

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.003

高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法 测定土壤污染状况调查样品中的 49 种元素

袁源¹ 赵平¹ 陈海杰² 王吉¹

(1. 西南冶金地质测试中心, 成都 611743;

2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘 要 全国重点行业企业用地土壤污染状况调查样品分析工作的特点是项目复杂、配套分析方法种类多, 缺乏针对大多数无机元素同时测定的方法。建立了一种基于高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)的分析方法, 采用密闭酸溶消解样品, HR-ICP-MS 法测定样品中 Li、Be、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U 以及稀土元素等 49 种元素。系统研究了质谱干扰并择优选择了测定元素同位素, 采用国家一级有证土壤标准物质对方法性能进行了考察, 49 种元素方法检出限为 0.001~0.46 mg/kg, 相对标准偏差(RSD, $n=8$)为 0.75%~8.9%, 准确度(相对误差 RE, Be、As、Cd、Sb)为-5.4%~7.4%, 准确度(对数误差 $\Delta \lg C$, 除 Te 外其余元素)为-0.05~0.04。方法的主要技术参数满足 13 个企业用地调查分析标准的要求, 可为本次调查工作提供一种可借鉴的高效率分析手段。

关键词 土壤污染状况调查; 多元素分析; 高分辨电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63; TH843

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)01-0012-08

Determination of 49 Elements in Samples of the Soil Contamination Investigation by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YUAN Yuan¹, ZHAO Ping¹, CHEN Haijie², WANG Ji¹

(1. Analytical and Testing Center of Southwest Metallurgical Geology, Chengdu, Sichuan 611743, China;

2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract The sample analysis of the soil contamination investigation in nationwide key industry enterprises is characterized by complex analytes and a variety of analytical methods. However, existing standard methods for soil sample testing suffer from a limitation which lack simultaneous determination aiming at most inorganic elements. Here we report an analytical method to decompose soil samples by HF-HNO₃ in a sealed device and determine 49 elements by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry

收稿日期: 2020-04-13 修回日期: 2020-05-23

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(AS2016J13)

作者简介: 袁源, 男, 工程师, 主要从事 ICP-MS、ICP-OES、AFS 等分析方法的应用研究。E-mail: yuanyuan8299@126.com

本文引用格式: 袁源, 赵平, 陈海杰, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定土壤污染状况调查样品中的 49 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 12-19.

YUAN Yuan, ZHAO Ping, CHEN Haijie, et al. Determination of 49 Elements in Samples of the Soil Contamination Investigation by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 12-19.

(HR-ICP-MS);Li,Be,Ti,V,Cr,Mn,Co,Ni,Cu,Zn,Ga,Ge,As,Rb,Sr,Zr,Nb,Mo,Cd,In,Sn,Sb,Te,Cs,Ba,Hf,Ta,W,Tl,Pb,Bi,Th,U and REEs. The mass spectral interferences and the selection of measured element isotopes were systematically studied. Furthermore, the method performance was investigated through using national first-class certified soil reference materials. The method detection limits of 49 elements were 0.001—0.46 mg/kg. The range of precision(RSD, $n=8$) was 0.75%—8.9%. The range of accuracy (RE) for Be,As,Cd and Sb was -5.4%—7.4% and the range of accuracy ($\Delta\lg C$) for other elements except tellurium was -0.05—0.04. The results indicate that the main technical parameters of the method meet the requirements of 13 standard methods for soil contamination investigation and the method can provide an efficient means for multi-elements analysis in the investigation work.

