

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2022.02.016

全自动石墨消解 - 电感耦合等离子体质谱法 测定土壤中 22 种微量元素

曾美云, 何启生, 邵 鑫

ZENG Mei-Yun, HE Qi-Sheng, SHAO Xin

中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205

Wuhan Center of China Geological Survey (Central South China Innovation Center for Geosciences), Wuhan 430205, Hubei, China

摘要:建立了以全自动石墨消解仪消解样品,“加酸-消解-赶酸-定容-摇匀”全程用软件控制,以 Rh, Re 为内标,电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Cs、Mo、Bi、Sr、Ba、V、Sc、Be、Ga、U、Th、La、Li、Ti、Sb 22 种微量元素的方法。通过土壤国家一级标准物质 GBW07401、GBW07405、GBW07456、GBW07408、GBW07430、GBW07453 进行了方法酸用量、方法精密性、准确度和检出限研究,结果表明:按照消解程序消解土壤样品,各元素测定值与标准值一致,相对标准偏差在 1.02%~4.90% 之间,方法精密性优于行业标准推荐的电热板消解法,方法精密性、准确度和检出限满足地质矿产实验测试质量管理规范的要求。方法酸用量低于标准方法酸用量,相应的环境污染减少,自动化程度高,最大程度保障了实验人员的安全,可应用于批量样品的测试。

关键词:全自动石墨消解;电感耦合等离子体质谱法;土壤;微量元素

中图分类号:P59;O657.63

文献标识码:A

文章编号:2097-0013(2022)02-0350-08

Zeng M Y, He Q S and Shao X. 2022. Determination of 22 Trace Elements in Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Automatic Graphite Digestion. *South China Geology*, 38(2): 350-357.

Abstract: A method in this paper was developed to measure 22 trace elements such as Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Co, Cd, Cs, Mo, Bi, Sr, Ba, V, Sc, Be, Ga, U, Th, La, Li, Ti, Sb in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic graphite digestion samples. The whole process of “adding acid-digestion-removing acid-constant volume-shaking” was controlled by software with Rh and Re as internal standard. The effects of acid dosage, method precision, accuracy and detection limit were studied by national standard soils substances including GBW07401, GBW07405, GBW07456, GBW07408, GBW07430 and GBW07453. The results show that as the soil samples were digested according to the digestion procedure, the measured values were consistent with certified ones, while the RSD of components in sample was between 1.02% and 4.90%. The precision is better than electric plate digestion recommended by national standard. The precision, accuracy and detection limit meet the requirements of the specification of testing quality management for geological laboratories. The amount of acid used was lower than that in the standard, the corresponding environmental

收稿日期:2021-9-18;修回日期:2021-12-21

基金项目:中国地质调查局项目(DD20221777)

第一作者:曾美云(1981—),女,硕士,高级工程师,主要从事为岩石矿物分析及标准化研究,E-mail: 40660588@qq.com

pollution was also reduced, and the automation degree was high, which guaranteed the safety of experimental personnel to the greatest extent and can be applied to the test of batch samples.

Key words: Automatic graphite digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; soil; trace elements

