

李晓云, 王羽, 金婵, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定土壤中8种金属元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 374-383.

LI Xiaoyun, WANG Yu, JIN Chan, et al. Determination of 8 Metal Elements in Soil by High-resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 374-383.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202106090073】

微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定土壤中8种金属元素

李晓云^{1,2}, 王羽^{1,2}, 金婵¹, 张林娟^{1,2*}, 王建强^{1,2}

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:微波消解结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是土壤样品中金属元素测定的常用方法,其前处理可以采用不同的消解体系,但是消解体系对分析结果的准确性影响较大。此外,应用ICP-MS测定某些元素时干扰的存在会影响结果的准确性。基于上述问题,本文优选三个酸体系微波消解溶样,采用高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)测定土壤样品中8种金属元素(Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd和U)的含量,对比研究了由不同用量硝酸、盐酸、氢氟酸混合组成的三个酸消解体系对国家土壤标准物质的消解效果,确定了最优前处理方法。结果表明:经国家土壤标准物质验证,采用HR-ICP-MS检测,在不需要干扰校正的情况下,酸体系I(6mL硝酸+3mL盐酸+3mL氢氟酸)和酸体系II(2mL硝酸+6mL盐酸+1mL氢氟酸)的测定值与标准值相吻合,方法检出限为0.001~0.715μg/g,精密度(RSD, n=6)小于7.0%。从消解情况、准确度和精密度比较,酸体系I稍优于酸体系II;从酸用量比较,酸体系II酸用量最少。两种酸体系的样品处理方法均具有较高的适用性和可靠性,都可用于土壤样品中8种金属元素含量的直接测定。

关键词:土壤; 金属元素; 微波消解; 酸消解; 高分辨电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 采用不同酸体系,微波消解溶样,HR-ICP-MS法测定土壤中金属元素。
- (2) HR-ICP-MS能有效地消除干扰,可直接分析土壤中金属元素,无需干扰校正。
- (3) 方法检出限为0.001~0.715μg/g,可满足土壤样品中8种金属元素同时测定的要求。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

土壤重金属污染是当今全球最紧迫的环境问题之一,土壤重金属污染问题已备受关注^[1-4],因此,土壤中重金属元素的准确分析具有重要意义。土壤中金属元素的测定通常采用原子吸收光谱法(AAS)^[5]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6-7]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[8-11]等。其中AAS法虽然具有高的灵敏度,但其一般不能进行多元素的同时测定。

ICP-OES法虽具有检出限低、可多元素同时分析等优点,但存在强烈的光谱干扰、低含量样品需要分离富集等问题。ICP-MS具有检出限低、灵敏度高、干扰少、线性范围宽和分析速度快等优点,已成为土壤中金属元素测定的常用手段,但该法测定某些元素时干扰的存在会影响结果的准确性,如Cd受Mn和Zr同质异位素和多原子离子的干扰^[12-13],Ni和Sc受Mg的非质谱干扰和Ca的质谱干扰^[14],Mo受Fe

收稿日期: 2021-06-09; 修回日期: 2021-08-03; 接受日期: 2021-11-04

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项变革性洁净能源关键技术与示范(XDA21000000)

第一作者: 李晓云, 硕士, 工程师, 从事核化学与环境化学分析研究。E-mail: xyli@sinap.ac.cn。

通信作者: 张林娟, 博士, 研究员, 从事核能材料的先进谱学应用、凝聚态物理研究。E-mail: zhanglinjuan@sinap.ac.cn。

和 Mn 等元素的多原子离子干扰^[15]等。虽有干扰校正和消除方法的相关研究,但这些方法因存在校正误差、校正方法不通用、方法复杂等问题,应用范围有所限制。

使用 ICP-MS 测定土壤中的痕量金属元素含量,在进行仪器分析之前需要对固体土壤样品进行前处理。由于土壤成分复杂,前处理方法对分析结果的准确性与重复性影响较大^[16-18]。因此,要准确测定土壤样品中金属元素的含量,必须选择合适的前处理方法。常用的土壤前处理方法有碱熔/酸溶、石墨消解/微波消解^[8,10,15,19-21]等。其中,碱熔法过程复杂,需要加入碳酸钠、氢氧化锂、偏硼酸锂等熔剂加热熔融样品,导致样品溶液中盐含量增加、杂质含量增加、高温损失和基体干扰等问题^[15,21]。酸溶法通常采用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸等强酸的混合体系,利用加热板、石墨消解或微波消解等方式加热消解。而加热板、石墨消解存在耗时长、样品损失等问题^[16-17]。相较而言,微波消解法具有耗时短、空白值低、操作简便等优势,已被广泛应用于土壤等样品前处理^[6,20,22-24]。张玮玮等^[25]比较了敞口酸溶、密闭消解、微波消解和碱熔 4 种土壤样品前处理方法,确定了采用微波消解 ICP-MS 法能快速、准确测定土壤中的稀土元素。张玲等^[26]分别采用硝酸+过氧化氢+氢氟酸体系和王水+过氧化氢+氢氟酸体系微波消解,同时测定了沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 五种金属元素,研究表明两种方法的测定结果无差异。王佳翰等^[22]采用硝酸+盐酸+氢氟酸+硫酸微波消解后再补加王水的消解方法,实现了海洋沉积物中 50 种元素的测定,但该方法存在酸消耗多、部分元素不能准确测定的问题。程小会等^[16]将王水和盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸前处理方法进行比较,用 ICP-MS 测定土壤中 V、Cr 等 12 种元素,研究表明王水提取法的测试结果偏低,盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸前处理方法的检测结果均在标准值范围内。

