

ICP-MS 标准模式下土壤中铬、镍、铜、铅含量测定研究

季天委¹, 俞丹宏², 钟 杭¹, 汪玉磊¹, 陈思力¹

(1. 浙江省耕地质量与肥料管理总站, 浙江 杭州 310020; 2. 浙江省农产品质量监督检验测试中心, 浙江 杭州 310020)

摘 要: 土壤重金属测定前处理方法参照 HJ 832-2017 标准, 采用 ICP-MS 标准模式下测定前处理待测制备液中铬、镍、铜、铅含量。试验分 3 个阶段, 第 1 阶段为 2019 年 6 ~ 7 月, 进行了 2 个土壤标准物质重复性检测的准确性。第 2 阶段为 2020 年 4 ~ 5 月, 进一步验证分析了 2 个土壤标准物质的准确度、精密度。第 3 阶段为 2020 年 7 ~ 8 月, 调整仪器性能, 优化调谐 Mg、In、U 信号值, 测定土壤中铅含量; 测试分析了土壤铬、镍、铜、铅的 ICP-MS (DRC- II) 方法检出限和回收率。结果表明, ICP-MS (DRC- II 型) 标准模式下测定土壤铬、镍、铜、铅全量含量的准确度和精密度均符合分析要求; 土壤铬、镍、铜和铅的 DRC- II 方法检出限分别为 0.060、0.010、0.045 和 0.015 mg · kg⁻¹, 回收率为 89.6% ~ 112.3%。

关键词: 土壤; 重金属; 标准模式; 等离子体质谱法

21 世纪以来, 土壤重金属累积和超标问题相继出现, 深入研究土壤分析方法, 对指导农业生产和保护环境有重要的意义^[1]。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的分析测试技术, 它以独特的接口将电感耦合等离子体 (ICP) 的高温电离特性与四极质谱仪的灵敏快速扫描特性相结合, 已成为一种强大的元素分析技术。近年来, 研究者和各大仪器厂商仍不断地对 ICP-MS 的各个部件进行改进和发展, 以提升 ICP-MS 的分析性能及实用性、易用性和灵活性^[2]。早在 2003、2006 年李冰等^[3-4]就综述了电感耦合等离子体质谱技术最新进展及其在地质调查中的应用研究。2016 年贾双珠等^[5]对关于 ICP-MS 在环境、医学、食品、功能材料等领域的应用也进行了概述。自 2016 年国务院发布了《土壤污染防治行动计划》, 有关研究所、环境监测站和分析测试中心也发表了各自实验室土壤重金属的 ICP-MS 测试方法结果, 研究内容包括对 ICP-MS 法中前处理方法进行对比分析, 优化上机工作条件、校正质谱干扰和基体干扰等^[6-13]。黄勤等^[6]

分析了 3 种微波前处理试剂组合, 采用间接经验公式校正质谱干扰, 实现 ICP-MS 同时测定铬、铜、镉和铅。李自强等^[7]研究了 ICP-MS 测定土壤中铬、铜、镉、铅 4 种主要重金属在分解和上机测定中的关键环节。杨立国等^[8]建立 ICP-MS 测定环境土壤中 13 种常见元素的新方法, 采用标准模式测定铅、镍, 采用碰撞模式测定铜、锌、镉、铬等。

与农产品和水质中重金属测定相比, 土壤成分复杂且具有多样性, 导致土壤重金属测定分析的 ICP-MS 标准方法难以规范统一, 不同厂家生产的电感耦合等离子体质谱法有独有仪器核心技术、测定性能条件技术等, 所以不同型号的 ICP-MS 测定土壤重金属效果不一致。浙江省在 ICP-MS 分析土壤重金属测定研究方面发表的文章不多, 吴永盛等^[10]采用 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪分析土壤中 8 种重金属测定研究, 此研究中称样量大, 上机测定前部分元素需稀释后进样。ICP-MS (DRC II 型) 是浙江省土壤与肥料检测中心于 2009 年购置安装, 长期未投入检测样品工作, 但仪器纳入质量管理, 每年进行计量检定, 定期维护, 性能状态良好。2018 年浙江省土壤与肥料检测中心承担了浙江省“三农六方”项目中关于蔬菜地重金属中轻度污染安全利用的工作, 对 ICP-MS 法在土壤重金属测定方法上进行验证研究。鉴于 HJ 832-2017《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》

