

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 测定土壤中19种金属元素

作者 孟廷 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

使用碰撞模式对土壤中金属元素进行稳定的定量分析



前言

土壤是地球生态系统的重要组成部分，土壤质量的下降会对生态环境造成严重影响。土壤也是农业生产的基础，土壤的质量直接影响农作物的生长和产量。通过土壤检测，不仅可以了解土壤中的营养元素、有机质等关键参数；也可以发现土壤中的重金属、有机污染物等有害物质，从而及时采取措施进行治疗，避免这些污染物通过食物链进入人体，危害人类健康。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 具有线性范围宽、分析速度快、灵敏度高、可多元素同时分析的特点，相比其他检测方法，大大提高了检测效率和样品通量，其分析范围可从痕量元素扩宽至常量元素，因此，ICP-MS 已被广泛应用于环境领域以检测金属元素。

本文参照环境标准 HJ 1315-2023，使用微波消解仪、石墨赶酸器，并利用 ICP-MS，一次进样，同时分析了 19 种金属元素，实现了高通量，稳定，准确分析。

实验部分

标准物质和试剂

硝酸 (BV-III，化学试剂研究所生产)；18.2 MΩ·cm 去离子水 (Millipore, Bedford, MA, USA)；GSS 系列标准物质（地球物理地球化学勘查研究所）。

标准溶液

银、砷、钡、铍、铋、镉、铬、钴、铜、锂、锰、钼、镍、锑、锇、铅、铈、钒、锌、锆、铈、铟和铯单标准溶液（中科睿谱）。每组校准标样单独配制。

仪器

M6 微波消解仪（屹尧科技）

iQuad 2300 ICP-MS（衡昇质谱）

样品前处理

称取 0.1g 土壤样品，置于消解罐中，再加入 9ml 硝酸、3ml 盐酸、2ml 氢氟酸，充分混匀，反应平稳后，加盖拧紧，将消解罐装入微波消解仪中，使用表 1. 微波消解程序进行消解，消解结束后冷却至室温，在通风橱中缓缓泄压放气，消解罐中加入 1ml 高氯酸，160℃~180℃加热至白烟几乎冒尽，内容物呈粘稠状态，冷却至室温，定容至 50ml。

表 1. 微波消解程序

步骤	温度 (°C)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
1	120	0	2
2	150	0	2
3	180	0	25

仪器条件

ICP-MS 分析过程中受到的干扰主要有多原子离子干扰、氧化物干扰、双电荷离子干扰等。土壤样品基质复杂，样品消解时引入大量氯离子 (HCl、HClO₄ 等)，会对土壤中 As、Cr、Se、Cd 等元素产生严重干扰，如 ¹¹¹Cd 受 ⁹⁵Mo¹⁶O⁺、⁹⁴Zr¹⁶O¹H⁺ 干扰，¹¹⁴Cd 受 ¹¹⁴Sn、⁹⁸Mo¹⁶O⁺ 干扰，⁵¹V 受 ClO⁺ 的干扰等，所以必须采用碰撞/反应技术将干扰消除或者减少。iQuad 2300 标配的六级杆碰撞反应池 (He 碰撞模式) 测量模式，可以有效减少常见的多原子离子干扰。

表 2. iQuad 2300 ICP-MS 运行条件

参数	设置
雾化器	PFA同心雾化器
雾室	PFA旋流雾室
雾化室温度	4℃
锥	耐高盐镍锥
等离子气流量	14L/min
辅助气流量	0.8L/min
雾化器流量	1.02L/min
RF功率	1550W
驻留时间	0.05s
重复测量次数	3
测量模式	碰撞模式
碰撞气流量	5mL/min

结果与讨论

使用表 2 的仪器参数，在六级杆 He 碰撞模式下对土壤消解液进行测试。iQuad 2300 ICP-MS 在稳定性和准确度方面均有良好的表现。

标准曲线

将 19 个元素的混合标准溶液用 1% 的硝酸稀释。19 种元素的线性相关性良好，线性相关系数 R^2 均大于 0.999。各元素的线性范围和使用的内标如表 3。