高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS),相比于传统的四极杆 ICP-MS 具有更高的灵敏度、更强的抗多原子离子等干扰的能力等优点,已有较多文献报道应用于土壤中金属元素的测定^[27-31]。Kiruba 等^[27]采用氢氟酸+硝酸加热板消解,HR-ICP-MS测定土壤中 33 种元素,研究表明大部分元素的测定值与认证值相符,但 Zn、Pb 等元素测试值偏低,可能是由于采用的酸消解体系不能完全回收这些金属元素。袁源等^[28]采用硝酸+氢

氟酸和盐酸分两步密闭消解土壤,消解时间长达 44h,基于 HR-ICP-MS 在不同分辨模式下测定了土壤中 49 种元素,其中 Cd 和 In 使用了质谱干扰数学校正。本文采用微波消解 HR-ICP-MS 测定,对比研究了硝酸、盐酸、氢氟酸不同用量的三种体系对土壤标准物质的消解效果,探究了优化的前处理方法。利用 HR-ICP-MS 在不进行干扰校正的情况下,对中国多省份土壤样品中的 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd 和 U 等进行分析,验证了分析流程的可靠性和适用性,建立了简单可靠的土壤中金属元素含量测定方法。该项工作可为相关研究和标准分析规范提供数据支持和技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

高分辨率双聚焦电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MS, Attom 型,英国 Nu Instruments),其优化后的主要工作参数如下:射频功率 1300W,冷却气流速 13.0L/min,辅助气流速 1.0L/min,雾化器压力 33.0psi,镍锥,分辨率 300,采集方式跳峰,溶液提升量 200μL/min。

石墨消解仪(VB24 型,北京莱伯泰科公司);微波消解仪(ETHOS One 型,意大利迈尔斯通公司);超纯水系统(法国 Millipore 公司)。

1.2 样品和主要试剂

实际土壤样品:采自北京某地核设施周边表层土壤(0~5cm),采集后在通风良好的实验室风干,丢弃石子与草根等杂物后进行研磨,过 200 目筛。

国家一级标准物质:GBW07407、GBW07385、GBW07541、GBW07564、GBW07567、GBW07568、GBW07573,由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制;GSB07-3272-2015,由中国环境保护部标准样品研究所研制。该批标准物质的选择包括了东部、南部和西部多省份的土壤,且包含了各待测元素的多个含量范围。

使用前,标准物质和实际样品均在鼓风干燥箱中于 105℃干燥 2h。

ICP-MS 多元素标准溶液 CLMS-2N:10μg/mL(美国 SPEX CertiPrep 公司)。

硝酸:UPS 级(苏州晶瑞化学股份有限公司)。

氢氟酸、盐酸、硫酸:均为优级纯(国药试剂化学有限公司)。

1.3 样品处理

土壤前处理方法众多,本实验参考《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017)采用由不同用量硝酸、盐酸、氢氟酸混合组成的酸体系,其中氢氟酸的加入有助于硅质晶格中金属元素的溶出。称取 0.1~0.25g 样品于聚四氟乙烯密闭消解罐中,分别加入三种酸体系:酸体系 I (6mL 硝酸+3mL 盐酸+3mL 氢氟酸)、酸体系 II (2mL 硝酸+6mL 盐酸+1mL 氢氟酸)和酸体系 III (5mL 硝酸+2mL 盐酸+2mL 氢氟酸)。按照表 1 所示程序进行消解,待消解结束冷却至室温后,取出消解罐,于石墨消解仪上 150℃ 赶酸。

表 1 微波消解实验条件

Table 1 Experimental conditions for microwave digestion

消解步骤	升温时间 (min)	目标温度 (℃)	保温时间 (min)
1	5	120	10
2	10	160	20
3	10	185	50

酸体系 I 和酸体系 II 分别滴加少量浓硝酸赶氟后,用 2% 硝酸定容至 25mL 容量瓶中。酸体系 III 赶酸至溶液剩余一半时,补加 2.0mL 浓硝酸和 1.0mL 氢氟酸后再次密闭 160℃ 加热 2h,如此反复两次后,再加入 2.0mL 浓硝酸 190℃ 加热 5h,开盖赶酸,加少量浓硝酸赶氟,又加入 50% 硫酸 5~10mL,180℃

表 2 标准物质中金属元素的分析结果

Table 2 Analytical results of metal elements in certified reference materials

金属元素	标准物质编号	标准值 (μg/g)	酸体系 I			酸体系 II			酸体系 III		
			测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	ΔlgC	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	ΔlgC	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	ΔlgC
Cr	GBW07385	80±5	83.3	4.1	0.02	77.5	-3.1	0.01	78.2	-2.3	0.01
	GBW07407	410±23	399	-2.7	0.01	431	5.1	0.02	414	1.0	0
Co	GBW07385	16.0±0.6	15.8	-1.3	0.01	16.0	0	0	14.9	-6.9	0.03
	GBW07407	97±6	102	5.2	0.02	94.6	-2.5	0.01	103	6.2	0.03
Ni	GBW07385	38±2	40.1	5.5	0.02	41.4	8.9	0.04	38.8	2.1	0.01
	GBW07407	276±15	296	7.2	0.03	281	1.8	0.01	293	6.2	0.03
Cu	GBW07385	35±2	36.4	4.0	0.02	37.5	7.1	0.03	33.7	-3.7	0.02
	GBW07407	97±6	104	7.2	0.03	107	10.0	0.04	103	6.2	0.03
Zn	GBW07385	96±4	93.7	-2.4	0.01	95.7	-0.3	0	103	7.3	0.03
	GBW07407	142±11	136	-4.2	0.02	142	0	0	156	9.9	0.04
Pb	GBW07385	32±3	33.0	3.1	0.01	31.7	-0.9	0	28.1	-12.0	0.06
	GBW07407	14±3	13.1	-6.4	0.03	13.0	-7.1	0.03	12.1	-14.0	0.06
Cd	GBW07385	0.28±0.02	0.279	-0.4	0	0.279	-0.4	0	0.267	-4.6	0.02
	GBW07407	0.08±0.02	0.076	-5.0	0.02	0.081	1.3	0.01	0.065	-19.0	0.09
U	GBW07385	2.6±0.1	2.55	-1.9	0	2.70	3.8	0.02	2.55	-1.9	0.01
	GBW07407	2.2±0.4	2.28	3.6	0.02	2.05	-6.8	0.02	2.08	-5.5	0.02

