

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.17474

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

杨立国¹, 乔冬云¹, 胡鹏宇¹, 许志勇^{2*}, 刘建国³, 候月¹, 李明辉¹, 吕雯迪¹

(1. 吉林省农业环境保护与农村能源管理总站, 吉林 长春 130012; 2. 长春市农产品质量安全与检测中心, 吉林 长春 130012; 3. 吉林省农业技术推广总站, 吉林 长春 130012)

摘要:建立了全自动消解 – 电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 测定环境土壤中 13 种常见元素的新方法。确定的最佳实验条件如下: 采用标准模式测定铅、镍; 采用碰撞模式, 以氦气流速为 3.0 mL/min 测定铍、锰、钴、铜、锌、钼、镉、钡、铈、铬、锑。通过内标校正土壤基体干扰, 编辑干扰元素校正方程校正质谱干扰, 各个元素校准曲线的线性相关系数 >0.999 9, 方法检出限在 0.007 ~ 0.5 µg/g 之间, 该方法用土壤标准物质 GSS-13 进行验证, 1.05% ~ 4.91% 之间, 13 种元素的加标回收率 89% ~ 127%, 各元素的测定值与标准值吻合。以吉林市农用地土壤为实际测定对象, 加标回收率 88% ~ 134%, 利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 进行仪器比对, 结果基本一致。

关键词: 全自动消解仪; 电感耦合等离子质谱仪; 碰撞模式; 质谱干扰校正

电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 具有灵敏度高、线性范围宽、抗干扰能力强、检出限低的特点, 可以实现一次进样, 多种元素同时检测。对土壤中常量元素、痕量元素都可以准确定量, 具有很强的分析优势。随着国家土壤污染状况详查、国家土壤环境质量监测的开展实施, 对于基层土壤重金属监测从业者来说, 面对新增的土壤点位及大量的实际样品, 开发出快速、稳定的涵盖环境土壤重金属 ICP-MS 定量方法, 具有重要的现实意义^[1-3]。

常用的酸消解体系: 二酸法有 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ ^[4]、 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ ^[5]; 三酸法有 $\text{HNO}_3\text{-HF-HCl}$ ^[6]、 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ ^[7]、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ ^[8]; 四酸法有 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-HClO}_4$ ^[9] 等。全自动消解仪法是近年来新兴的土壤消解方法, 该方法集消解 – 赶酸 – 定容于一体, 测试的精密度、准确性较好, 自动化程度高, 具有节省时间的显著优势^[10]。

ICP-MS 测定土壤会受到土壤基体干扰、消解体系带来的多原子离子干扰、同量异位素干扰等^[11]。采用内标元素校正基体干扰^[12], 利用碰撞池技术^[13]、编辑干扰校正方程^[14-15]可以有效去除质谱干扰, 达到对铍、锰、钴、镍、铜、锌、钼、镉、钡、铈、铅、铬、锑 13 种元素准确测定的目的。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子质谱仪 (NexION 300D), 采用 Setup 调谐液对仪器进行调谐, 优化后工作参数见表 1; 电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 8000); 全自动消解仪 (Vulcan 72); 超纯水机 (Academic); 天平 (ML204); 氦气 ($V\% > 99.999\%$); 改性聚四氟乙烯消解罐 (TFM)。

土壤和水系沉积物标准物质 GSS-13、GSD-22 (地球物理地球化学勘查研究所)。 HNO_3 为摩尔级 (BV III 级), HCl 、 HF 、 HClO_4 均为国产优级纯。仪器分析试剂: 锂、锆、铟、铋标准内标溶液 ($10\text{ }\mu\text{g/mL}$, 国家标准物质研究中心); 铍、锰、钴、镍、铜、锌、钼、镉、钡、铈、铅、铬、锑标准储备液 ($20\text{ }\mu\text{g/mL}$, ICP-MS-MEMCHKA1-R1 Lot: 217095031)。