土壤重金属污染具有多源性、隐蔽性、长期性, 容易通过食物链传递进入生物体而危害生物安全和人类健康(李春辉等, 2018), 污染后果严重, 在环境污染调查与评价中是重要的调查评价对象(余慧敏等, 2020; 马明杰等, 2020; 孙现领和贾黎黎, 2020; 姜华等, 2020)。近十年来, 环保部多次组织全国土壤污染状况调查和农村土壤环境质量监督监测, 可见国家对土壤环境问题的重视。因此, 准确、快速的测定土壤中重金属等微量元素非常重要。合适的样品前处理方法是微量元素准确测量的关键(凤海元和马海萍, 2016), 目前土壤样品中微量元素测定前处理方法有混合酸敞开消解法(王君玉等, 2011; 刘卫等, 2021)、密闭酸溶法(孙鹏飞, 2020; 高玉花等, 2021)、碱熔法(项朋志等, 2012)、微波消解法(兰冠宇等, 2021; 李丽君和薛静, 2022)和全自动石墨消解法(杨立国等, 2019)。混合酸敞开电热板法因设备简单易操作、流程短, 是使用较多的方法(国土资源部, 2016), 但其试剂用量大、电热板温度不均匀需要不停调换坩埚位置以确保样品的消解时间一致、消解过程中产生大量的酸雾, 对环境污染大, 且易对实验操作人员造成危害, 消解过程受外界干扰和操作者水平限制。密闭酸溶法的优点是试剂用量较少, 相应的环境污染少, 样品分解完全, 但消解流程繁琐, 耗时过长。碱熔法可分解大部分的土壤和矿物, 但流程繁琐, 冗长, 采用大量碱性试剂, 制备后的溶液盐份大, 容易堵塞雾化器。微波消解法是一种高效的样品前处理方式, 用酸量较少, 相应的污染减少了, 正越来越广泛地应用于各种样品的前处理(吕善胜等, 2021; 王倩等, 2021), 但微波消解后的消解液仍需电热板或赶酸仪等设备来进行排酸处理, 耗时费力, 影响工作效率。

全自动石墨消解法处理样品, 只需把样品称量好, 置于样品架上, 按照软件指令自动完成“加酸-消解-赶酸-定容-摇匀”全过程, 避免了酸雾对实验人员的伤害, 能有效避免手动操作出错情况的发

生, 提高样品处理的精密度, 且用酸量小, 环境污染较少, 解放了人力, 可满足大批量样品的处理需求, 目前已应用于食品(邹静等, 2020)、医药(何芳芳, 2020)、水质(张光建和范茂林, 2020; 罗琼等, 2021)和土壤(刘静波等, 2018)等样品的分析, 土壤样品的分析以重金属分析为主(王东和胡珊, 2018; 路孝梅, 2020)。本文采用全自动石墨消解法处理土壤样品, 电感耦合等离子体质谱法测定 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Cs、Mo、Bi、Sr、Ba、V、Sc、Be、Ga、U、Th、La、Li、Ti、Sb 22 种微量元素, 对消解程序、方法酸用量、方法精密度、准确度和检出限进行了研究, 实验结果表明: 采用全自动石墨消解仪消解土壤样品, 可以完全消解, 方法准确度、精密度和检出限满足实验测试质量管理规范(国土资源部, 2016)的要求, 精密度和检出限优于行业标准方法(国土资源部, 2016)推荐的电热板消解法, 环境污染少, 仪器操作简单, 最大程度保障了实验人员的安全, 可应用于批量样品的前处理。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

X-SERIES 2 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo-scientific 公司), 仪器测量条件参照表 1; DTI-60 型全自动石墨消解仪(湖北鼎泰精锐仪器有限公司); 分析天平, 感量 0.000 1 g; MicroPure 型超纯水系统(美国 Thermo-scientific 公司)。

1.2 主要试剂

土壤标准物质 GBW07401、GBW07405、GBW07456、GBW07408、GBW07430、GBW07453(地球物理地球化学勘查研究所)。HNO₃、HCL、HF、HClO₄ 均为优级纯。铍和铈内标溶液浓度均为 20 ng/mL, 介质为 3%(w) HNO₃。

单元素标准储备液: Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Cs、Mo、Bi、Sr、Ba、V、Sc、Be、Ga、U、Th、La、Li、Ti、Sb 浓度均为 1000 μg/mL(中国计量科学研究院)。

表1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

Table 1 Reference operating conditions of inductively coupled plasma mass spectrometry

项目	工作参数	项目	工作参数
射频功率 (W)	1350	扫描方式	跳峰
雾化器流量 (L/min)	0.85	测量点 / 峰	3
冷却气流量 (L/min)	12	重复测定次数	3
辅助气流量 (L/min)	1.2	停留时间	10 ms/ 点
采样深度 (步)	90	扫描次数	40
采样锥 / 截取锥 (mm)	1.0/0.7	测量时间	60s