加热 3h 后再次赶酸,最后用去离子水定容至 25mL 容量瓶中。按照样品前处理方法制备空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 干扰消除

由于土壤基体复杂,测定时会存在同量异位素干扰、双电荷干扰、多原子离子干扰等^[8,32],如⁵⁸Fe 和⁴⁰Ca¹⁸O 对⁵⁸Ni 的干扰,⁴⁴Ca¹⁶O 对⁶⁰Ni 的干扰,³⁷Cl¹⁶O对⁵³Cr 的干扰,¹¹⁴Sn 对¹¹⁴Cd 的干扰,³³S¹⁶O¹⁶O 对⁶⁵Cu 的干扰等。选择合适的待测元素同位素可以有效地降低干扰。本文采用的 HR-ICP-MS 具有高灵敏度、抗多原子离子等干扰能力,实验中进一步通过优化分析仪器参数,选择相对丰度高、无干扰或干扰较小的待测元素同位素(⁵²Cr、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、²⁰⁸Pb、¹¹¹Cd 和²³⁸U)的方法以尽量消除干扰。

另外,将标准曲线浓度控制在 0~10μg/L 范围内,根据各元素在样品溶液中的大致浓度,分别稀释不同的倍数,使得待测元素浓度在标准曲线浓度范围内。样品的稀释可以降低基体浓度,从而也能有效地改善基体带来的干扰^[12]。

2.2 三种消解体系的消解效果

本实验采用前述三种酸体系,分别对土壤标准物质 GBW07407(砖红壤)和 GBW07385(水系沉积物)进行消解,采用 HR-ICP-MS 测定消解液中的 8 种金属元素含量。每个样品平行处理 3 份,测量结果汇总于表 2。当元素含量大于 3 倍检出限时,

《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)对准确度的要求为 $\Delta \lg C \leq 0.05$ 。测试结果显示,酸体系 I 和酸体系 II 中土壤标准物质的 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd 和 U 测定结果与标准值基本一致;酸体系 III 中土壤标准物质 Pb 和 Cd 测定结果偏低,其他 6 种金属元素测定结果与标准值基本一致。其中,酸体系 I、II 和 III 中 Ni 的测定结果略有偏高趋势,这应该是由于 HR-ICP-MS 采用镍锥导致的。酸体系 III 中 Zn 的测定结果比酸体系 I 和 II 稍高,这可能是由于加入的高沸点硫酸未除尽,使 ^{66}Zn 受到了 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ 的干扰。酸体系 III 已将样品完全分解,溶出包藏在矿物晶格中的 Pb 等元素^[33],而 Pb 和 Cd 测定结果偏低,可能是由于反复加酸和赶酸导致了 Pb 和 Cd 的挥发损失。在盐酸介质中易挥发元素 Pb 和 Cd 发生挥发损失的现象,已有相关文献^[17,34]报道。总体来说,酸体系 I 和 II 前处理方法能将待测元素完全溶出且无挥发损失,为优选的前处理方法。

由于存在 Zr、Mo 的氢氧化物和氧化物的严重干扰,采用 ICP-MS 对土壤中 Cd 进行准确测定比较困难。赵志飞等^[8]采用电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS),通过在碰撞反应池中通入氧气以抑制 $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 等对 ^{111}Cd 的重叠干扰的方法,实现了土壤样品中痕量 Cd 的准确分析。但在该实验条件下,样品中 Zr 含量大于 $2000\mu\text{g/g}$ 、Mo 含量大于 $1000\mu\text{g/g}$ 时,干扰不能完全消除,仍会导致 Cd 分析误差增加。本文实验采用酸体系 I 和 II 消解土壤样品,利用 HR-ICP-MS 直接测定,结果显示 Cd 的测定值与标准值相一致,说明在该实验条件下 HR-ICP-MS 能有效地消除 Zr、Mo 的氢氧化物和氧化物对 Cd 的干扰,不需要干扰校正也能准确测定土壤中痕量 Cd。

2.3 三种消解体系的方法检出限和定量限

按照样品分析的全部步骤,连续 11 次对空白溶液进行测定,根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010),以空白溶液 11 次测定的标准偏差的 3 倍计算方法检出限,以空白溶液 11 次测定的标准偏差的 10 倍计算方法定量限。本实验的方法检出限和定量限结果见表 3。可见三种酸消解体系测定土壤中 8 种金属元素的检出限都较低,其范围分别为: $0.002\sim0.715\mu\text{g/g}$ (酸体系 I), $0.001\sim0.434\mu\text{g/g}$ (酸体系 II), $0.003\sim1.491\mu\text{g/g}$ (酸体系 III)。相较而言,酸体系 III 的检出限稍高,其中以 Zn 较为突出,可能是由于酸种类^[35]、酸用

表 3 三种消解体系的方法检出限和定量限

Table 3 Limits of detection and limits of quantification for the three acid digestion procedures