收稿日期: 2021-01-27; 录用日期: 2021-02-18

基金项目: 浙江省“三农六方”科技协作计划项目 (2018SNLF029)。

作者简介: 季天委 (1975-), 高级农艺师, 硕士, 从事浙江省土壤肥料质量监督检验工作。E-mail: 305327169@qq.com。

已经实施, 本文采用微波消解法处理土壤重金属总量消解制备待测液, 开展了 ICP-MS (DRC II 型) 测定待测液中铬、镍、铜和铅的验证方法研究。

1 材料与方法

1.1 供试样品和标准储备溶液

5 个土壤标准物质分别为 NST-3、NST-4、GSS-17、GSS-19 和 GSS-20。标准储备溶液, 编号为 GBW (E) 081532, 包含铬、镍、铜、铅、镉、锌等 16 种元素。

1.2 主要仪器设备

微波消解仪 (MARS 型), 电感耦合等离子体质谱仪 (DRC II 型)。

1.3 测定方法

微波消解前处理方法: 称取土壤样品约 0.1 g (精确至 0.0001 g), 试剂用量参考 HJ 832-2017, 为 6 mL 硝酸、3 mL 盐酸和 2 mL 氢氟酸, 消解程序分 3 步, 第 1 步在 7 min 内升温至 120℃, 持续 3 min; 第 2 步在 5 min 内升温至 160℃, 持续 3 min; 第 3 步在 5 min 内升温至 190℃, 持续 25 min, 微波压力条件 1600 W。微波消解完成后, 取出消解罐, 放置消解罐于电热板上加热赶酸, 当内容物呈近黏稠状 (约 0.3 mL) 时, 取下稍冷, 加入体积分数为 50% 的硝酸溶液 1 mL 温热溶解残渣, 然后将消解罐内容物稍冷却, 转移至 50 mL 容量瓶中定容, 摇匀。待测液原液直接用于电感耦合等离子体质谱仪测定土壤中铬、镍、铜和铅的含量。

1.4 ICP-MS 仪器工作条件

ICP-MS (DRC II 型) 的工作参数如下: 射频 (RF) 功率, 1100 W; 雾化器流速, 0.90 L · min⁻¹, 辅助气流速, 1.20 L · min⁻¹, 采样锥 / 截取锥, 镍; 数据采集模式, 跳峰方式; Sweeps/Reading (扫描重复次数), 20 次; 重复次数, 3 次; 雾化器, 石英同心; 检测器模式, 标准模式; 进样管内径 0.76 mm, 进内标管内径 0.38 mm; 内标和加入方式, 100 μg · L⁻¹ 铈和铈混和标准溶液, 在线加入。

1.5 标准曲线配制方法

2019 年试验用铬、镍、铜、铅混合标准使用液 (100 μg · L⁻¹), 先由浓度为 1000 mg · L⁻¹ 的单元素标准溶液配制得到 10 mg · L⁻¹ 铬、镍、铜、铅混合标准溶液 I; 再稀释配制得到铬、镍、铜、铅混合标准使用液 (100 μg · L⁻¹)。2020 年试验

中采用购置编号 GBW (E) 081532 为标准储备溶液, 其中铅浓度为 1.00 mg · L⁻¹, 铬、镍、铜浓度均为 0.500 mg · L⁻¹。配制混和标准系列溶液, 配制铬、镍、铜浓度分别为 0、1.00、2.50、5.00、10.0、25.0、50.0 μg · L⁻¹; 铅浓度分别为 0、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100.0 μg · L⁻¹。