表 3. 标准曲线检测范围及内标

元素	测量范围	相关系数 R^2	内标
Li	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9992	103Rh
Be	0~50 $\mu\text{g/L}$	0.9993	103Rh
V	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9995	103Rh
Cr	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9994	103Rh
Mn	0~500 $\mu\text{g/L}$	0.9996	103Rh
Co	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9994	103Rh
Ni	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9996	103Rh
Cu	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9994	103Rh
Zn	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9994	103Rh
As	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9996	103Rh
Sr	0~500 $\mu\text{g/L}$	0.9994	103Rh
Mo	0~50 $\mu\text{g/L}$	0.9995	103Rh
Ag	0~20 $\mu\text{g/L}$	0.9995	103Rh
Cd	0~20 $\mu\text{g/L}$	0.9995	103Rh
Sb	0~50 $\mu\text{g/L}$	0.9997	103Rh
Ba	0~500 $\mu\text{g/L}$	0.9996	103Rh
Tl	0~20 $\mu\text{g/L}$	0.9999	185Re

元素	测量范围	相关系数 R^2	内标
Pb	0~200 $\mu\text{g/L}$	0.9997	185Re
Bi	0~20 $\mu\text{g/L}$	0.9999	185Re

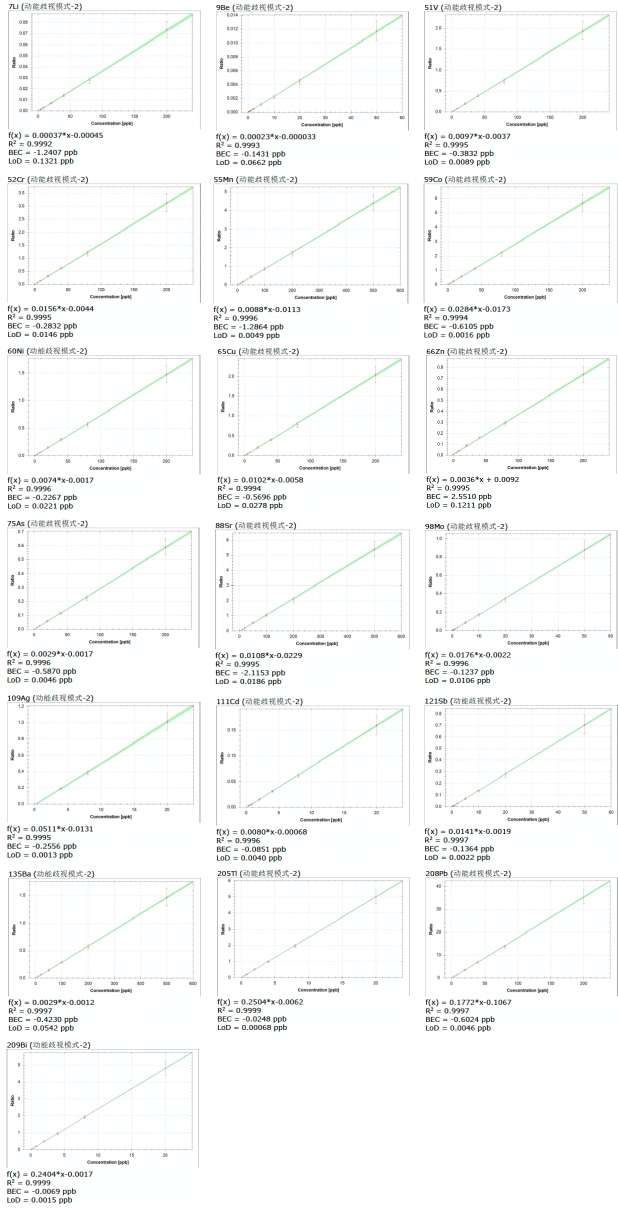


图 1. 19 种元素的校准曲线图

内标回收率

由于土壤基体复杂，可能会引起信号的变化，通过使用耐高盐萃取锥和在线内标加入套装，整个分析过程中内标回收率稳定在 85%~110% 范围内（详见图 2）。

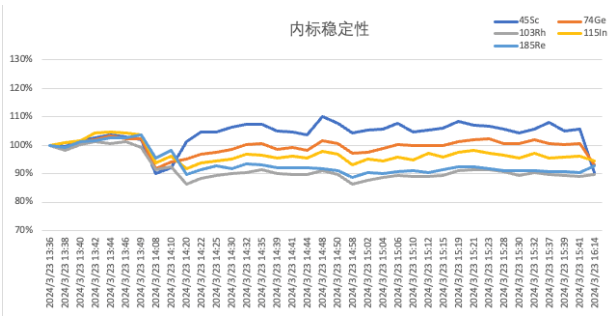


图 2. 内标稳定性

正确度

为确定该方法的可靠性，参考 HJ 1315-2023 的质量控制要求，使用 iQuad 2300 ICP-MS 在碰撞模式下测量质控样 GSS-8、GSS-9、GSS-33 中的 19 种常量元素，如表 4、表 5、表 6 显示，所有元素的平均实测浓度在方法要求的偏差范围内。

表 4. GSS-8 测试结果

元素	测试结果 (mg/kg)	方法允许偏差范围 (mg/kg)
7Li	37.3	26.25~43.75
9Be	2.11	1.425~2.375
51V	85.7	60.75~101.25
52Cr	61.3	51~85
55Mn	682	487.5~812.5
59Co	11.3	9.525~15.875