多元素混合标准工作溶液: 22种元素的混合标准工作溶液采用质量法逐级稀释单元素标准储备液配制得到, Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Cs、Mo、Bi、Sr、Ba、V、Sc、Be、Ga、U、Th、La、Li、Ti、Sb 质量浓度均为 0, 1, 5, 20, 100 ng/mL, 稀释介质为 3%(w) HNO₃。

1.3 样品的前处理

称取 0.05000 ~ 0.1000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯消解管中, 将消解管置入全自动石墨消解仪中, 然后运行消解程序。试剂空白与样品同样方法消解。

1.4 样品测定

按照电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 操作规程启动仪器, 仪器点然后至少稳定 30 min。用仪器调试液进行仪器参数最佳化调试, 确定分析方法参数, 参照仪器条件进行测定, 同时测定空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 消解程序的确定

消解程序的优化目标是在确保样品消解完全的前提下, 尽量缩短消解时间, 减少消解所用的试剂。土壤的消解采用 HNO₃-HF-HClO₄ 混合酸消解, HNO₃ 的用途是对土壤样品进行氧化和溶出, HF 的作用是破坏土壤晶格, HClO₄ 主要分解有机物, 强化三酸的协同性, 同时 HClO₄ 高沸点可将未分解的 HF 赶出, 避免因 HF 浓度过高对 ICP-MS 雾化器等部件产生不利影响。称取样品于聚四氟乙烯消解管中, 将消解管置入全自动石墨消解仪中, 运行消解程序步骤 1(表 2), 依次加入 HNO₃, HF,

HClO₄。然后混匀试剂, 让试剂与样品充分接触。升温, 待温度升至 210 °C 后保持 220 min, 此时罐内土壤被酸有效分解, 会持续产生大量白色“酸雾”通过排风排出。步骤 5, 摇晃消解罐, 使沾附在消解管壁上的少量酸震动下来, 继续消解 5 min 后提取。为尽量减少氯化物质谱干扰, 提取液采用反王水溶液(陆建华等, 2007), 消解程序经多次试验最终确定整个消解程序共 10 步, 运行用时为 5 ~ 6 h。

表2 全自动石墨消解仪消解程序

Table 2 Program of automatic graphite digestion instrument

步骤	名称	具体内容
1	加入试剂	1 mL HNO ₃ , 2 mL HF, 1 mL HClO ₄
2	混匀	1 min
3	升温	210 °C
4	加热	210 °C, 220 min,
5	混匀	0.5 min
6	加热	210 °C, 5 min
7	加入试剂	20% 的反王水约 10 mL
8	加热	180 °C, 7 min
9	冷却	10 min
10	定容	3% HNO ₃ 定容至 50 mL

2.2 干扰校正及同位素的选择

ICP-MS 在分析过程中易受到质谱干扰和非质谱干扰的影响。质谱干扰主要包括多原子离子干扰、同位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。非质谱干扰主要包括基体干扰、空间电荷效应干扰和物理效应干扰等。选择合适的同位素避开同量异位素和某些元素的氧化物、氢氧化物产生的同位素质谱干扰, 尽可能选择灵敏度高, 丰度高的同位素。质谱干扰可通过选择合适的同位素和干扰方程校正来降低影响, 非质谱干扰通过内标法来降低影响, 各待测元素分析同位素和内标同位素及对应的干扰校正见表 3。

2.3 酸用量的影响

试验选择 2 个土壤标准物质 GBW07401 和 GBW07405, 分别加入不同酸量, 按照消解程序消解后测定计算相对误差 (RE), 结果见表 4。当混合酸用量为 3.5 mL 时, 大部分元素测定误差在允许范围内; 当混合酸用量为 4 mL 时, 各元素测定相对误差较小, 且都在允许误差限之内, 允许误差 Y_B

的计算方法参考地质实验测试质量管理规范(国土资源部,2006)。消解程序选择 4 mL 酸用量。常规的电热板法(国土资源部,2016)消解酸用量为 12 mL,全自动石墨消解方法酸用量明显低于电热板