金属元素	酸体系 I		酸体系 II		酸体系 III	
	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	定量限 ($\mu\text{g/g}$)	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	定量限 ($\mu\text{g/g}$)	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	定量限 ($\mu\text{g/g}$)
Cr	0.715	2.38	0.309	1.03	0.887	2.96
Co	0.002	0.007	0.004	0.012	0.005	0.016
Ni	0.185	0.615	0.032	0.106	0.160	0.534
Cu	0.019	0.063	0.044	0.147	0.039	0.129
Zn	0.125	0.418	0.434	1.45	1.49	4.97
Pb	0.007	0.023	0.018	0.060	0.056	0.185
Cd	0.010	0.033	0.009	0.030	0.024	0.081
U	0.009	0.03	0.001	0.002	0.003	0.011

量、消解时间、反复加酸和赶酸等原因引入的污染或者干扰。

2.4 三种消解体系性能的比较

由于土壤样品种类繁多、基质复杂,不同来源土壤样品基质差异较大,需要采用合适的酸消解体系才能得到准确的分析结果。本实验对比了三种酸消解体系的性能,如表 4 所示。样品经酸体系 I 和 II 前处理后虽然得到的溶液相对澄清,但有些样品仍余极少量残渣,可能会导致某些元素不能完全回收、测量结果偏低的问题。酸体系 III 前处理方法为使用硝酸+盐酸+氢氟酸消解后,添加了硫酸,硫酸有利于土壤消解^[9,19]。该体系虽然将土壤完全消解,但是存在酸用量多、消耗时间长、反复加酸和赶酸、对实验操作过程要求较高、重复性较差、挥发损失和易受到污染等多方面缺点。

表 4 三种酸消解体系比较

Table 4 Comparison of the three acid digestion procedures

比较项目	酸体系 I	酸体系 II	酸体系 III
称样量	0.25g	0.20g	0.10g
采用试剂	6mL 硝酸 + 3mL 盐酸 + 3mL 氢氟酸	2mL 硝酸 + 6mL 盐酸 + 1mL 氢氟酸	5mL 硝酸 + 2mL 盐酸 + 2mL 氢氟酸, 8 ~ 9mL 硝酸、氢氟酸, 5 ~ 10mL 50% 硫酸
酸用量	12mL	9mL	>20mL
消耗时间	3 ~ 4h	3 ~ 4h	>15h
消解情况	余极少量残渣	余少量残渣	完全消解

通过以上实验结果可知,采用三种酸体系处理土壤样品,8 种金属元素都能完全溶出,但酸体系 III 中 Pb 和 Cd 可能有挥发损失导致测定结果偏低;酸体系 I 和 II 相比酸体系 III 具有耗时少、酸用量少、

易于操作等优点,采用这两种体系进行前处理对土壤中金属元素的测定更具有优势。

2.5 分析方法评价

2.5.1 方法准确度

实验选取了 5 个国家标准物质 GBW07541、GBW07564、GBW07568、GBW07573 和 GSB07 - 3272—2015,分别采用酸体系 I 和 II 进行微波消解,每个样品平行处理 3 份,在优化的实验条件下进行金属元素含量测定,测定结果汇总于表 5。结果显示,除了 GBW07573 中的 Cd 元素由于只给出参考值且参考值仅为方法检出限的 3 倍而测试值偏低之外,其他金属元素的测定值与标准值的相对误差在

表 5 两种消解体系的方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the two acid digestion procedures

标准物质 编号	金属元素	标准值 (μg/g)	酸体系 I			酸体系 II		
			测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	ΔlgC	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	ΔlgC
GBW07541	Cr	47 ±2	44.6	-5.1	0.02	51.2	8.9	0.04
	Co	8.9 ±0.3	8.74	-1.8	0.01	9.54	7.2	0.03
	Ni	22.2 ±0.7	22.8	2.7	0.01	24.2	9.0	0.04
	Cu	16.9 ±0.6	16.6	-1.8	0.01	17.2	1.8	0.01
	Zn	53 ±3	50.1	-5.5	0.02	56.0	5.7	0.02
	Pb	20.0 ±0.8	20.0	0	0	18.7	-6.5	0.03
	Cd	0.108 ±0.005	0.099	-8.3	0.04	0.114	5.6	0.02
	U	12.5 ±0.5	12.3	-1.6	0.01	12.0	-4.0	0.02
GBW07564	Cr	166 ±4	151	-9.0	0.04	164	-1.2	0.01
	Co	30.3 ±1.3	30.9	2.0	0.01	27.5	-9.2	0.04
	Ni	60 ±2	61.1	1.8	0.01	56.6	-5.7	0.03
	Cu	76 ±2	81.3	7.0	0.03	72.7	-4.3	0.02
	Zn	181 ±3	182	0.6	0	196	8.3	0.03
	Pb	71 ±3	73.1	3.0	0.01	66.6	-6.2	0.03
	Cd	0.69 ±0.05	0.683	-1.0	0	0.740	7.2	0.03
	U	9.0 ±0.5	9.58	6.4	0.03	9.58	6.4	0.03
GBW07568	Cr	34 ±3	34.3	0.9	0	30.8	-9.4	0.04
	Co	7.0 ±0.2	6.46	-7.7	0.03	7.13	3.7	0.01
	Ni	10.7 ±0.6	10.3	-3.7	0.02	11.0	2.8	0.01
	Cu	15.1 ±0.5	15.2	0.7	0	15.4	2.0	0.01
	Zn	65 ±3	59.7	-8.2	0.04	63.3	-2.6	0.01
	Pb	39.5 ±1.2	40.3	2.0	0.01	38.7	-2.0	0.01
	Cd	0.098 ±0.005	0.107	9.2	0.04	0.104	6.1	0.03
	U	5.3 ±0.3	4.93	-7.0	0.03	4.92	-7.2	0.03
GBW07573	Cr	31 ±3	31.9	2.9	0.01	29.6	-4.5	0.02
	Co	1.79 ±0.09	1.69	-5.6	0.02	1.66	-7.3	0.03
	Ni	14.9 ±0.9	15.8	6.0	0.03	15.4	3.4	0.01
	Cu	9.5 ±0.8	9.06	-4.6	0.02	8.90	-6.3	0.03
	Zn	(19)	17.6	-7.2	0.03	18.2	-6.7	0.02
	Pb	11.3 ±0.7	12.0	6.2	0.03	11.1	-1.8	0.01
	Cd	(0.03)	0.019	-35.0	0.19	0.021	-31.0	0.16
	U	1.45 ±0.08	1.58	9.0	0.04	1.40	-3.4	0.02
GSB07 - 3272 - 2015	Cr	63.6 ±5.6	62.5	-1.7	0.01	67.2	5.7	0.02
	Co	11.2 ±1.6	10.7	-4.5	0.02	12.2	8.9	0.04
	Ni	29.7 ±3.4	28.5	-4.0	0.02	31.4	5.7	0.02
	Cu	71.8 ±4.1	70.3	-2.1	0.01	78.3	9.1	0.04
	Zn	523 ±40	510	-2.5	0.01	504	-3.6	0.02
	Pb	971 ±99	1002	3.2	0.01	896	-7.7	0.03
	Cd	3.09 ±0.48	2.84	-8.1	0.04	3.35	8.4	0.04
	U	-	-	-	-	-	-	-