收稿日期: 2017-12-29; 录用日期: 2018-03-19

作者简介: 杨立国 (1972-), 男, 吉林长春人, 大学本科, 正高级农艺师。研究方向为农艺生态领域检测。E-mail: 544177116@qq.com。

通讯作者: 许志勇, E-mail: 409798928@qq.com。

表 1 ICP-MS 工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 发生器功率 (W)	1 600	模拟阶段电压 (V)	-1 850
等离子体气 (Ar)	18	脉冲阶段电压 (V)	950
流量 (L/min)			
辅助气 (Ar)	1.0	检测方式	单点跳峰
流量 (L/min)			
雾化气 (Ar)	0.9	扫描次数	30
流量 (L/min)			
采样锥 (mm)	1.1	进样量 (mL/mm)	0.38
截取锥 (mm)	0.9	甄别阈值	18
超级截取锥 (mm)	1.0	碰撞气 (He, mL/min)	详见 2.1
雾室温度 (℃)	3	双电荷产率	$I_{Ba^{++}/Ba} < 3\%$
积分时间 (s)	45	氧化物产率	$I_{CeO^+/Ce} < 3\%$

采用质量法通过逐级稀释配制溶液, 元素铍、钴、镍、铜、锌、钡、铅、铬浓度分别为 0、1、

5、10、25、50、100 ng/mL, 锰浓度为 0、25、50、100、250、500、1 000 ng/mL, 铈、锑、镉、钼浓度为 0、0.5、1、5、10、25、50 ng/mL。内标溶液为 10 ng/mL。采用逐级稀释、介质为 2% 硝酸。

1.2 全自动消解仪程序设置

称量 0.2 g (±0.000 1 g) 直径不大于 0.15 mm 的干燥土样于 TFM 中, 依次放入全自动消解仪, 按照表 2 设定好消解程序, 启动运行。

运行步骤见表 2。步骤 1 依次加入的 HNO₃、HF、HClO₄, HNO₃ 具有强氧化性, 在消解过程中起主体作用, 可以对土样中元素进行氧化和溶出; HF 可以破坏土壤晶格, 进一步释放土壤中元素; HClO₄ 作用主要是分解有机物, 确保以络合态形式存在的金属释放出来。

表 2 全自动消解仪消解程序

步骤	描述	步骤	描述
1	加入 10 mL 硝酸; 8 mL HF; 4 mL 高氯酸	5	加入 4 mL 硝酸; 1 mL 氢氟酸
2	支架降落, 加盖	6	200 ℃, 加热 120 min
3	200 ℃, 加热 90 min	7	支架升起, 冷却 15 min
4	支架升起, 移盖, 冷却 10 min	8	用水定容至 50 mL

步骤 4 需要人工移开消解罐盖子, 二次加入 HNO₃、HF, 200 ℃ 条件下加热 120 min, 进行赶酸操作。HNO₃ 可以对土壤中难溶性物质进一步氧化分解, 之前残存的 HClO₄ 会利用其高沸点将未分解的 HF 赶出, 减小消解基体因 HF 浓度过高对 ICP-MS 雾化器、锥等部件产生的不利影响。

样品测定时通过三通阀以在线方式加入内标溶液, 利用 ICP-MS 进行测定。整个消解程序共 8 步, 运行用时为 4 ~ 5 h。遇到特别难消解的土壤可再次重复步骤 5, 直至将土壤消解至澄清透明。

2 结果与分析

2.1 池技术选择

通过调谐, 氧化物产率 $I_{CeO^+/Ce} < 3\%$, 双电荷产率 $I_{Ba^{++}/Ba} < 3\%$, 此时仪器状态最佳; 不同的同位素对于 ICP-MS 具有不同的灵敏度, 同位素筛选基于采用丰度大、干扰小的原则, 通过试验选择 ⁹Be、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁹⁸Mo、¹¹¹Cd、¹³⁸Ba、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb、⁵²Cr、¹²¹Sb 作为测定同位素。