消解法,可能是因为消解管比较长,酸雾到达消解管上端,冷凝回流,同时将管壁上沾附的样品消解,酸雾再次利用。

表 3 分析同位素和内标同位素

Table 3 Isotope mass number and internal standard isotope mass number

分析同位素	内标同位素	干扰来源	监测同位素	分析同位素	内标同位素	干扰来源	监测同位素
${}^7\text{Li}$	${}^{103}\text{Rh}$			${}^{95}\text{Mo}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{99}\text{Ru}$	${}^{99}\text{Ru}$
${}^9\text{Be}$	${}^{103}\text{Rh}$			${}^{114}\text{Cd}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{114}\text{Sn}$	${}^{114}\text{Sn}$
${}^{45}\text{Sc}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{44}\text{Ca}^1\text{H}$	${}^{44}\text{Ca}$	${}^{232}\text{Th}$	${}^{185}\text{Re}$		
${}^{51}\text{V}$	${}^{103}\text{Rh}$			${}^{121}\text{Sb}$	${}^{103}\text{Rh}$		
${}^{52}\text{Cr}$	${}^{103}\text{Rh}$			${}^{133}\text{Cs}$	${}^{103}\text{Rh}$		
${}^{50}\text{Co}$	${}^{103}\text{Rh}$			${}^{137}\text{Ba}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}$	${}^{119}\text{Sn}$
${}^{60}\text{Ni}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$	${}^{44}\text{Ca}$	${}^{139}\text{La}$	${}^{185}\text{Re}$		
${}^{63}\text{Cu}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$	${}^{49}\text{Ti}$	${}^{205}\text{Tl}$	${}^{185}\text{Re}$		
${}^{66}\text{Zn}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$	${}^{50}\text{Ti}$	${}^{208}\text{Pb}$	${}^{185}\text{Re}$		
${}^{71}\text{Ga}$	${}^{103}\text{Rh}$	${}^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}$	${}^{55}\text{Mn}$	${}^{209}\text{Bi}$	${}^{185}\text{Re}$		
${}^{88}\text{Sr}$	${}^{103}\text{Rh}$			${}^{238}\text{U}$	${}^{185}\text{Re}$		

表 4 酸用量的影响

Table 4 Effect of acid dosage

元素	GBW07401					GBW07405				
	3 mL	3.5 mL	4 mL	5 mL	允许误差	3 mL	3.5 mL	4 mL	5 mL	允许误差
	RE/%	RE/%	RE/%	RE/%	$Y_B/\%$	RE/%	RE/%	RE/%	RE/%	$Y_B/\%$
Cu	12.38	9.96	3.33	2.88	16.72	-11.24	6.89	2.78	2.96	11.94
Pb	10.12	9.06	7.14	5.43	12.81	-6.49	6.73	2.54	2.71	9.23
Zn	10.86	8.72	5.88	3.56	8.85	13.85	8.28	4.25	3.15	9.44
Cr	-18.33	-12.37	2.90	-2.01	13.89	-19.14	-15.99	-6.78	2.96	12.39
Ni	16.00	9.24	4.41	4.45	16.80	10.00	6.82	3.25	2.88	14.99
Co	-15.29	9.60	4.23	4.11	17.84	8.00	1.98	1.67	2.33	18.34
Cd	15.86	8.82	6.51	4.63	21.63	18.67	10.34	2.22	2.68	30.00
Cs	-11.28	8.76	2.56	3.06	19.22	14.76	4.08	0.67	1.02	17.68
Mo	22.35	7.25	10.00	5.66	25.75	14.00	7.13	4.35	2.64	21.40
Bi	-18.86	10.96	4.17	3.56	26.36	-7.52	8.62	0.73	1.23	14.93
Sr	8.19	-9.47	0.65	1.96	11.78	12.40	2.88	-3.10	1.03	14.87
Ba	13.33	7.70	4.75	3.85	9.11	13.48	6.18	1.35	2.63	10.43
V	7.08	8.07	5.23	4.26	13.11	14.69	11.06	-7.23	5.24	11.63
Sc	-16.44	-10.82	2.68	2.98	18.55	14.29	-4.26	-1.18	-1.96	17.32
Be	12.12	8.86	5.20	3.51	23.55	-7.89	-7.91	-5.50	-2.63	24.38
Ga	-8.75	9.09	1.55	3.03	16.96	10.85	7.47	0.94	1.21	15.58
U	6.57	-8.98	2.73	2.93	22.55	10.83	5.97	1.23	1.02	20.26
Th	8.41	9.05	1.72	2.04	18.45	-8.36	7.35	-1.74	-1.06	16.47
La	-11.00	14.29	2.35	2.98	15.42	-17.84	-4.03	-3.61	-2.31	15.27
Li	11.67	6.12	3.71	2.63	15.34	-18.00	7.46	0.18	0.96	14.14
Tl	-9.75	-12.54	-1.00	1.06	27.10	-7.91	4.07	1.25	1.96	25.23
Sb	-39.36	-20.40	5.45	3.69	27.68	-6.00	6.04	-3.14	-2.36	15.34