1.6 回收率测定方法

为了提升仪器对土壤铅含量测定的灵敏度, 2020 年 7 月重新调整 DRC II 仪器性能, 测定 GSS-19 和 GSS-20 中铬、镍、铜、铅的含量。以铬、镍、铜浓度为 50 μg · L⁻¹ 和铅浓度为 100 μg · L⁻¹ 的混和标准溶液为加标溶液浓度, 吸取 1、2 mL 加标溶液, 分别用 GSS-19 和 GSS-20 待测制备液定容至 10 mL, 每待测试样制备液的两个加标浓度均做 2 次平行测定, 计算回收率结果。

2 结果与分析

GB 15618-2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》中, 农用地土壤污染风险筛选值 (基本项目) 包括镉、汞、砷、铅、铬、铜、镍、锌 8 个项目; 农用地土壤污染风险管制值包括镉、汞、砷、铅、铬 5 个项目。其中汞和砷有稳定、便捷的测定方法, 分别为测汞仪和原子荧光法^[14]。本研究实际过程中除了 ICP-MS 标准模式下测定土壤铅、铬、铜、镍外, 还测定了土壤锌和镉 2 个项目。通过对土壤标准物质的测定发现, 土壤镉容易发生质谱干扰, 导致结果略有偏高。在整个试验过程中也研究了 ICP-MS (DRC II) 分析土壤锌含量测定结果, 发现 ⁶⁶Zn 适用于标准模式下测定土壤锌含量, 而 ⁶⁴Zn 和 ⁶⁸Zn 容易发生质谱干扰; 另外发现, 锌含量测定中对试验器皿洁净要求更高, 其空白容易被污染, 导致数据异常, 无法计算。

2.1 ICP-MS 调谐优化及试剂空白测定结果分析

采用仪器推荐调谐液优化调谐结果, Mg、In、U 信号值分别约为 6000、25000 和 30000 cps。四级杆池内 CeO/Ce 值小于 0.03, 二价钡电离 Ba²⁺/Ba 小于 0.02, 符合 ICP-MS 元素分析测试条件。3 次平行试剂空白值测定背景等效浓度测定结果见表 1。⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu 和 ²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸Pb 空白测定平均值分别为 1.051、0.177、0.216 和 0.225 μg · L⁻¹, 空白值测定结果符合分析要求。

表 1 4 种质量数元素试剂空白测定结果

($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

试剂空白	^{52}Cr	^{60}Ni	^{65}Cu	$^{206+207+208}\text{Pb}$
测定值 \pm 标准误差	1.051 \pm 0.345	0.177 \pm 0.084	0.216 \pm 0.101	0.225 \pm 0.050

2.2 ICP-MS 测定土壤重金属含量结果分析

2019 年采用重复性检测、多次平行测定处理设计, ICP-MS 测定两种土壤标准物质 (NST-3、NST-4) 的铬、镍、铜、铅 4 种重金属含量。每次测定 NST-3 采用 2 次平行、NST-4 采用 6 次, 两个土壤样品进行 2 次重复测定。

2.2.1 应用 ICP-MS 测定土壤待测液中铬、镍结果分析

根据灵敏度高、抗干扰少, 选择铬质量数 52、

镍质量数 60 为 ICP-MS 测定的同位素。土壤中铬和镍含量分析结果见表 2。精密度测定结果: 土壤 ^{52}Cr 结果相对标准偏差 (RSD) 为 0.11% ~ 1.96%; 土壤 ^{60}Ni 结果相对标准偏差 (RSD) 为 0.49% ~ 2.75%, 精密度符合要求。NST-4 铬和镍的 6 次平行测定结果均符合证书标准值要求; NST-3 镍的 2 次平行测定结果符合标准值要求, NST-3 铬的重复性检测 1 中 2 次平行测定结果符合要求, 重复性检测 2 中 2 次平行测定结果接近标准下限值。

