

ICP-MS 微量进样测试土壤中重金属元素

ICPMS-084

摘要: 参考《全国土壤污染状况详查土壤样品分测试方法技术规定》，使用岛津微量进样-ICPMS 时间分辨测量 (TRM) 模式测定了土壤和沉积物中的砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌等重金属元素。结果表明，各元素方法检出限为 5.66~357 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；微量进样和常规蠕动泵连续进样结果无显著性差异、与标准值一致；并通过连续测定验证方法稳定性，稳定性结果相对标准偏差 (RSD) 为 1.91~3.53%。该方法进样量少，对等离子体和锥口积盐等变化影响小，降低仪器维护周期，可高通量的快速测定高基质土壤和沉积物中重金属元素。

关键词: ICP-MS 微量进样 土壤 沉积物 元素

土地是人类赖以生存的基础，人类的衣食住行都跟土地息息相关。由于人口增多、工业发展等，导致土壤污染严重。2014 年公布的《全国土壤污染状况调查公报》显示，全国土壤总的超标率为 16.1%，污染类型以无机型为主，无机污染物超标点位占全部超标点位的 82.8%，镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍 8 种无机污染物点位超标率分别为 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%、4.8%。鉴于土壤污染的严峻形势，2016 年颁布了《土壤污染防治行动计划》（《土十条》），2017 年启动全国土壤污染状况详查工作，新修订了《土壤环境质量标准》，将其调整为《GB 15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》和《GB

36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》，规定了农用地和建设用地中镉、汞、砷、铅、铬、铜、镍、锌 8 种金属元素的污染风险筛选值和管制值。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有线性范围宽、灵敏度高、多元素同时测定的优点，已成为土壤元素分析的常用方法。但是 ICP-MS 通常是蠕动泵连续进样，进样量较大，土壤基体复杂，样品量多易导致采样锥和截取锥积盐，改变离子传输效率，灵敏度变化大。本文建立微量进样 - 岛津 ICPMS-2030 时间分辨测量 (TRM) 模式高通量测定土壤和沉积物中的重金属元素分析方法。

实验部分

1.1 仪器

微波消解仪，岛津 LC-20Ai 液相色谱仪（配备微量进样的 SIL-20AC 自动进样器量）和 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表1 ICP-MS分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini炬管	雾化器	同轴
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V
进样体积	50 μL	进样速度	1 mL/min

1.3 样品前处理

准确称取 0.1 g 样品于微波消解罐中，加入 6 mL HNO₃、2 mL HCl、3 mL HF 和 1 mL H₂O₂，加盖后微波消解，升温程序见表 2。消解结束冷却后用少量水冲洗内盖，加入 1 mL HClO₄，将消解罐放在电热板上赶酸，转移、2% HNO₃ 定容至 50 g。

表2 微波消解升温程序

步骤	控制温度 (°C)	升温时间(min)	恒温时间(min)
1	120	5	5
2	160	5	5
3	195	5	40

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

用 2% HNO₃ 将混合溶液稀释为 0、1、2、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准序列。各元素标准曲线如图 1 所示。在进样体积为 50 μL 时，考察 1 μg/L 溶液信噪比，以三倍信噪比 (3S/N) 峰高对应浓度作为检出限 (DL)，检出限结果见表 3，各元素方法检出限 (MDL) 为 5.66~357 μg/kg。

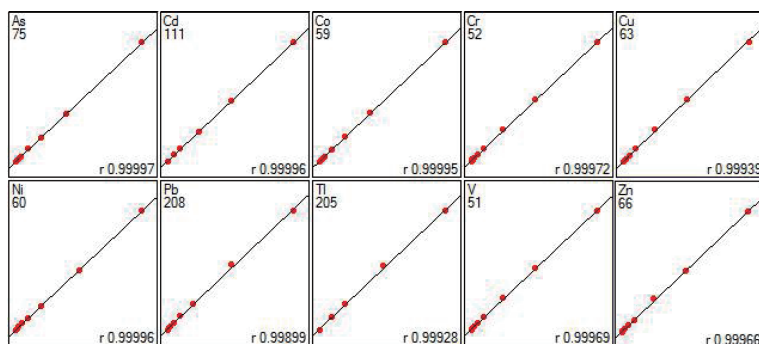


图1 各元素标准曲线

表3 元素检出限

元素	质量数	DL (μg/L)	MDL (μg/kg)
As	75	0.05	22.7
Cd	111	0.01	5.77
Co	59	0.03	17.3
Cr	52	0.16	81.1
Cu	63	0.13	63.8
Ni	60	0.59	296
Pb	208	0.34	169
Tl	205	0.01	5.66
V	51	0.09	45.8
Zn	66	0.71	357