2.4 方法精密度

试验选择3个土壤国家一级标准物质 GBW07408、GBW07430、GBW07453,分别采用全自动石墨消解法和常规的电热板法消解12次后测定,并将测定结果进行统计,精密度结果见表5。全自动石墨消解后测定元素的相对标准偏

差(RSD)均小于5%。全自动石墨消解因操作条件一致,温度均匀,没有手工操作误差,各元素的RSD值均小于电热板消解的元素RSD值,尤其是低含量元素的RSD值远低于电热板消解法,结果表明全自动石墨消解方法精密度优于电热板消解法。

表5 方法精密度对照

Table 5 Precision of the method

元素	GBW07408			GBW07430			GBW07453		
	标准值 / ($\times 10^{-6}$)	RSD/% (消解仪)	RSD/% (电热板)	标准值 / ($\times 10^{-6}$)	RSD/% (消解仪)	RSD/% (电热板)	标准值 / ($\times 10^{-6}$)	RSD/% (消解仪)	RSD/% (电热板)
Cu	24.3	1.79	2.17	32	1.30	1.53	28	2.65	2.70
Pb	21	1.54	3.07	61	1.58	1.82	40	3.26	3.48
Zn	68	2.35	2.48	100	1.02	1.58	81	1.57	2.28
Cr	68	3.16	7.83	67	2.11	4.96	62	2.73	4.10
Ni	31.5	1.36	2.07	27.4	1.69	2.08	24	1.78	2.58
Co	12.7	1.97	2.79	13.6	1.49	1.93	12.4	1.78	2.24
Cd	0.13	3.87	21.23	0.25	3.08	9.02	0.11	4.55	35.11%
Cs	7.5	1.67	2.57	13.9	1.13	1.87	9.8	1.41	2.07
Mo	1.16	4.54	21.03	1.15	2.69	3.09	1.1	2.97	3.44
Bi	0.3	3.99	4.94	1.44	1.40	3.52	0.98	1.74	3.89
Sr	236	1.92	2.08	68	1.47	1.54	55	1.30	2.20
Ba	480	1.50	2.99	411	1.59	1.74	340	1.66	2.90
V	81	1.78	2.31	105	1.72	1.90	87	2.38	3.54
Sc	11.7	1.85	2.37	14	1.06	1.54	11.7	1.98	2.39
Be	1.9	4.02	9.43	3.8	4.90	7.42	2.7	3.78	7.72
Ga	14.8	1.56	1.62	25.1	1.20	1.86	18.3	1.58	2.06
U	2.7	2.71	3.08	5.9	1.02	2.62	4	2.31	3.98
Th	11.8	2.44%	3.11%	28	1.98%	2.37%	20.6	4.71%	4.90%
La	36	2.50%	3.61%	67	1.56%	2.23%	44	3.40%	4.62%
Li	35	2.39%	2.44%	51	1.33%	2.06%	55	1.13%	2.80%
Tl	0.58	1.28%	2.66%	1.12	1.85%	3.30%	0.86	2.02%	3.41%
Sb	1	2.50%	6.91%	1.9	2.71%	2.76%	1.05	1.33%	2.05%

