

# 重金属元素分析篇

## ICPMS-2030 测定土壤中多种金属元素的含量

**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、铋、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。

### 1 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HNO<sub>3</sub>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0.1g（精确至0.0001g）试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入6mL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50mL容量瓶中，待提取液滤尽后，用0.5mol/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

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -70 V

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

碰撞气流速: 8.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 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：

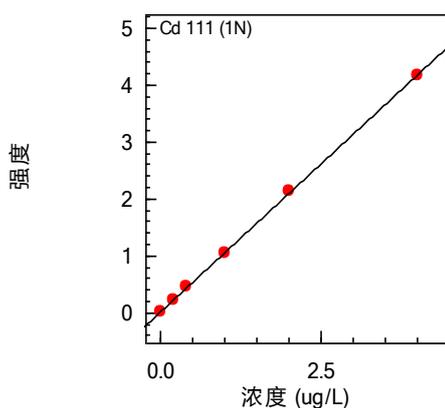


图 1 Cd 元素的标准曲线  $r=0.99991$

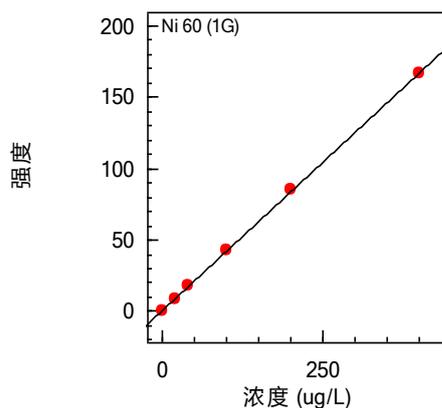


图 2 Ni 元素的标准曲线  $r=0.99992$

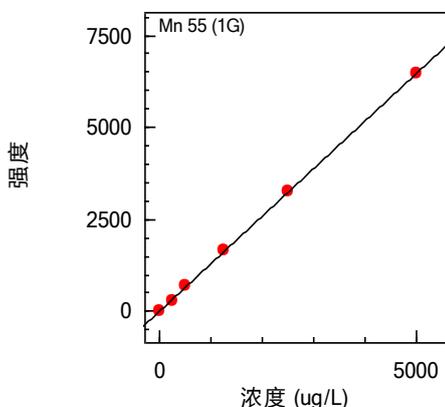


图 3 Mn 元素的标准曲线  $r=0.99991$

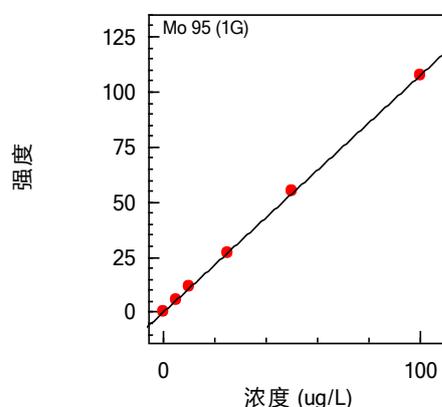


图 4 Mo 元素的标准曲线  $r=0.99994$

## 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，需要经验去识别甄选时，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。

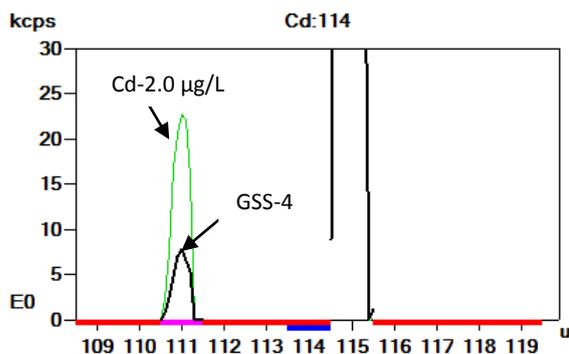


图 5 Cd 元素质量轮廓图

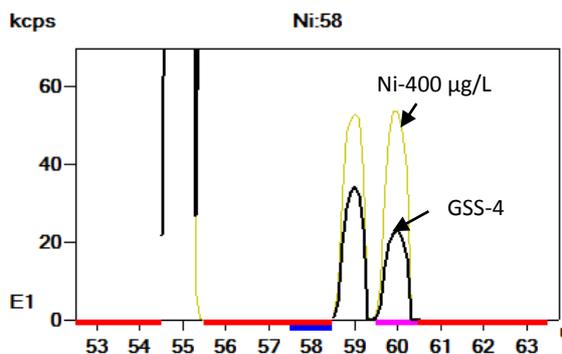


图 6 Ni 元素质量轮廓图

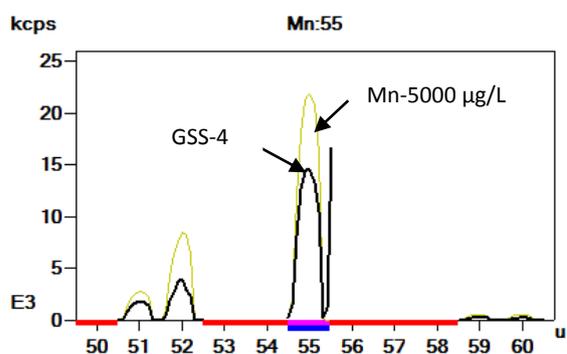


图 5 Mn 元素质量轮廓图

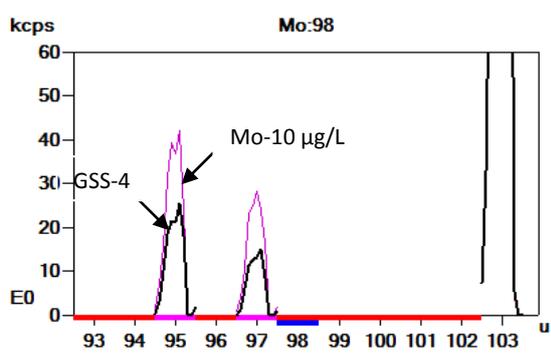


图 6 Mo 元素质量轮廓图

## 2.4 样品分析结果及检出限

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*	$^{115}\text{In}$	0.0009	$0.35\pm 0.06$	0.32	0.68	91
Co	$^{74}\text{Ge}$	0.004	$22\pm 2$	21	2.28	75
Cu	$^{115}\text{In}$	0.1	$40\pm 3$	37	0.38	70
Cr	$^{115}\text{In}$	0.06	$370\pm 16$	376	1.02	92
Mn*	$^{115}\text{In}$	0.16	$1420\pm 75$	1412	0.96	92
Ni*	$^{115}\text{In}$	0.18	$64\pm 5$	68	0.95	85
Pb	$^{115}\text{In}$	0.009	$58\pm 5$	63	1.76	104
Zn	$^{74}\text{Ge}$	0.12	$210\pm 13$	179	1.14	73
V*	$^{103}\text{Rh}$	0.6	$247\pm 14$	245	3.13	120
As*	$^{115}\text{In}$	0.014	$58\pm 6$	58	0.28	97
Mo*	$^{115}\text{In}$	0.005	$2.6\pm 0.3$	2.4	0.85	93
Sb*	$^{115}\text{In}$	0.011	$6.3\pm 1.1$	5.4	0.80	90

注：\*为使用氦气碰撞模式

## 3. 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。