60Ni	28.9	23.625~39.375
65Cu	19.4	18.225~30.375
66Zn	64.8	51~85
75As	14.3	9.525~15.875
88Sr	234	177~295
98Mo	1.41	0.87~1.45
109Ag	0.0688	0.045~0.075
111Cd	0.121	0.0975~0.1625
121Sb	1.22	0.75~1.25
135Ba	494	360~600
205Tl	0.468	0.435~0.725
208Pb	16.3	15.75~26.25
209Bi	0.260	0.225~0.375

表 5. GSS-9 测试结果

元素	测试结果 (mg/kg)	方法允许偏差范围 (mg/kg)
7Li	45.4	28.5~47.5
9Be	2.74	1.65~2.75
51V	93.8	67.5~112.5
52Cr	65.2	56.25~93.75
55Mn	539	390~650

元素	测试结果 (mg/kg)	方法允许偏差范围 (mg/kg)
59Co	12.4	10.5~17.5
60Ni	32.0	24.75~41.25
65Cu	20.9	18.75~31.25
66Zn	59.3	45.75~76.25
75As	10.5	6.3~10.5
88Sr	174	129~215
98Mo	0.370	0.3~0.5
109Ag	0.0869	0.057~0.095
111Cd	0.0874	0.075~0.125
121Sb	1.01	0.6375~1.0625
135Ba	527	390~650
205Tl	0.514	0.45~0.75
208Pb	19.9	18.75~31.25
209Bi	0.320	0.2175~0.3625

表 6. GSS-33 测试结果

元素	测试结果 (mg/kg)	方法允许偏差范围 (mg/kg)
7Li	39.9	29.25~48.75
9Be	2.34	1.575~2.625
51V	89.1	62.25~103.75
52Cr	60.6	51~85
55Mn	690	498~830
59Co	11.5	9.75~16.25
60Ni	29.6	24~40
65Cu	20.3	18.75~31.25
66Zn	66.4	51.75~86.25
75As	17.0	10.275~17.125
88Sr	202	150.75~251.25
98Mo	0.789	0.54~0.9
109Ag	0.0751	0.05025~0.08375
111Cd	0.140	0.105~0.175
121Sb	1.31	0.855~1.425
135Ba	516	383.25~638.75
205Tl	0.532	0.51~0.85
208Pb	17.9	16.5~27.5
209Bi	0.286	0.255~0.425

结论

由于土壤基体复杂，样品测试时存在多原子离子干扰、氧化物干扰和双电荷干扰，选择带有碰撞反应池的 ICP-MS 可以很好的降低或者消除这类干扰。利用 ICP-MS 可以同时测定土壤中多种重金属元素的特点，将 19 种金属元素的测试结果和标准参考值进行了比较，结果证明，ICP-MS 法测定土壤样品中金属元素时，具有较好的准确度。内标回收率的数据表明，iQuad 2300 具有良好的稳定性和基体耐受性，可以用于土壤及沉积物中元素的分析。

参考文献

1. 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合
等离子体质谱法