采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系, 引入 ¹⁴N⁺、³⁷Cl⁺、¹H⁺、¹⁷O⁺ 等元素及其同位素, 与干扰元素组成大量的多原子离子干扰。基于不同元素的消解空

白背景等效浓度测试试验, 确定各个元素采用的测试模式, 详见图 1。

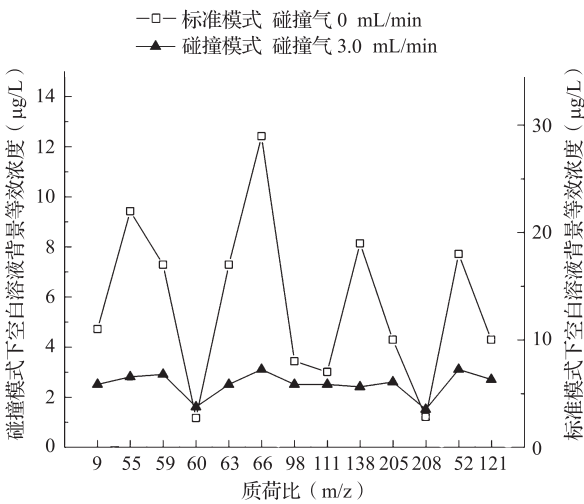


图 1 各元素不同质谱模式空白溶液的背景等效浓度

由图 1 可知: 采用标准模式, 氦气流速 0 mL/min, ²⁰⁸Pb 和 ⁶⁰Ni 背景等效浓度 2 μg/L 以下, 满足测定要求, 但是 ⁹Be、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁹⁸Mo、¹¹¹Cd、¹³⁸Ba、²⁰⁵Tl、⁵²Cr、¹²¹Sb 背景等效浓度较高, 不满足测试要求。采用碰撞模式, 氦气流速为 3.0 mL/min, ⁹Be、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁹⁸Mo、¹¹¹Cd、¹³⁸Ba、²⁰⁵Tl、⁵²Cr、¹²¹Sb 的背景等效浓度降

至 3 μg/L 以下, 满足测定要求, 若继续增大氦气流量, 各元素的响应值损失较大。综上判定, ²⁰⁸Pb 和 ⁶⁰Ni 采用标准模式进行测定; ⁹Be、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁹⁸Mo、¹¹¹Cd、¹³⁸Ba、²⁰⁵Tl、⁵²Cr、¹²¹Sb 采用碰撞模式进行测定, 碰撞气流速设为 3.0 mL/min。

2.2 质谱干扰校正

碰撞模式可以将大分子的多原子离子干扰碰开, 达到干扰去除的目的。但是对于 ⁹⁸Mo、¹¹¹Cd、¹³⁸Ba 等同位素, 还需要进一步编辑校正方程进行校正, 才能达到准确分析的目的。

⁹⁸Ru 是 ⁹⁸Mo 的同质异位素干扰, 而 ⁹⁸Ru 对 ⁹⁸Mo 的干扰贡献可通过间接计算 ¹⁰¹Ru 的强度获得, 钼的校正公式为 $I_{98Mo}=I_{98}-0.109\ 613\times I_{101Ru}$ 。式中: I_{98Mo} 为 ⁹⁸Mo 经校正后的强度, cps; I_{98} 为质荷比 98 处峰的总强度, cps; I_{101Ru} 为 ¹⁰¹Ru 的测定强度, cps; 0.109 613 为 ⁹⁸Ru 对 ⁹⁸Mo 的校正系数。

¹¹¹Cd 主要受 ⁹⁵Mo¹⁶O⁺ 干扰, ⁹⁵Mo 有同位素 ⁹²Mo, 计算 ⁹²Mo¹⁶O⁺ 的强度可间接计算出 ⁹⁵Mo¹⁶O⁺ 对质荷比 111 处峰的干扰贡献, 进而对 ¹¹¹Cd 的测定结果进行校正, 其中 ⁹²Mo¹⁶O⁺ 的强度由质荷比 108 处峰的强度减去 ¹⁰⁸Cd 的强度获得, 而 ¹⁰⁸Cd 的强度可由 ¹⁰⁶Cd 的强度间接获得。镉的校正公式为: $I_{111Cd}=I_{111}-1.073\times(I_{108}-0.712\times I_{106Cd})$ 。式中: I_{111Cd} 为 ¹¹¹Cd 经校正后的强度, cps; I_{111} 为测定质荷比

