

ICPMS-2030 测定土壤中多种金属元素的含量

ICPMS-001

摘要：参考环境标准 HJ 803-2016《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取 - 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定土壤成分分析标准物质 GBW07404(GSS-4) 中的 Cd、Ni、Mn 和 Mo 等 12 种金属元素含量，通过与证书值比对及加标回收率实验对方法进行了验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，样品无需稀释即可同时准确测定，可满足土壤样品中 12 种金属元素高低含量的同时分析。

关键词：土壤 ICPMS-2030 金属元素

来自农药、废水、污泥和大气沉降等方式沉积的重金属元素铅、镉、铬、砷、锌、铜、镍、锰、钼、锑、钒、钴等，是土壤无机物污染的重要组成部分。这些元素在土壤中过量富集，会导致土壤盐渍化，影响植物根和叶的发育，并通过食物链传递破坏人体神经系统、免疫系统和骨骼系统等。因此，准确测定土壤中的金属元素含量，对土壤质量的监控及土壤环境的再修复有着重要的实际意义。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持

续完善和规范土壤中重金属的检测方法。ICP-MS 用于痕量金属元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考 2016 年 8 月 1 日实施的环境标准 HJ 803-2016《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取 - 电感耦合等离子体质谱法》采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了土壤标准样品 GSS-4 中的 12 种金属元素含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的 HCl 和 HNO₃ 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 6 mL 王水，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中按照表 1 程序消解。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，用慢速定量滤纸将提取液过滤至 50 mL 容量瓶中，待提取液滤尽后，用 0.5 mol/L 的硝酸清洗消解罐内壁至少 3 次，清洗液一并过滤至容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。

表1 微波消解程序

阶段	升温时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	120	2
2	4	150	5
3	5	185	40

1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

矩管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 6.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -70 V

碰撞气流速: 8.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

结果讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 0.5 mol/L HNO₃ 的 Cd、Co、Cu、Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo 和 Sb 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。

表2 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Cd	111	0	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
Co	59	0	5	10	25	50	100
Cu	65	0	50	100	250	500	1000
Cr*	52	0	100	200	500	1000	2000
Mn*	55	0	250	500	1250	2500	5000
Ni*	60	0	20	40	100	200	400
Pb	208	0	20	40	100	200	400
Zn	66	0	50	100	250	500	1000
V*	51	0	50	100	250	500	1000
As*	75	0	20	40	100	200	400
Mo*	95	0	5	10	25	50	100
Sb*	121	0	2	4	10	20	40

注: *为使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

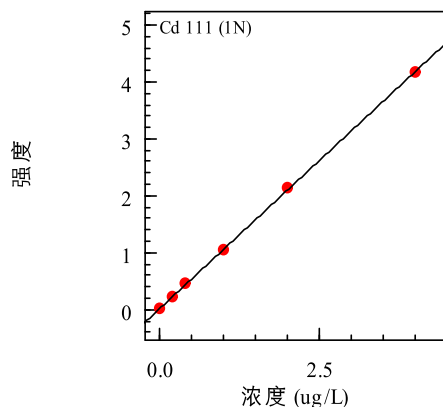


图1 Cd元素的标准曲线 $r=0.99991$

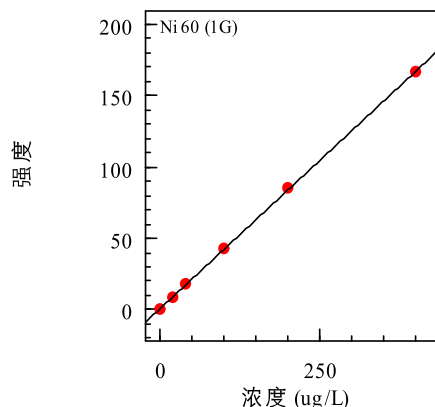


图2 Ni元素的标准曲线 $r=0.99992$

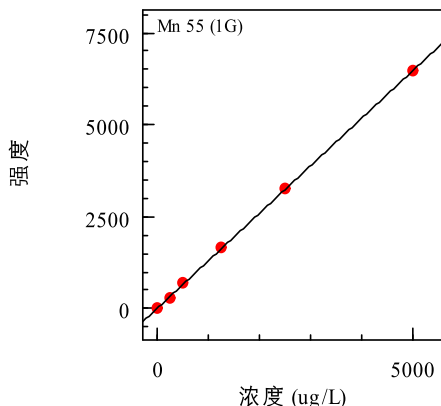


图3 Mn元素的标准曲线 $r=0.99991$

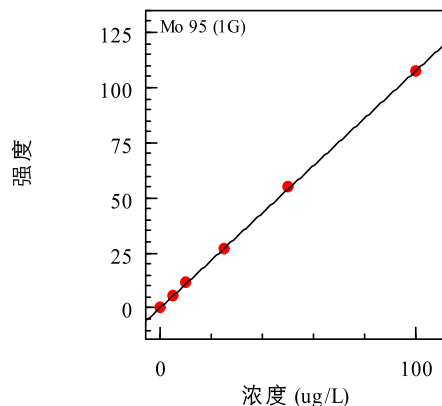


图4 Mo元素的标准曲线 $r=0.99994$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄别时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