表 2 标准模式下测定 NST-3 和 NST-4 中铬、镍含量结果

测定元素及质量数 (amu)	土壤标准物质编号及标准值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	重复性检测 1									重复性检测 2							
		1	2	3	4	5	6	平均值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	1	2	3	4	5	6	平均值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	
^{52}Cr	NST-3	64 \pm 3	65.9	66.0	—	—	—	—	66.0	0.11	60.0	60.9	—	—	—	—	60.4	1.05
	NST-4	70 \pm 7	65.9	64.4	66.7	69.0	65.8	65.5	65.7	1.27	63.2	64.9	63.2	62.0	64.9	62.3	63.4	1.96
^{60}Ni	NST-3	27 \pm 3	29.8	29.3	—	—	—	—	29.6	1.19	28.7	28.5	—	—	—	—	28.6	0.49
	NST-4	32 \pm 2	32.4	32.4	32.8	33.1	32.4	32.4	32.6	0.92	32.7	34.4	32.7	32.8	34.4	32.4	33.2	2.75

注: “—” 表示未做检测。下同。

2.2.2 应用 ICP-MS 测定土壤待测液中铜、铅含量结果分析

铜有两种同位素 (丰度分别为 69% 和 31%), 存在的干扰也都较小, 均可选择。铅的质谱干扰微小, 但铅在地壳中的同位素丰度并不均一, 需要将 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 的响应值相加, 以得到总响应值对铅进行定量^[7]。重复性检测 1 选择 NST-3、NST-4 中的 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 和 ^{207}Pb 、 $^{206+207+208}\text{Pb}$ 响应为 ICP-MS 测定同位素对象, 重复性检测 2 选择 ^{65}Cu 和 $^{206+207+208}\text{Pb}$ 响应为测定同位素对象。结果见表 3, 精密度测定结果: NST-3、NST-4 中 ^{65}Cu 结果相对标准偏差 (RSD) 为 0.00% ~ 6.23%, ^{207}Pb 响应结果相对标准偏差 (RSD) 为 0.76% ~ 2.41%, 符合精密度要求。准确度测定结果: 参照土壤标准物质标准值, NST-3 和 NST-4 中铜含量的多次平行测定结果在标准值范围且靠近下限值; 土壤铅含量测定结果只有土壤标准物质 NST-4 重复性检测 2 中的 6 次平行测定值符合证书标准值要求, 其余多次

的重复性检测偏低。重复性检测 1 中两个土壤样品 ^{65}Cu 测定结果稍高于 ^{63}Cu 结果; ^{207}Pb 测定结果稍高于 $^{206+207+208}\text{Pb}$ 。

2.3 验证分析精密度和准确度结果分析

2020 年 5 月在前期试验条件和方法上, 选用 2 个土壤标准物质 GSS-17 和 GSS-20 进一步做方法验证。GSS-17 和 GSS-20 的 ICP-MS 法测定结果见表 4, 与 NST-3、NST-4 中铜、铬、镍、铅结果分析一致。其土壤铬、镍、铜与标准值相符合, 土壤铅含量测定结果略低于标准值。铅含量偏低的原因可能是土壤消解液中基体效应干扰, 引起铅元素测定信号灵敏度达不到要求。2020 年 7 月, 为了提高铅测定信号值, 调整仪器透镜电压、反应池偏置电压、池入口电压和雾化器流量等参数, 重新优化 ICP-MS (DRC II 型)。测定 GSS-19 和 GSS-20 的 ^{207}Pb 、 $^{206+207+208}\text{Pb}$ 的结果见表 5, $^{206+207+208}\text{Pb}$ 测定结果高于 ^{207}Pb , 且在标准值范围内; ^{207}Pb 测定值在接近标准值范围下限。