111 处峰的总强度, cps; I_{108} 为测定质荷比 108 处峰的总强度, cps; I_{106Cd} 为 ¹⁰⁶Cd 的强度, cps; 1.073 为 ⁹⁵Mo¹⁶O⁺ 对 ¹¹¹Cd 的校正系数; 0.712 为 ¹⁰⁸Cd 对 ⁹²Mo¹⁶O⁺ 的校正系数。

¹³⁸La 与 ¹³⁸Ce 是 ¹³⁸Ba 的两个同质异位素干扰, 可以间接计算 ¹³⁹La 的强度, 进而判断 ¹³⁸La 对质荷比 138 处峰的干扰贡献, 而 ¹³⁸Ce 可通过间接计算 ¹⁴⁰Ce 的强度予以扣除。校正公式为: $I_{138Ba}=I_{138}-0.000\ 901\times I_{139La}-0.002\ 838\times I_{140Ce}$ 。式中: I_{138Ba} 为 ¹³⁸Ba 经校正后的强度, cps; I_{138} 为测定质荷比 138 处峰的总强度, cps; I_{139La} 为 ¹³⁹La 的测定强度, cps; I_{140Ce} 为 ¹⁴⁰Ce 的测定强度, cps; 0.000 901 为 ¹³⁸La 对 ¹³⁸Ba 的校正系数; 0.002 838 为 ¹³⁸Ce 对 ¹³⁸Ba 的校正系数。

2.3 基体效应及校正

配制 ⁷Li、⁷⁴Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Pb 内标溶液校正为混合标准溶液, 浓度为 10 ng/mL, 通过三通在线加入方式实时校正土壤基体效应。水系沉积物标准物质 GSD-22 作为测试对象, ⁹Be 采用 ⁷Li 进行校正, ⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁹⁸Mo、⁵²Cr 采用 ⁷⁴Ge 进行校正, ¹¹¹Cd、¹³⁸Ba、¹²¹Sb 采用 ¹¹⁵In 进行校正, ²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb 采用 ²⁰⁹Pb 进行校正。由表 3 可知: 未加入内标前, 各同位素回收率在 70% ~ 141%, 采用上述校正方法后, 各同位素的回收率在 91% ~ 113% 之间。

表 3 内标元素对测定结果的校正作用

同位素	认定值 (μg/g)	内标校正前		内标校正后	
		测定值 (μg/g)	回收率 (%)	测定值 (μg/g)	回收率 (%)
⁹ Be	1.5 ± 0.1	1.9	132	1.5	100
⁵⁵ Mn	675 ± 19	691	128	683	111
⁵⁹ Co	10.0 ± 0.5	8.5	77	10.2	104
⁶⁰ Ni	26 ± 2	20	88	26	100
⁶³ Cu	22.6 ± 0.8	24.6	109	23.1	113
⁶⁶ Zn	59 ± 2	88	141	62	108
⁹⁸ Mo	1.1 ± 0.1	1.2	113	1.0	91
¹¹¹ Cd	0.165 ± 0.01	0.107	70	0.163	98
¹³⁸ Ba	584 ± 14	603	133	592	109
²⁰⁵ Tl	0.48 ± 0.03	0.31	70	0.48	100
²⁰⁸ Pb	17 ± 1	15.5	92	17.7	111
⁵² Cr	48 ± 3	61	139	49	101
¹²¹ Sb	0.9 ± 0.06	0.70	80	0.92	105

2.4 校准曲线绘制及检出限

按照 HJ 168-2010^[16] 中附录 A.1.1 测定方法要求, 连续 21 次测定消解空白, 因本次实验干燥土样质量 0.2 g, 最后定容 50 mL, 根据 $C(\mu g/g)=$