注：带括号数值为参考值；“-”表示标准样品中没有给出该元素的标准值。

-9.4%~9.2%之间。其中,酸体系Ⅰ中各金属元素的相对误差在-9.0%~9.2%之间;酸体系Ⅱ中各金属元素的相对误差在-9.4%~9.1%之间,测定值与标准值基本吻合,准确度($\Delta\lg C$)小于0.05,符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的要求,表明分析方法具有较好的准确性,在不需要干扰校正的情况下,能直接进行多元素的同时测定。

2.5.2 方法精密度

选取国家标准物质 GBW07567,分别采用酸体系Ⅰ和Ⅱ进行微波消解,每个标准样品平行处理6份,在优化的实验条件下进行金属元素含量测定,测定结果汇总于表6。结果显示:酸体系Ⅰ中各金属元素的相对标准偏差(RSD)在0.7%~6.5%之间;酸体系Ⅱ中各金属元素的相对标准偏差在2.2%~6.8%之间。测定结果的相对标准偏差都小于7.0%,满足《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的要求,表明分析方法具有较好的精密度。

2.6 实际土壤样品分析

标准物质具有均匀性良好、稳定性高等优点。土壤样品前处理方法研究的报道通常使用标准物质为研究对象,对实际样品进行比较分析的较为少见。为了进一步验证分析流程的可靠性和适用性,本文对采集的三个实际土壤样品(样品编号为1、2、3,均

经风干、除杂、研磨、混匀、过200目筛等预处理),采用酸体系Ⅰ和Ⅱ进行了前处理和HR-ICP-MS分析。每个样品平行处理3份,测量结果汇总于表7。可知三个土壤样品测定结果的相对标准偏差(RSD)小于9.0%,表明样品具有良好的均匀性。与酸体系Ⅱ相比,酸体系Ⅰ对应的Zn、Cu测定结果稍低,而Ni、Pb测定结果偏高。对于实际土壤样品,两种酸体系前处理方法对应的金属元素分析结果与土壤标准物质的分析结果规律基本一致。分别计算两组测定结果的相对偏差^[14,36],采用酸体系Ⅰ和Ⅱ处理样品,各元素测定结果的相对偏差在0~7.3%之间,两组测定结果无明显差异,表明这两种前处理分析方法的测定结果基本一致。

3 结论

本文采用微波消解,HR-ICP-MS测定了土壤标准样品和实际样品中Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd和U等8种金属元素的含量,对比研究了不同消解体系对土壤标准物质的消解效果,探究了最优的样品处理方法。结果表明,三种酸体系前处理下,除了酸体系Ⅲ(5mL硝酸+2mL盐酸+2mL氢氟酸)的Zn测定值稍偏高、Cd和Pb测定值偏低之外,其他结果基本与标准值一致。酸体系Ⅰ(6mL硝酸+3mL盐酸+3mL氢氟酸)和酸体系Ⅱ(2mL硝酸+6mL盐酸+1mL氢氟酸)的检出限、精密度和准确度都能

表6 两种消解体系的方法精密度($n=6$)

Table 6 Precision tests of the two acid digestion procedures ($n=6$)

金属元素	GBW07567 标准值 ($\mu\text{g/g}$)	酸体系Ⅰ			酸体系Ⅱ		
		6次测定值 ($\mu\text{g/g}$)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	6次测定值 ($\mu\text{g/g}$)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
Cr	118 $\pm$ 3	111 109 111 109 111 109	110	1.2	113 118 119 121 119 117	118	2.2
Co	17.6 $\pm$ 0.7	17.2 17.1 17.1 17.3 17.4 17.2	17.2	0.7	17.7 18.4 18.6 19.2 19.1 18.1	18.5	3.2
Ni	60 $\pm$ 2	59.9 57.4 59.1 60.4 61.0 60.4	59.7	2.2	60.1 62.1 61.9 61.9 61.8 58.3	61.0	2.5
Cu	41 $\pm$ 2	40.7 40.2 41.7 41.6 42.6 41.7	41.4	2.1	43.5 48.9 45.0 45.9 44.5 42.4	45.0	5.0
Zn	102 $\pm$ 2	103 100 102 100 100 101	101	1.2	97.3 100 103 105 105 99.3	102	3.1
Pb	36.7 $\pm$ 1.0	39.0 36.6 37.2 38.2 37.0 38.4	37.7	2.5	36.2 38.0 38.4 40.1 39.8 39.1	38.6	3.6
Cd	0.30 $\pm$ 0.03	0.277 0.313 0.315 0.317 0.292 0.334	0.308	6.5	0.303 0.313 0.366 0.334 0.319 0.320	0.326	6.8
U	4.0 $\pm$ 0.3	3.92 3.46 3.76 3.65 3.60 3.62	3.67	4.3	3.57 3.62 3.95 3.91 3.86 3.68	3.77	4.3