2.2 元素质量轮廓图

岛津时间分辨测量软件 LabSolutions ICPMS TRM 分析速度最快可达 1 ms，能实现多个元素的同时监控测定。高压输液进样方式可有效提升分析速度，部分元素谱图如图 2、图 3。

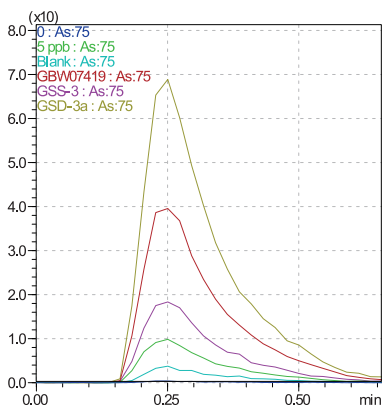


图2 砷元素轮廓图

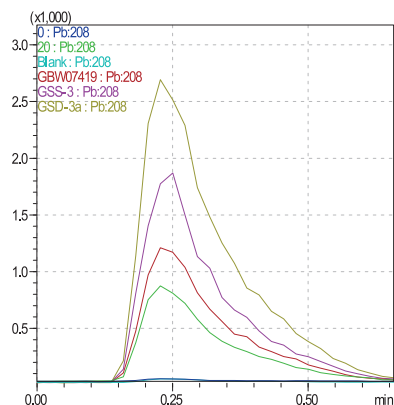


图3 铅元素轮廓图

2.3 方法准确性

取三份土壤和沉积物分析标准物质，按照前处理程序处理后使用微量进样（MIR）和蠕动泵连续进样（CIR）方式分别测定，测定结果见表 4，各元素两种进样方式结果无显著性差异、与标准值一致。

表4 土壤和沉积样品微量进样和连续进样测试结果（单位mg/kg）

元素	质量数	土壤（GBW07419）			土壤（GBW07403）			沉积物（GBW07303a）		
		MIR	CIR	标准值	MIR	CIR	标准值	MIR	CIR	标准值
As	75	9.33	10.1	9.8±0.9	4.16	4.20	4.4±0.6	15.6	15.1	16.7±1.3
Cd	111	0.13	0.14	(0.2)	0.06	0.07	0.06±0.009	0.52	0.49	0.5±0.06
Co	59	8.48	9.30	9.4±1.4	4.70	4.92	5.5±0.7	12.7	13.0	13.6±0.5
Cr	52	54.0	56.7	61±5	27.4	28.2	32±4	46.1	45.3	48±2
Cu	63	15.4	15.7	17±2	10.3	10.4	11.4±1.4	206	206	202±7
Ni	60	22.1	23.5	23±2	11.5	12	12±2	20.1	20.0	20±1
Pb	208	18.2	19.1	21±5	26.1	25.3	26±3	42.6	43.5	45±2
Tl	205	0.44	0.52	-	0.45	0.52	0.48±0.05	1.24	1.27	1.25±0.04
V	51	63.6	65.2	63±4	33.8	34.9	36±3	73.0	71.0	74±2
Zn	66	49.1	51.8	51±6	28.9	30	31±3	93.5	92.5	102±2

2.4 测试稳定性

为验证方法的稳定性，对土壤样品连续测定 40 次，测定结果见表 5，变化趋势见图 4~ 图 6。结果表明，除低浓度镉外，各元素 40 次连续测定相对标准偏差为 1.91~3.53% 之间，表明微量进样方式进样量少（50 μL），测定过程样品只占很少部分，基本是清洗液（1% HNO₃），等离子体及采样锥和截取锥锥口影响变化小，能够保持良好的稳定性。

表5 连续进样40次测试结果（mg/kg）

元素	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Tl	V	Zn
平均值	9.33	0.13	8.48	54.0	15.4	22.1	18.2	0.44	63.6	49.1
RSD (%)	2.23	7.04	1.91	2.75	2.27	1.55	2.66	3.53	2.70	2.68