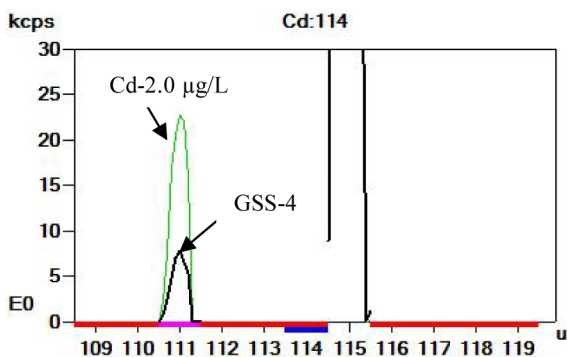


图5 Cd元素质量轮廓图

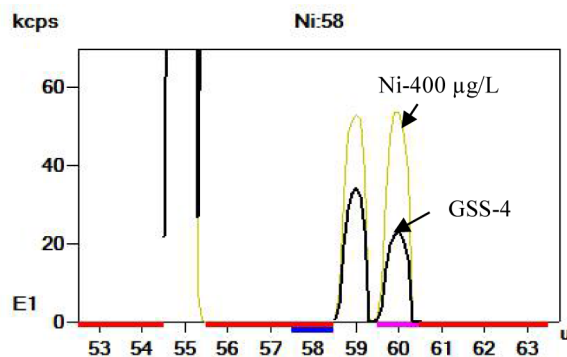


图6 Ni元素质量轮廓图

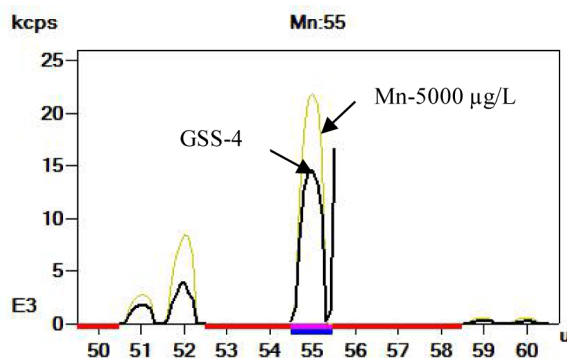


图7 Mn元素质量轮廓图

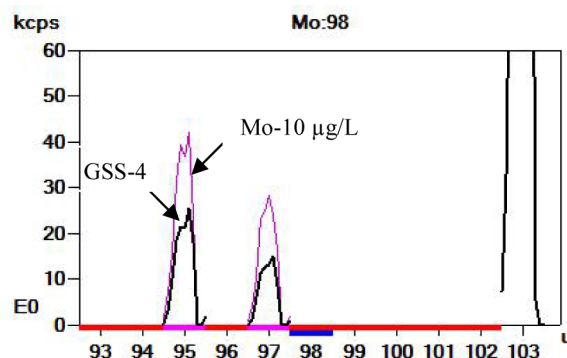


图8 Mo元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定土壤成分分析标准物质 GBW07404(GSS-4) 中的 12 种金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定, 依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 3。

表3 GBW07404分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	标准值($\mu\text{g/g}$)	测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(% (n=3))	加标回收率 (%)
Cd*	^{115}In	0.0009	0.35±0.06	0.32	0.68	91
Co	^{74}Ge	0.004	22±2	21	2.28	75
Cu	^{115}In	0.1	40±3	37	0.38	70
Cr	^{115}In	0.06	370±16	376	1.02	92
Mn*	^{115}In	0.16	1420±75	1412	0.96	92
Ni*	^{115}In	0.18	64±5	68	0.95	85
Pb	^{115}In	0.009	58±5	63	1.76	104
Zn	^{74}Ge	0.12	210±13	179	1.14	73
V*	^{103}Rh	0.6	247±14	245	3.13	120
As*	^{115}In	0.014	58±6	58	0.28	97
Mo*	^{115}In	0.005	2.6±0.3	2.4	0.85	93
Sb*	^{115}In	0.011	6.3±1.1	5.4	0.80	90

注: *为使用氦气碰撞模式

结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了土壤成分分析标准样品 GBW07404(GSS-4) 中的 Cd、Ni、Mn 和 Mo 等 12 种金属元素含量, 分析结果与标准值吻合, 加标回收率在环境标准 HJ 803-2016 质量控制要求的 70%~125% 之间。该方法具有灵敏度高, 检出限低, 精密度高, 分析速度快, 操作简单, 可行度高等特点, 线性范围宽, 无需稀释样品即可实现 12 种元素同时准确测定, 可满足 HJ 803-2016 标准规定的 12 种金属元素准确分析的要求。