表 7 实际土壤样品中金属元素的分析结果

Table 7 Analytical results of metal elements in soil samples

金属元素	样品编号	酸体系 I		酸体系 II		相对偏差 (%)
		平均值 (μg/g)	RSD (%)	平均值 (μg/g)	RSD (%)	
Cr	样品 1	55.6	3.2	56.9	4.7	1.2
	样品 2	58.4	0.9	56.4	3.4	1.7
	样品 3	52.2	2.1	49.0	0.6	3.2
Co	样品 1	11.5	2.6	13.2	3.0	6.9
	样品 2	14.2	2.1	13.1	3.1	4.0
	样品 3	10.2	1.0	10.8	0.9	2.9
Ni	样品 1	29.6	2.0	27.9	2.9	3.0
	样品 2	32.3	8.4	27.9	3.6	7.3
	样品 3	25.8	1.2	23.7	2.1	4.2
Cu	样品 1	26.1	1.5	29.7	2.0	6.5
	样品 2	30.8	1.0	29.9	2.3	1.5
	样品 3	25.5	0.8	27.6	3.6	4.0
Zn	样品 1	77.9	5.0	79.1	4.0	0.8
	样品 2	87.3	0.9	91.2	2.4	2.2
	样品 3	94.5	3.1	99.6	1.3	2.6
Pb	样品 1	33.9	2.1	32.1	1.9	2.7
	样品 2	49.5	3.8	44.7	6.7	5.1
	样品 3	41.2	2.7	37.5	1.9	4.7
Cd	样品 1	0.120	8.3	0.119	8.8	0.4
	样品 2	0.186	5.4	0.179	5.6	1.9
	样品 3	0.226	4.4	0.225	8.9	0.2
U	样品 1	2.07	2.4	2.11	1.9	1.0
	样品 2	2.38	0.8	2.20	0.9	3.9
	样品 3	2.37	1.7	2.08	1.0	6.5

满足分析的要求。从消解情况、准确度和精密度比较,酸体系 I 稍优于酸体系 II ;从酸用量比较,酸体系 II 酸用量最少。分析时可根据具体情况选择合适的消解体系。

本实验建立的方法在前处理和检测方面都具有优势,使用 HR – ICP – MS 在不需要干扰校正的情况下,能直接进行多元素的同时测定。今后工作可考虑将该方法应用于其他类型土壤样品的消解及其他金属元素的测定。

4 参考文献

[1] Štofejová L,Fazekaš J,Fazekašová D. Analysis of heavy metal content in soil and plants in the dumping ground of magnesite mining factory Jelšava—Lubenfk (Slovakia) [J]. Sustainability,2021,13(8):4508 –4521.

[2] Wang Z H,Qin H Y,Liu X Y. Health risk assessment of heavy metals in the soil – water – rice system around the Xiazhuang uranium mine, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26 (6): 5904 –5912.

[3] 代鹏飞,黄德娟,王帅,等. 某铀矿区农田土壤重金属污染综合评价[J]. 土壤通报,2021,52(1):198 –202.

Dai P F,Huang D J,Wang S,et al. Determination and comprehensive evaluation of heavy metal pllution of farmland soil in a uranium mining area [J]. Chinese Journal of Soil Science,2021,52 (1):198 –202.

[4] Xu J W,Liu C,Hsu P C,et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by asymmetrical alternating current electrochemistry [J]. Nature Communications, 2019,10(1):2440.

[5] 任兰,胡晓乐,吴丽娟. 石墨消解 – 火焰原子吸收光谱法测定土壤和沉积物中铜、锌、镍、铬[J]. 化学分析计量,2018,27(2):14 –17.

Ren L,Hu X L,Wu L J. Determination of Cu,Zn,Ni,Cr in soil and sediment by graphite digestion – flame atomic absorption spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage,2018,27(2):14 –17.

[6] 杨叶琴,赵昌平,赵杰. 微波消解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 8 种金属元素的含量 [J]. 理化检验 (化学分册),2019,55(1):63 –67.

Yang Y Q,Zhao C P,Zhao J,et al. Determination of eight heavy metal elements in soil by microwave digestion – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2019,55(1):63 –67.

[7] Martins C A,Scheffler G L,Pozebon D. Straight forward determination of U, Th, and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP – OES [J]. Analytical Methods,2016,8(3):504 –509.

[8] 赵志飞,任小荣,李策,等. 氧气反应模式 – 电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤中的镉[J]. 岩矿测试, 2021,40(1):95 –102.

Zhao Z F,Ren X R,Li C,et al. Determination of cadmium in soil samples by ICP – MS/MS using oxygen reaction mode[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40 (1):95 –102.

[9] 黄金松,李正鹤,王佳翰. 微波消解 – ICP – MS 测定海洋沉积物中的稀土元素[J]. 化学试剂,2021,43(4):515 –519.