表3 标准模式下测定 NST-3 和 NST-4 中铜、铅含量结果

测定元素及质量数 (amu)	土壤标准物质编号及标准值 (mg · kg ⁻¹)	重复性检测 1						重复性检测 2										
		1	2	3	4	5	6	平均值 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	1	2	3	4	5	6	平均值 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	
		⁶⁵ Cu	NST-3	21.5 ± 1.2	20.6	20.4	—	—	—	—	20.5	0.69	20.1	20.1	—	—	—	—
	NST-4	26.3 ± 2.5	24.9	24.5	25.3	24.8	24.6	24.4	24.8	1.32	25.2	28.4	25.2	25.2	28.4	25.3	26.3	6.23
²⁰⁷ Pb	NST-3	26 ± 5	17.3	17.9	—	—	—	—	17.6	2.41	18.4	18.6	—	—	—	—	18.5	0.76
	NST-4	30 ± 4	24.7	24.8	24.4	24.3	24.3	24.2	24.4	0.99	29.9	25.6	26.0	25.7	25.6	25.5	25.7	0.76
⁶³ Cu	NST-3	21.5 ± 1.2	19.5	19.1	—	—	—	—	19.3	1.47	—	—	—	—	—	—	—	—
	NST-4	26.3 ± 2.5	23.8	23.6	24.2	23.6	23.6	23.4	23.7	1.16	—	—	—	—	—	—	—	—
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	NST-3	26 ± 5	17.0	17.6	—	—	—	—	17.3	2.45	—	—	—	—	—	—	—	—
	NST-4	30 ± 4	24.4	24.6	24.1	24.0	24.0	23.9	24.1	1.13	—	—	—	—	—	—	—	—

表4 标准模式下测定 GSS-17 和 GSS-20 中铅含量结果

(mg · kg⁻¹)

土壤标准物质编号		⁵² Cr	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb
GSS-17	标准值	25 ± 5	9.6 ± 0.6	12.6 ± 0.6	17.4 ± 1.1
	测定值 ± 标准误差	24.8 ± 1.1	9.7 ± 0.1	12.0 ± 0.2	15.0 ± 0.3
GSS-20	标准值	43 ± 3	20 ± 2	28 ± 1	13.4 ± 1.2
	测定值 ± 标准误差	44.8 ± 1.3	20.0 ± 0.2	27.9 ± 0.9	10.6 ± 0.1

表5 标准模式下测定 GSS-19 和 GSS-20 中铅含量结果

测定元素及质量数 (amu)	土壤标准物质编号及标准值 (mg · kg ⁻¹)	测定结果				
		平行 1 (mg · kg ⁻¹)	平行 2 (mg · kg ⁻¹)	平均值 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	
²⁰⁷ Pb	GSS-19	18.7 ± 0.9	17.7	17.7	17.7	0.00
	GSS-20	13.4 ± 1.2	12.2	12.2	12.2	0.00
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	GSS-19	18.7 ± 0.9	19.4	19.5	19.4	0.19
	GSS-20	13.4 ± 1.2	13.7	13.6	13.6	0.50

2.4 标准模式下测定土壤铬、镍、铜、铅标准曲线、相关系数和仪器检出限结果分析

ICP-MS (DRC II 型) 标准模式下测定土壤铬、镍、铜、铅的线性方程、相关系数和方法检出限见表 6。结果表明, 测定土壤铬、镍、铜、铅的标

准曲线可靠, 线性相关系数高。采用测定 11 次试样全程序空白, 计算 3 倍标准误差为检出限结果, ⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu 和 ²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸Pb 的方法检出限分别为 0.060、0.010、0.045 和 0.015 mg · kg⁻¹。

表6 土壤铬镍铜铅标准曲线、相关系数和仪器检出限结果

元素符号	分析质量数 (amu)	标准线性方程	相关系数 <i>r</i>	方法检出限 (mg · kg ⁻¹)
Cr	52	y=0.014095x+0.007	0.999846	0.060
Ni	60	y=0.004285x+0.000	0.999996	0.010
Cu	65	y=0.004861x+0.001	0.999985	0.045
Pb	207	y=0.009892x+0.012	0.999786	0.015
Pb	206+207+208 加合	y=0.040366x+0.093	0.999243	0.015