$[C(\text{ng/mL})\times 50\div 1\ 000]\div 0.2$ 将浓度按质量比表示, 计算标准偏差 S , 后根据 $MDL=t_{(n-1, 0.99)}\times S$ 计算方法检出限, 如表 4 所示。

表4 方法检出限、校准曲线方程和相关系数

序号	元素	校准曲线	线性相关系数	检出限 ($\mu\text{g/g}$)
1	Be	$Y=75.52x+0.38$	0.999 912	0.007
2	Mn	$Y=226.32x+0.81$	0.999 998	0.5
3	Co	$Y=367.1x+0.45$	0.999 981	0.008
4	Ni	$Y=4\ 448.25x+6.12$	0.999 965	0.02
5	Cu	$Y=232.15x+0.57$	0.999 947	0.05
6	Zn	$Y=46.63x+0.17$	0.999 982	0.5
7	Mo	$Y=183.33x+1.25$	0.999 991	0.02
8	Cd	$Y=52.21x+0.89$	0.999 977	0.01
9	Ba	$Y=289.35x+6.66$	0.999 957	0.1
10	Tl	$Y=669.72x+5.58$	0.999 913	0.008
11	Pb	$Y=1\ 882x+10.1$	0.999 982	0.05
12	Cr	$Y=252.46x+3.38$	0.999 981	0.05
13	Sb	$Y=131.15x+1.15$	0.999 991	0.05

由表4可知,13种元素的方法检出限在 $0.007 \sim 0.5 \mu\text{g/g}$ 之间,陈秋生等^[17]建立微波消解电感耦合等离子体质谱技术测定土壤中铍等元素的方法,检出限在 $0.002\ 9 \sim 0.87 \mu\text{g/L}$ 之间,换算成质量比约为 $0.001 \sim 0.44 \mu\text{g/g}$;乐淑葵等^[18]

建立电热板电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铜等7种元素的方法,利用四酸法进行消解,检出限在 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ 之间,换算成质量比约为 $0.001 \sim 0.05 \mu\text{g/g}$ 。由上可知,全自动消解仪与微波消解、电热板消解相比,检出限的量级范围一致,不同的元素稍有差别。

2.5 精密度和准确度

消解地球物理地球化学勘查研究所标准物质GSS-13(华北平原),按照HJ 168-2010^[16]中附录A.3.1实验室内相对标准偏差测定要求进行精密度试验,对标准样品分别连续测定6次取平均值,并计算相对标准偏差。

进行全程加标回收试验:将标准样品称量3份,其中2份为平行双样,往另一份样品中加入一定质量固体土壤标准样品作为加标样,按照1.2程序与样品同步消解,定容后利用ICP-MS进行测定,用平行样品测定结果平均值作为本底值,结果详见表5。

表5 土壤标准样品精密度和准确度测试结果

同位素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 (%)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
⁹ Be	1.91	1.90 ± 0.05	3.18	5	6.85	98
⁵⁵ Mn	591	580 ± 12	2.62	500	1 109	104
⁵⁹ Co	11.3	11.3 ± 0.5	3.77	50	64.5	106
⁶⁰ Ni	27.1	28.5 ± 1.2	1.52	50	73.9	94
⁶³ Cu	22.7	21.6 ± 0.8	4.91	5	28.5	116
⁶⁶ Zn	66.2	65 ± 3	2.03	50	129.6	127
⁹⁸ Mo	0.49	0.48 ± 0.03	1.71	0.5	0.97	96
¹¹¹ Cd	0.12	0.13 ± 0.01	3.85	0.5	0.71	118
¹³⁸ Ba	512	500 ± 15	3.91	500	1029	103
²⁰⁵ Tl	0.57	0.52 ± 0.05	2.33	0.5	1.17	120
²⁰⁸ Pb	20.1	21.6 ± 1.2	1.05	50	64.7	89
⁵² Cr	64.7	65 ± 2	1.28	50	122	115
¹²¹ Sb	0.89	0.86 ± 0.06	2.47	0.5	1.37	96