2.5 方法准确度

试验选择3个土壤国家一级标准物质 GBW07401、GBW07405、GBW07456,按照消解程序消解后测定,结果表明各元素的测定值与认定值一致,相对

误差都在允许误差范围内,方法准确度满足实验室质量管理规范(国土资源部,2006)的要求,结果见表6。

表 6 方法准确度对照

Table 6 Accuracy of the method

元素	GBW07401				GBW07405				GBW07456			
	标准值/ ($\times 10^{-6}$)	测定值/ ($\times 10^{-6}$)	RE/%	允许误差 Y_B /%	标准值/ ($\times 10^{-6}$)	测定值/ ($\times 10^{-6}$)	RE/%	允许误差 Y_B /%	标准值/ ($\times 10^{-6}$)	测定值/ ($\times 10^{-6}$)	RE/%	允许误差 Y_B /%
Cu	21	21.7	3.33	16.72	144	148	2.78	11.94	54	55.8	3.33	14.23
Pb	98	101	3.06	12.81	552	566	2.54	9.23	41	42.3	3.17	14.93
Zn	680	710	4.41	8.85	494	515	4.25	9.44	127	133	4.72	12.22
Cr	62	63.8	2.90	13.89	118	112	-5.08	12.39	92	92.4	0.43	12.95
Ni	20.4	21.3	4.41	16.80	40	41.3	3.25	14.99	43	44.4	3.26	14.81
Co	14.2	14.8	4.23	17.84	12	12.2	1.67	18.34	19	18.7	-1.58	17.00
Cd	4.3	4.58	6.51	21.63	0.45	0.46	2.22	30.00	0.59	0.63	6.78	29.34
Cs	9	9.23	2.56	19.22	15	15.1	0.67	17.68	7.7	7.74	0.52	19.71
Mo	1.4	1.49	6.43	25.75	4.6	4.8	4.35	21.40	0.84	0.87	3.57	27.83
Bi	1.2	1.25	4.17	26.36	41	41.3	0.73	14.93	0.79	0.83	5.06	28.09
Sr	155	156	0.65	11.78	42	40.7	-3.10	14.87	146	145	-0.68	11.91
Ba	590	618	4.75	9.11	296	300	1.35	10.43	496	509	2.62	9.43
V	86	90.5	5.23	13.11	166	158	-4.82	11.63	120	117	-2.50	12.35
Sc	11.2	11.5	2.68	18.55	17	16.8	-1.18	17.32	14.2	14.3	0.70	17.84
Be	2.5	2.63	5.20	23.55	2	1.89	-5.50	24.38	2.3	2.4	4.35	23.86
Ga	19.3	19.6	1.55	16.96	32	32.3	0.94	15.58	17.9	18.6	3.91	17.17
U	3.3	3.39	2.73	22.55	6.5	6.58	1.23	20.26	2.9	2.97	2.41	23.01
Th	11.6	11.8	1.72	18.45	23	22.6	-1.74	16.47	13.2	13.7	3.79	18.06
La	34	34.8	2.35	15.42	36	34.7	-3.61	15.27	43	43.2	0.47	14.81
Li	35	36.3	3.71	15.34	56	56.1	0.18	14.14	41	42.6	3.90	14.93
Tl	1	0.99	-1.00	27.10	1.6	1.62	1.25	25.23	0.67	0.66	-1.49	28.79
Sb	0.87	0.9	3.45	27.68	35	33.9	-3.14	15.34	1.21	1.24	2.48	26.33

2.6 方法检出限

空白溶液平行 12 次分析测定,以 3 倍标准偏差 (3s) 计算得到方法检出限,并与行业标准方法(国土资源部,2016)元素检出限结果对照(表 7),结果表明,大部分元素检出限低于标准方法元素检出限。

3 实际样品测定

选择两个样品进行全自动石墨消解后测定,并与行业标准方法(国土资源部,2016)测定结果比较,计算偏差,结果见表 8,全自动石墨消解和行业标准方法测定结果相对偏差在允许偏差范围内,结果吻合良好。

表 7 方法检出限对照 ($\times 10^{-6}$)Table 7 Detection limits of the method ($\times 10^{-6}$)