2.5 回收率测定结果分析

回收率测定结果表明, ICP-MS(DRC II型)标准模式下测定土壤铬、镍、铜、铅回收率结果为 89.60% ~ 112.30%, 达到回收率的置信范围。回收率结果表明土壤铅和镍测定准确度高、精密率稳定; 土壤铜测定回收率低于 100%, 土壤铬测定回收率超过 100%。

表 7 标准模式下测定土壤铬、镍、铜、锌的回收率结果

元素及 质量数 (amu)	测定体积 (mL)	加标量 (μg)	回收率 (%)
^{52}Cr	10	0.1	112.3 ± 6.6
		0.2	107.8 ± 3.4
^{60}Ni	10	0.1	97.0 ± 6.4
		0.2	96.9 ± 2.9
^{65}Cu	10	0.1	89.6 ± 2.6
		0.2	96.0 ± 9.6
$^{206+207+208}\text{Pb}$	10	0.2	104.1 ± 0.9
		0.4	100.7 ± 0.8

3 结论

(1) 通过土壤标准物质的长期多次重复性试验表明, 标准模式下 ICP-MS(DRC II型)能准确稳定测定土壤中镍和铅含量结果, 能较准确测定土壤中铬和铜含量结果。测定研究中发现该方法土壤铬含量的测定与其土壤样品前处理相关性大, 土壤铬含量测定会因为前处理赶酸消解温度高造成测定结果偏低; 该方法测定土壤标准物质中铜含量结果在标准值范围内接近下限值。

(2) 该方法采用铯和铷混和溶液为内标的外标法, 其中土壤铬、镍、铜选取内标铯, 土壤铅选取内标铷。内标浓度选择的通常原则是内标元素测定信号值为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 测定元素浓度信号值的 10 ~ 100 倍。本试验用进样管内径为 0.76 mm, 内标管内径为 0.38 mm; 内标溶液使用浓度均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铯和铷混和标准溶液。

(3) ICP-MS(DRC II型)测定土壤中重金属含量方法中采用 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 和 $^{206+207+208}\text{Pb}$ 的质量数, 建议测定中同时选择 ^{207}Pb 测定结果, 用于比较土壤铅含量测定结果进行质量监控。

(4) 该方法测定元素线性相关性优良, 7 个浓度标准系列溶液线性相关系数 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 和 ^{207}Pb 达到 0.9998 及以上, $^{206+207+208}\text{Pb}$ 为 0.9992, 满足仪器分析测定要求。 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 和 $^{206+207+208}\text{Pb}$ 的方法检出限分别为 0.060、0.010、0.045 和 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外, 该方法测定土壤铬、镍、铜、铅回收率结果为 89.6% ~ 112.3%。

参考文献:

- [1] 马继. 重金属污染现状及新形势下的环境污染治理方法研究 [J]. 中国资源综合利用, 2019 (37): 148-150.
- [2] 靳兰兰, 王秀季, 李会来, 等. 电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用 [J]. 冶金分析, 2016, 36 (7): 1-14.
- [3] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱技术最新进展 [J]. 分析实验室, 2003, 22 (1): 94-100.
- [4] 李冰. 耦合等离子体质谱技术在地质调查中的应用研究 [J]. 地质评论, 2006, 52 (6): 799-803.
- [5] 贾双珠, 李长安, 解田, 等. ICP-MS 分析应用进展 [J]. 分析实验室, 2016, 36 (6): 731-735.
- [6] 黄勤, 凤海元, 吴忠忠. 电感耦合等离子体质谱法测定环境评价性土壤中铬铜镉铅 [J]. 化学研究与应用, 2017, 29 (9): 1444-1448.
- [7] 李自强, 李小英, 钟琦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤重金属普查样品中铬铜镉铅的关键环节研究 [J]. 岩矿测试, 2016, 36 (1): 37-41.
- [8] 杨立国, 乔冬云, 胡鹏宇, 等. 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, 2019 (1): 190-195.
- [9] 赵晶, 杨洋, 林武, 等. 石墨炉消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中重金属 [J]. 四川环境, 2018, 37 (3): 6-10.
- [10] 吴永盛, 徐金龙, 庄姜云, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法同时测定土壤中 8 种重金属元素 [J]. 中国无机分析化学, 2017, 7 (4): 16-20.
- [11] 张晓赞. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中多种金属元素 [J]. 安徽农学通报, 2018, 24 (22): 69-71.
- [12] 陈保, 毛静春, 刘新月, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中 4 种重金属元素 [J]. 热带作物学报, 2017, 38 (11): 2171-2175.
- [13] 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.
- [14] 季天委, 汪玉磊, 钟杭, 等. 国标法与电感耦合等离子体质谱法测定土壤铜铬铅镉含量结果对比 [J]. 浙江农业科学, 2020, 61 (5): 1031-1033.