Huang J S,Li Z H,Wang J H. Determination of rare earth elements in marine sediments by microwave digestion ICP – MS [J]. Chemical Reagents, 2021, 43 (4):515 –519.

[10] 邱东平,姚旭松,赵丽,等. 石墨仪消解 – ICP – MS 法测定土壤中 9 种金属的方法探讨[J]. 中国测试, 2020,46(11):70 –75.

Qiu D P,Yao X S,Zhao L,et al. Discussion on detection method of 9 metals in soil by graphite instrument

- digestion - ICP - MS [J]. China Measurement & Test, 2020, 46(11): 70 - 75.
- [11] Venus M, Puntaric D, Gvozdic V, et al. Determinations of uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological samples from inhabitants of war affected areas in eastern Croatia (ICP - MS method) [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2019, 203: 147 - 153.
- [12] 孙朝阳, 董利明, 贺颖婷, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中钪镓锗铟铊时的干扰及其消除方法 [J]. 理化检验 (化学分册), 2016, 52(9): 1026 - 1030.
- Sun C Y, Dong L M, He Y T, et al. Elimination of interferences in ICP - MS determination of Sc, Ga, Ge, In, Cd and Tl in geological samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(9): 1026 - 1030.
- [13] He D, Zhu Z L, Miao X, et al. Determination of trace cadmium in geological samples by membrane desolvation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2019, 148: 561 - 567.
- [14] 陈菲菲, 冉敬, 徐国栋, 等. 碳酸盐岩样品中镍和钪的电感耦合等离子体质谱分析与干扰校正方法 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 187 - 195.
- Chen F F, Ran J, Xu G D, et al. Inductively coupled plasma - mass spectrometric analysis of nickel and scandium in carbonate rock samples and interference correction methods [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 187 - 195.
- [15] 金倩, 李晓敬, 陈庆芝, 等. 碱熔-强酸型阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼锗钼锡碘钨 [J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 52 - 59.
- Jin Q, Li X J, Chen Q Z, et al. Determination of boron, germanium, molybdenum, tin, iodine and tungsten in geological samples by alkaline fusion - strong acid cation [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 52 - 59.
- [16] 程小会, 邓敬颂. ICP - MS法测定土壤中12种金属元素时的样品前处理方法 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(4): 115 - 118.
- Cheng X H, Deng J S. Comparison of pretreatment methods in determination of 12 metal elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(4): 115 - 118.
- [17] 王胤铂, 李义连, 逮雨, 等. 电热板消解不同酸体系对土壤中6种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 X B, Li Y L, Lu Y, et al. Effect of different acid systems on determination of six heavy metal elements in soil by electrothermal plate digestion [J]. Safety and Environmental Engineering, 2019, 26(4): 56 - 60.
- [18] 许园园, 刘幽燕, 邓超冰, 等. 水系沉积物金属分析前处理方法 [J]. 中国环境监测, 2018, 34(2): 96 - 102.
- Xu Y Y, Liu Y Y, Deng C B, et al. Pretreatment method for heavy metal analysis of stream sediment [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(2): 96 - 102.
- [19] 廖菽欢, 赵志南, 严冬, 等. 常压硫酸体系 ICP - MS法测定土壤及沉积物中16种稀土元素及Th和U [J]. 环境化学, 2020, 39(1): 271 - 274.
- Liao S H, Zhao Z N, Yan D, et al. Determination of 16 rare earth elements and Th and U in soil and sediment by ICP - MS under atmospheric pressure sulfuric acid [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 271 - 274.
- [20] 孙晓慧, 李章, 刘希良. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤和水系沉积物中15种组分 [J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 56 - 60.
- Sun X H, Li Z, Liu X L. Determination of fifteen components in soil and stream sediment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 56 - 60.
- [21] 王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体质谱法同时测定海洋沉积物中48种元素 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 305 - 314.
- Wang J H, Li Z H, Yang F, et al. Simultaneous determination of 48 elements in marine sediments by ICP - MS with lithium metaborate fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 305 - 314.
- [22] 王佳翰, 李正鹤, 黄金松, 等. 微波消解-ICP - MS同时测定海洋沉积物中50种元素 [J]. 海洋环境科学, 2021, 40(4): 611 - 618, 624.
- Wang J H, Li Z H, Huang J S, et al. Simultaneous determination of 50 elements in marine sediments by microwave digestion ICP - MS [J]. Marine Environmental Science, 2021, 40(4): 611 - 618, 624.
- [23] 杨辉, 王书言, 黄继勇, 等. 同时检测土壤中铅镉铬汞砷金属元素含量方法的优化 [J]. 河南科技大学学报 (自然科学版), 2020, 41(1): 74 - 79.
- Yang H, Wang S Y, Huang J Y, et al. Optimization of simultaneous detection method for heavy metal elements content of Pb, Cd, Cr, Hg and As in soil [J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science), 2020, 41(1): 74 - 79.
- [24] 黄晓琴. 微波消解法测试土壤金属含量的方法学研究 [J]. 湖北农业科学, 2019, 58(17): 113 - 115, 118.
- Huang X Q. Study on the methodology of determination of