由表5可知,对土壤的测定值与推荐值基本吻合,GSS-13标准土壤的连续6次测定RSD在 $1.05\% \sim 4.91\%$ 之间,13种元素的加标回收率 $89\% \sim 127\%$ 。

2.6 实际样品分析

按照HJ/T 166—2004^[19]土壤环境监测技术规范中的规定对吉林市郊农用地土壤进行采样、制样,按照测试流程对土壤中铍等13种同位素平行测定11次,并做加标回收试验,同时采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行对比分析,进行仪器间相对偏差计算,结果见表6。

每个同位素平行测定11次的平均值如表6所示,¹¹¹Cd、²⁰⁵Tl、¹²¹Sb 3个同位素含量低于ICP-AES最低检出限,其他同位素⁹Be、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁹⁸Mo、¹³⁸Ba、⁵²Cr的ICP-AES测试结果与ICP-MS测试结果基本一致,两个仪器间相对偏差为 $0.41\% \sim 7.24\%$,可以证明ICP-MS测试实际土样的准确性较好。

由表6可知,实际样品加标回收率 $88\% \sim 134\%$,全自动消解-电感耦合等离子质谱法对实际样品的耐受性较好,13个同位素的RSD为 $1.95\% \sim 5.15\%$,方法的稳定性较好。

表 6 实际土壤样品 13 种同位素的测定结果

同位素	本文方法					ICP-AES 测定值 (μ g/g)	仪器间相对 偏差 (%)
	测定值 (μ g/g)	相对标准偏差 (n=11) (%)	加标量 (μ g/g)	测定总量 (μ g/g)	回收率 (%)		
⁹ Be	2.5	4.23	5.00	7.7	104	2.4	2.10
⁵⁵ Mn	533	2.29	500	1 021	97	552	1.75
⁵⁹ Co	7.8	3.05	5.00	12.2	88	7.9	0.64
⁶⁰ Ni	18.7	4.22	50.0	69.9	102	17.5	3.31
⁶³ Cu	22.2	2.19	50.0	77.5	111	24.8	5.53
⁶⁶ Zn	81.1	2.06	50.0	148	134	82.8	1.04
⁹⁸ Mo	0.32	7.12	0.500	0.87	110	0.37	7.24
¹¹¹ Cd	0.06	2.43	0.050	0.105	90	—	—
¹³⁸ Ba	481	3.82	500	1 079	119	485	0.41
²⁰⁵ Tl	0.109	5.15	0.500	0.631	104	—	—
²⁰⁸ Pb	8.8	1.95	5.00	14.1	106	7.9	5.39
⁵² Cr	71.9	4.44	50.0	127	110	77.7	3.88
¹²¹ Sb	0.05	4.04	0.050	0.103	106	—	—

注：一为未检出。

3 结论

随着国家《土十条》的出台实施，面对大量的土壤实际样品，开发出快速、准确的土壤重金属分析方法对于土壤无机分析领域具有重要的现实意义。本实验建立了全自动消解电感耦合等离子体质谱仪测定土壤中 13 种元素的新方法。该方法利用全自动消解仪进行土壤消解，具有快速、准确的特点，适合批量土壤的消解测试。该方法对银、钒等背景等效浓度较高的痕量重金属元素测试需进一步研究，开发碰撞模式下质谱干扰的有效去除手段，达到对上述元素准确分析，是未来工作研究的重点。

参考文献：

[1] Anna F S, Marzann K, Edward S. Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 30: 54-58.

[2] 张更宇, 洪涛, 薛健, 等. 全自动消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 16 种元素 [J]. 化工环保, 2018, 38 (2): 242-247.

[3] 刘静波, 张更宇. 全自动消解电感耦合等离子体质谱仪测定环境土壤中铍钨铋银 [J]. 分析试验室, 2018, 37 (2): 207-211.