Determination of Cr, Ni, Cu and Pb in soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry in the standard mode

JI Tian-wei¹, YU Dan-hong², ZHONG Hang¹, WANG Yu-lei¹, CHE Si-li¹ (1. General Station of Cultivated Land Quality and Fertilizer Management in Zhejiang Province, Hangzhou Zhejiang 310020; 2. Zhejiang Agricultural Products Quality Supervision and Testing Center, Hangzhou Zhejiang 310020)

Abstract: According to the standard HJ 832-2017, the contents of chromium (Cr), nickel (Ni), copper (Cu) and lead (Pb) in the solution was prepared and then determined by ICP-MS in the standard mode. The experiments were divided into three stages. The repeatability test of two soil reference materials were determined at the first stage from June to July in 2019. The accuracy and precision of the two soil reference materials were further verified and analyzed at the second stage from April to May in 2020. The performance of the instrument was adjusted, and the signal values of Mg, In and U were optimized to determine the content of Pb in soil at the third stage from July to August in 2020. The detection limit and recovery rate of ICP-MS (DRC- II) for Cr, Ni, Cu and Pb in soil were analyzed. The results showed that the accuracy and precision of ICP-MS (DRC- II) for determination of total contents of Ni, Cu, Cr and Pb in soil met the analytical requirements. The detection limits of Ni, Cu, Cr and Pb were 0.060, 0.010, 0.045 and 0.015 mg · kg⁻¹, respectively, with the recoveries from 89.6% to 112.3%.

Key words: soil; heavy metal; standard mode; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

[上接第 216 页]

Review of the interactions between magnesium and phosphorus nutrients in Fertilizer-Soil-Crop System

ZHU Xi-ru, JIANG Run, LIAN Yi-wen, HUANG Cheng-dong* (College of Resources and Environmental Sciences, National Academy of Agriculture Green Development, Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100193)

Abstract: Magnesium and phosphorus are critical macronutrients for plant growth. At present, magnesium deficiency and low phosphorus use efficiency are becoming the key limited factors for nutrient management in green crop production in China. The nutrient supply of magnesium and phosphorus in soil barely meets the demand of crops which can result in low crop yield and poor quality, especially in acidic soils in the south of China. There are complex interactions between magnesium and phosphorus nutrients. For fertilizers, it affects the phytoavailability of magnesium and phosphorus. For soil, it works on the nutrient fixation and release of magnesium and phosphorus. For crops, it does not only promote the absorption and utilization of magnesium and phosphorus nutrients effectively, but also improves crop yield and quality. As mentioned above, there are various types of interactions between magnesium and phosphorus nutrients in the fertilizer-soil-crop system which requires recognizing and understanding the processes and mechanisms of Mg-P interactions systematically, thus can provide scientific basis for innovative design of green and high efficiency fertilizers and efficient nutrient management practices.

Key words: interactions between magnesium and phosphorus; nutrient availability; nutrient fixation and release; efficient use of nutrients