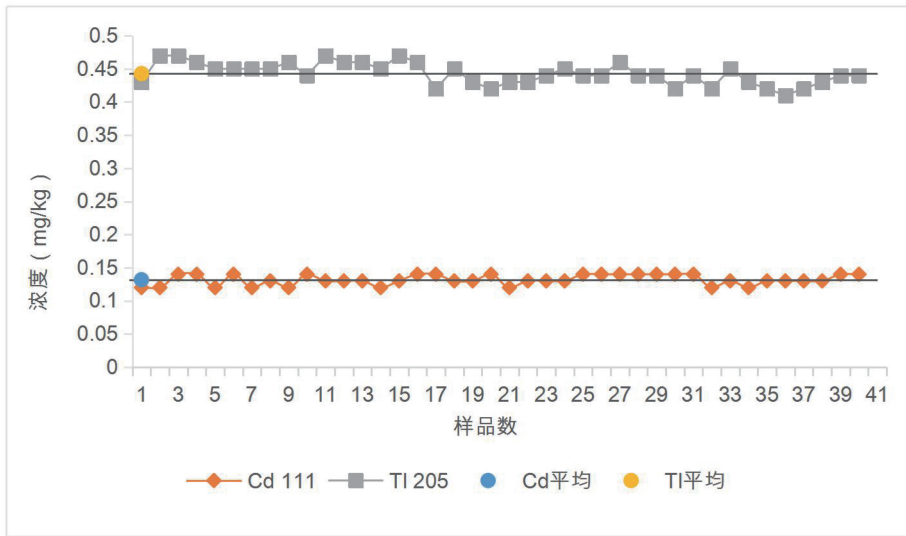


图4 元素稳定性变化图

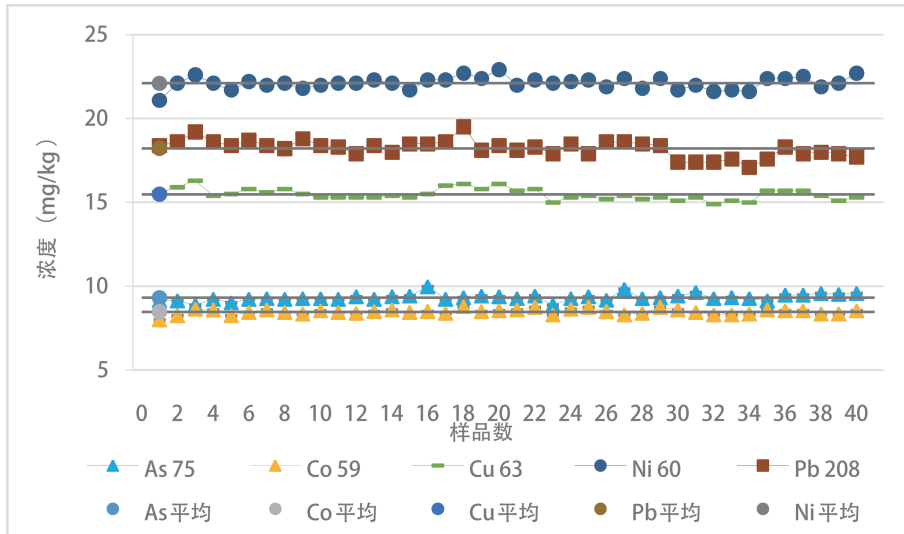


图5 元素稳定性变化图

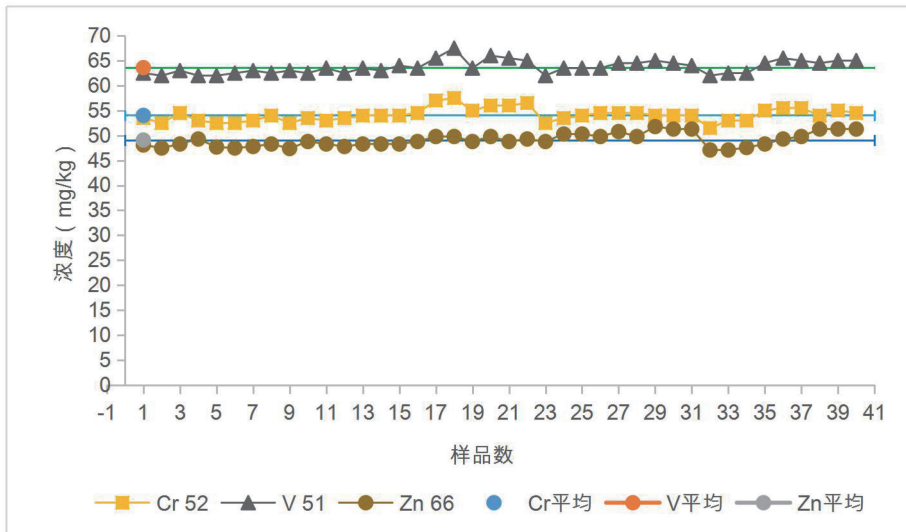


图6 元素稳定性变化图

■ 结论

参考《全国土壤污染状况详查土壤样品分测试方法技术规定》，利用使用岛津微量进样-ICPMS 时间分辨测量 (TRM) 模式测定了土壤和沉积物中的砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌等重金属元素。结果表明，各元素方法检出限为 5.66~357 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；微量进样和常规蠕动泵连续进样结果无显著性差异、与标准值一致；并通过连续测定验证方法稳定性，稳定性结果相对标准偏差 (RSD) 为 1.91~3.53%。该方法进样量少，对等离子体和锥口积盐等变化影响小，降低仪器维护周期，可高通量的快速测定高基质土壤和沉积物中重金属元素。