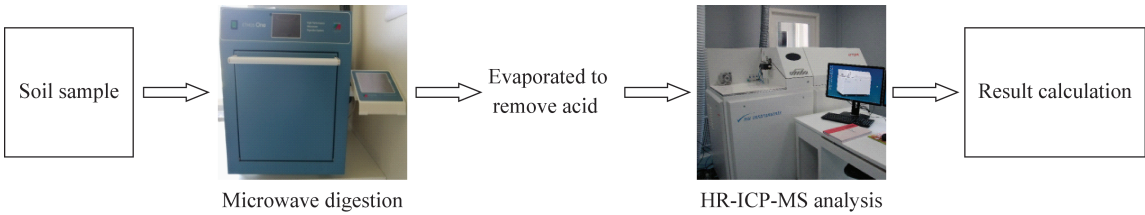
- heavy metal content in soil by microwave digestion [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2019, 58(17): 113–115, 118.
- [25] 张玮玮, 蒋俊平, 李浩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(3): 605–613.
- Zhang Y W, Jiang J P, Li H, et al. Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of rare earth elements in soil [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(3): 605–613.
- [26] 张玲, 叶红梅, 王刚. 微波消解法测定沉积物中5种金属元素的前处理技术研究[J]. 资源与环境科学, 2013(7): 224–225, 227.
- Zhang L, Ye H M, Wang G. Sample pretreatment methods for determination of 5 kind of heavy metal elements in sediment by microwave digestion [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2013(7): 224–225, 227.
- [27] Kiruba K, Satyanarayanan M, Sawant S S, et al. New soil reference material validation for trace and rare – earth elements by high – resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. MAPAN—Journal of Metrology Society of India, 2020, 36(1): 147–156.
- [28] 袁源, 赵平, 陈海杰, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定土壤污染状况调查样品中的49种元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 12–19.
- Yuan Y, Zhao P, Chen H J, et al. Determination of 49 elements in samples of the soil contamination investigation by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 12–19.
- [29] 马小玲, 邓凤玉, 刘颖. HR-ICP-MS研究黄河三个连续区域段表层沉积物中金属污染的空间分布和季节变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2705–2711.
- Ma X L, Deng F Y, Liu Y. Study on spatial distribution and seasonal variations of trace metal contamination in sediments from the three adjacent areas of the Yellow River using HR-ICP-MS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(8): 2705–2711.
- [30] Huang Z Y, Ni Y Y, Wang H, et al. Simultaneous determination of ultra – trace level ^{237}Np and Pu isotopes in soil and sediment samples by SF-ICP-MS with a single column chromatographic separation [J]. Microchemical Journal, 2019, 148: 597–604.
- [31] 张彦辉, 张良圣, 常阳, 等. 增压-微波消解电感耦合等离子体质谱法测定含难溶矿物岩石样品中的微量元素[J]. 铀矿地质, 2018, 34(2): 105–111.
- Zhang Y H, Zhang L S, Chang Y, et al. Determining trace elements in rock samples containing refractory minerals by pressurize – microwave inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Uranium Geology, 2018, 34(2): 105–111.
- [32] 张更宇, 刘静波, 闫锋, 等. 四酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中24种稀有元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(4): 428–437.
- Zhang G Y, Liu J B, Yan F, et al. Determination of 24 rare elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with four acid digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(4): 428–437.
- [33] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- China National Environmental Monitoring Centre. Modern analytical methods of soil elements [M]. Beijing: China Environmental Press, 1992.
- [34] 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.
- [35] Schnetger B. Trace element analysis of sediments by HR-ICP-MS using low and medium resolution and different acid digestions [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997, 359: 468–472.
- [36] 宣肇菲, 徐少才, 房贤文, 等. 四种酸体系对微波酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定固体废物中16种金属元素含量的影响[J]. 岩矿测试, 2015, 34(6): 617–622.
- Xuan Z F, Xu S C, Fang X W, et al. Influence of four kinds of acid systems on determination of 16 metal elements in solid wastes by ICP-MS with microwave acid digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(6): 617–622.

Determination of 8 Metal Elements in Soil by High – resolution Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Microwave Digestion

LI Xiaoyun^{1,2}, WANG Yu^{1,2}, JIN Chan¹, ZHANG Linjuan^{1,2}, WANG Jianqiang^{1,2}*
(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The soil samples were digested by microwave using different solvents, and the metal elements in soil were determined by HR – ICP – MS.
- (2) HR – ICP – MS can effectively eliminate interferences and directly analyze metal elements in soil without interference correction.
- (3) The detection limits are 0.001 – 0.715 μg/g, which meet the simultaneous determination of metals in soil samples.



ABSTRACT

BACKGROUND: Microwave digestion combined with inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) is a commonly used method for the determination of metal elements in soil samples. Different solvents can be used in the pretreatment, and the digestion method has a great influence on the accuracy of the analysis results. In addition, the accuracy of the results will be affected by the interference in the determination of some elements by ICP – MS.

OBJECTIVES: To accurately determine metal elements in soil samples by high resolution – inductively coupled plasma – mass spectrometry (HR – ICP – MS).

METHODS: Soil samples were digested by microwave using three different solvents, and 8 metal elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd and U) were determined by HR – ICP – MS. The digestion effects of the three acid digestion methods using different amounts of nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid on certified soil reference materials were studied, and the optimal pretreatment procedure was determined.

RESULTS: The proposed procedures have been verified by national soil reference materials. It was found that the measured values of digestion method I (6mL HNO₃ + 3mL HCl + 3mL HF) and digestion method II (2mL HNO₃ + 6mL HCl + 1mL HF) were consistent with the certified values, using HR – ICP – MS without interference correction. The detection limits of both procedures were 0.001 – 0.715 μg/g. The relative standard deviations (RSD, *n* = 6) were all less than 7.0%. In terms of digestion, accuracy and precision, acid system I was slightly better than acid system II, but acid system II had the least amount of acid.

CONCLUSIONS: The two preferred procedures have high applicability and reliability, and can be used for the direct determination of 8 metal elements in soil samples.

KEY WORDS: soil; metal elements; microwave digestion; acid digestion; high resolution – inductively coupled plasma – mass spectrometry