acid (20 : 1, V/V) mixed solution was used as the extractant, effectively reducing the interference of chlorine polyatomic ion mass spectrum and extracting elements thoroughly. Twenty – three metal elements in the soil were simultaneously determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS).

RESULTS: This method can effectively digest organic matter and silicate components in soil. It has the advantages of less reagent consumption, less mass spectrum interference of chlorine, simple operation process, high working efficiency, and lower detection limit (0.0008 – 0.90mg/kg, 3s). This method was applied to the national level standard substance such as dark brown soil, limestone soil, yellow brown soil samples for the determination of 23 elements, and the measurement result was superior to the traditional digestion method. The precision (RSD, $n = 6$) was 0.022% – 5.83% and relative error was – 8.33% to 9.17%. The results are consistent with the certified values, indicating that the method is applicable and reliable.

CONCLUSIONS: The method for the simultaneous determination of 23 elements in soil samples by ICP – MS with three acid stepwise digestion has high applicability and reliability.

KEY WORDS: detailed soil survey samples; metal elements; nitric acid – hydrofluoric acid – perchloric acid digestion; inductively coupled plasma – mass spectrometry