[4] Reidy L, Bu K, Godfrey M, et al. Elemental fingerprinting of soils using ICP-MS and multivariate statistics: A study for and by forensic chemistry majors [J]. Forensic Science International, 2013, 233: 37-44.

[5] Bora T, Aksoy C. Determination of trace elements in illicit spice samples by using ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2015, 123: 179-184.

[6] Pillay A E, Elkadi M, Fok S C, et al. A comparison of trace metal profiles of neem biodiesel and commercial biofuels using high performance ICP-MS [J]. Fuel, 2012, 97: 385-389.

[7] 张更宇, 施云芬, 董湘军, 等. 电热消解-电感耦合等离子体质谱法测定准东煤中 15 种元素 [J]. 冶金分析, 2017, 37 (6): 26-32.

[8] Catalani S, Fostinelli J, Enrica M, et al. Application of a metal free high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) for the determination of chromium species in drinking and tap water [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, 387: 31-37.

[9] Cruz S M, Schmidt L, Dalla F M, et al. Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2015, 123: 28-32.

[10] 张更宇, 刘伟, 崔世荣, 等. 分类消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境土壤中 15 种金属元素含量 [J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54 (4): 428-432.

[11] 张更宇, 吴超, 邓宇杰. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用技术的应用及展望 [J]. 中国无机分析化学, 2016, 6 (3): 19-26.

[12] 赵小学, 赵宗生, 王玲玲, 等. 微波 ICP-MS 联用快速测定小麦中砷、镉和铅 [J]. 中国测试, 2014, 40 (6): 42-44.

[13] 吴俊斌, 廖建波, 吴超飞, 等. 带 ORS 的 ICP-MS 测定沉积物中重金属总量及形态含量方法的优化 [J]. 中国测试, 2016, 42 (5): 50-55.

[14] Yong L, Gui L P, Qiang H, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of

- heavy metals in wastewaters [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 140: 156–161.
- [15] Donovan A R, Adams C D, Ma Y, et al. Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 148–153.
- [16] HJ 168—2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S].
- [17] 陈秋生, 张强, 刘烨潼, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中多种元素含量的研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2013, (4): 97–101.
- [18] 乐淑葵, 段永梅. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定土壤中的重金属元素 [J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5 (3): 16–19.
- [19] HJ/T 166—2004, 土壤环境监测技术规范 [S].

Determination of thirteen elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic digestion instrument

YANG Li-guo¹, QIAO Dong-yun¹, HU Peng-yu¹, XU Zhi-yong^{2*}, LIU Jian-guo³, HOU Yue¹, LI Ming-hui¹, LÜ Wen-di¹
(1. Jilin Province Master Station of Agro-environmental Protection and Rural Energy Source Management, Changchun Jilin 130012; 2. Changchun Agricultural Product Quality Safety and Testing Center, Changchun Jilin 130021; 3. Jilin Agricultural Technology Extension General Station, Changchun Jilin 130021)

Abstract: A new method to determine thirteen elements contents of the soil was established by the inductively coupled plasma mass spectrometry in this study. The optimal experimental conditions are as follows; lead and nickel were determined by the standard model. Beryllium, manganese, cobalt, copper, zinc, molybdenum, cadmium, barium, thallium, chromium, antimony were determined by the KED model, the helium flow rate was set at 3.0 mL/min. Internal standard was used to matrix correction, and the mass spectrum interference was corrected by means of editing element correction equation. The *r* value of all the calibration curves was higher than 0.999 9, the detection limit of the method was between 0.007 ~ 0.5 µg/g and RSD was between 1.05% ~ 4.91%, and the recovery rate was 89% ~ 127%. Using the new method to analysis the national standard soil samples of GSS-13, the determination value of each element was consistent with the standard value. The recovery rate of the 13 elements in agricultural soil of Jilin was 88% ~ 134%. It proved that the results by this method were consist with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Key words: automatic digestion instrument; inductively coupled plasma mass spectrometry; collision mode; mass spectrum interference correction