元素	本方法	标准方法	元素	本方法	标准方法
Cu	0.36	0.6	V	2.24	0.3
Zn	0.167	0.03	Sc	0.08	0.1
Pb	0.23	0.5	Be	0.01	0.006
Cr	0.199	0.2	Ga	0.02	2
Ni	0.25	0.6	U	0.011	0.009
Co	0.016	0.02	Th	0.001	0.003
Cd	0.021	0.021	La	0.014	0.012
Cs	0.004	0.003	Li	0.082	0.06
Mo	0.013	0.02	Tl	0.004	0.003
Bi	0.04	0.015	Ba	0.32	0.6
Sr	0.39	0.4	Sb	0.03	0.02

表 8 样品测试结果对照 ($\times 10^{-6}$)Table 8 Determination results of the samples ($\times 10^{-6}$)

元素	A190350001				A190350018			
	标准方法	全自动石墨消解	相对偏差 /%	允许偏差 Yc/%	标准方法	全自动石墨消解	相对偏差 /%	允许偏差 Yc/%
Cu	58.2	68.8	8.35	19.57	53	51.4	-1.53	20.25
Pb	51.8	44.2	-7.92	20.55	3.17	3.44	4.08	30.00
Zn	55	64	7.56	19.79	106	125	8.23	17.58
Cr	29.5	25.2	-7.86	22.62	329	287	-6.82	14.64
Ni	10	10.4	1.96	26.64	145	155	3.33	16.76
Co	8.84	8.2	-3.76	27.43	50.6	48.8	-1.81	20.42
Cd	0.18	0.2	5.26	30.00	0.092	0.058	-22.67	30.00
Li	22.3	20.5	-4.21	23.57	7.36	6.26	-8.08	28.43
Cs	4.48	4.6	1.32	30.00	0.43	0.44	1.15	30.00
Mo	2.34	2.19	-3.31	30.00	1.41	1.35	-2.17	30.00
Sb	0.29	0.26	-5.45	30.00	0.12	0.15	11.11	30.00
Bi	0.26	0.33	11.86	30.00	0.0043	0.0078	28.93	30.00
Sr	588	616	2.33	12.83	366	385	2.53	14.09
Ba	714	776	4.16	12.29	210	206	-0.96	15.78
V	61.6	60.6	-0.82	19.70	145	158	4.29	16.73
Sc	6.86	6.45	-3.08	28.54	16.8	19	6.15	24.29
Be	2.32	2.03	-6.67	30.00	1.23	1.09	-6.03	30.00
Ga	21.2	20.3	-2.17	23.70	21.5	20.6	-2.14	23.64
Tl	0.54	0.64	8.47	30.00	0.045	0.064	17.43	30.00
U	1.98	1.9	-2.06	30.00	0.57	0.53	-3.64	30.00
Th	14.9	12.3	-9.56	25.42	2.8	2.44	-6.87	30.00
La	37.9	36.1	-2.43	21.49	16.2	14.8	-4.52	24.87

4 结论

(1)全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 22 种微量元素方法准确可靠,多元素同时测定,相对标准偏差在 1.02% ~ 4.90% 之间。

(2)全自动石墨消解方法精密度优于行业标准方法推荐的电热板消解法,检出限低于电热板消解法,尤其在低含量样品测定中结果更可靠,方法精密度和准确度满足实验测试质量管理规范的要求。

(3)全自动石墨消解法用酸量少,节约资源,相应的环境污染也少,自动化程度高,可最大程度保障实验人员的安全。一次可同时消解 60 个样品,解放了人力,提高了工作效率,可满足大批量样品的处理需求。

参考文献:

- 凤海元,马海萍.2016.溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定区域地球化学调查样品中 6 种元素的影响[J].冶金分析,36(8):18-24.
- 高玉花,陈璐,孙鹏飞,毕建玲,张宁,辜洋建.2021.高压密闭酸溶土壤样品中镉、铜、锆、硼等多种微量元素的前处理方法研究[J].山东化工,50(18):260-265.
- 国土资源部.2006.DZ/T 0130-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].北京:中国标准出版社.
- 国土资源部.2016. DZ/T 0279-2016 区域地球化学样品分析方法[S].北京:地质出版社.
- 何芳芳.2020.石墨消解和微波消解 2 种方法测定中药饮片重金属的比较研究[J].药物分析杂志,40(11):2070-2074.

- 姜华,雷天赐,鲍波,徐宏林,李梦茹.2020.广西贵港市大
安镇土地质量地球化学评价[J].华南地质,36(3):254-262.
- 兰冠宇,李鹰,俞晓峰,王朝辉,毛雪飞.2021.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,11(5):1-8.
- 李春辉,孔祥科,韩占涛,赵贵章,陈南祥.2018.皖南山区
土壤重金属污染及潜在生态风险评价——以池州市为
例[J].安徽农业科学,46(34):105-110.
- 李丽君,薛静.2022.微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法
测定高岭土中10种微量元素[J].岩矿测试,41(1):22-31.
- 刘卫,郭颖超,彭香景,谷周雷.2021.区域地球化学样品
中磷、钒、铬、镍、硒等13种元素的高效测定方法研究
[J].中国无机分析化学,11(4):19-24.
- 刘静波,张更宇.2018.全自动消解电感耦合等离子体质谱仪
测定环境土壤中铍钡铊银[J].分析实验室,37(2):207-211.
- 陆建华,顾志权,钱卫飞,张洪雁,黄春祥,李意坚,何萍,
黄标.2007.反王水消解法测定土壤中重金属的方法研究
[J].矿物岩石地球化学通报,26(1):70-73.
- 路孝梅.2020.全自动消解仪在土壤重金属铅、镉测定中的
应用[J].福建分析测试,29(3):24-27.
- 罗琼,胡建民,李芳,徐颖洁,李艳美,加娜尔,王兴磊.2021.
全自动石墨消解 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定
灌溉水中20种元素[J].分析科学学报,37(2):259-263.
- 吕善胜,陈晴林,赖宣汉,徐金龙,吴永盛.2021.微波消解 -
电感耦合等离子体质谱法同时测定铝土矿中11种金
属元素[J].理化检验(化学分册),57(7):654-659.
- 马明杰,游远航,陈强,杨棣.2020.粤北一六矿周边土壤重
金属污染特征及其生态风险[J].华南地质,36(4):368-377.
- 孙鹏飞.2020.高压密闭酸溶电感耦合等离子体质谱法同
时测定土壤样品中镉、钼、硼多种微量元素[J].山东化
工,49(18):94-96.
- 孙现领,贾黎黎.2020.深圳杨梅坑地区岩石 - 土壤 - 植物系
统中重金属元素的迁移特征[J].华南地质,36(3):270-279.
- 王东,胡珊.2018.全自动石墨消解电感耦合等离子质谱法
测定土壤中的重金属[J].中国资源综合利用,36(4):27-
28+37.
- 王倩,直俊强,石奥,张建森.2021.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,11(1):7-11.
- 王君玉,吴葆存,李志伟,韩敏,钟莅湘.2011.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,30(4):440-445.
- 项朋志,王振锋,杨洋.2012.碱熔法消解 - 火焰原子吸收
法测定云南红壤中的铜、铅、锌、镉[J].化学与生物工
程,29(10):85-86.
- 杨立国,乔冬云,胡鹏宇,许志勇,刘建国,候月,李明
辉,吕雯迪.2019.全自动消解 - 电感耦合等离子体
质谱法测定环境土壤中13种元素[J].中国土壤与肥
料,(1):190-195.
- 余慧敏,朱青,傅聪颖,郭熙.2020.江西鄱阳湖平原区农
田土壤微量元素空间分异特征及其影响因素[J].植物
营养与肥料学报,26(1):172-184.
- 张光建,范茂林.2020.全自动石墨消解仪在原子荧光
法测定饮水总硒中的应用[J].中国卫生检验杂
志,30(24):2964-2966.
- 邹静,张婷,何俊,向轩萱.2020.全自动石墨消解 - 电感
耦合等离子体质谱法同时测定食品中铜和铅[J].中国
卫生检验杂志,30(21):2575-2577.