Keywords soil contamination investigation; multi-elements analysis; high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry

前言

2016 年,国务院印发的《土壤污染防治行动计划》针对我国土壤污染问题建立了土壤环境质量状况定期调查制度。2017 年以来,国家相继发布了适用于全国重点行业企业用地土壤污染状况调查(以下简称“企业用地调查”)的国家标准和部门规章^[1-2],涉及的无机污染物除 GB 36600—2018 规定的必测和选测项目外,还包括企业用地调查布点采样方案中的特征污染物;涉及无机污染物的检测方法有四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-QMS)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法、X 射线荧光光谱(XRF)法、原子吸收光谱(AAS)法、原子荧光光谱(AFS)法、分光光度(COL)法等。分析项目复杂、采用的配套分析方法种类多,是本次企业用地调查分析工作的特点。

高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法是无机多元素分析的强有力手段之一,已应用于环境^[3-4]、地质^[5-6]、材料^[7-8]、生物^[9]等诸多领域。相较于传统的 ICP-QMS,HR-ICP-MS 具有更高的灵敏度、更宽的线性响应范围、抗多原子离子质谱干扰能力和低背景等效浓度等优点。本文拟将 HR-ICP-MS 用于本次企业用地调查中代替大部分无机分析方法,以具有代表性的国家土壤标准物质为研究对象,采用密闭酸溶消解处理样品,HR-ICP-MS 直接测定样品中 49 种元素。实验中考察了方法的诸技术参数,根据企业用地调查相关标准对参数进行评价,拟为本次调查工作提供一种可借鉴的高效率分析手段。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

ELEMENT XR 型高分辨电感耦合等离子体质

谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),经过调谐优化后主要工作参数见表 1;101AS-4 型电热恒温鼓风干燥箱(上海浦东荣丰公司);密闭消解器:容积为 15 mL 的特制聚四氟乙烯容器,外加配套不锈钢套。

表 1 质谱仪主要工作参数

Table 1 Major operating parameters of HR-ICP-MS

工作参数	值/设置
炬管 X/Y/Z 位置	6.0/2.3/-2.1
射频功率/W	1 380
样品载气流量/(L·min ⁻¹)	1.03
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	16
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.8
泵速/(r·min ⁻¹)	13
提取透镜电压/V	-1 995
聚焦透镜电压/V	-1 080
X 向偏转透镜电压/V	-4.68
Y 向偏转透镜电压/V	-2.38
离子束形态控制电压/V	119.50
扫描模式	电场扫描

1.2 主要试剂

多元素标准储备溶液:100 $\mu\text{g/mL}$ (美国 SPEX CertiPrep 公司),根据元素性质和保存介质分为 4 组;多元素标准工作溶液:分别由 4 组多元素标准储备溶液逐级稀释至 1.0 $\mu\text{g/mL}$,利用此工作溶液制备浓度为 1.0、10.0、100.0 ng/mL ,3%硝酸介质的标准溶液,用于建立校准曲线;内标元素(Rh、Re)组合溶液:Rh 和 Re 浓度均为 10.0 ng/mL ,3%硝酸介质,于测定时三通在线加入;硝酸、盐酸、氢氟酸(北京化学试剂研究所)均为 BV-III 电子纯;去离子水(电阻率 18.1 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 实验样品

由于企业用地调查工作尚未开始,没有实际样品供测试,所以选取 15 个国家一级土壤成分分析标

准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)为实验样品,分别为 GBW07405、GBW07407、GBW07423、GBW07426、GBW07446~GBW07456,这些土壤标准物质涵盖了全国主要代表性土壤带并具备不同的地质背景。

1.4 样品前处理

准确称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)样品于密闭消解器聚四氟乙烯内罐中,加入 1.0 mL 硝酸,2.0 mL 氢氟酸,盖上内盖,装入不锈钢套中,拧紧钢套盖。将溶样器置于恒温烘箱中 190 °C 保温 36 h。取出,冷却后开盖,取出聚四氟乙烯内罐,在电热板上于 160 °C 蒸发至小体积约 0.5 mL,加入 2.0 mL 硝酸蒸发至近干赶氢氟酸,重复 2 次后,加入 5.0 mL 盐酸(1+1),再次封闭于钢套中,置于烘箱中 130 °C 保温 8 h。冷却后取出开盖,将溶液转移入 10 mL 塑料比色管中定容,移取清液 1.0 mL,用 3% 硝酸稀释至 10 mL,摇匀待测。同时做方法空白实验。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数优化

HR-ICP-MS 各仪器参数之间没有相互影响或影响较小,因此可采用单因素实验设计方法对仪器参数进行优化,即固定其他参数,对某一参数进行调节,观察仪器反馈的性能指标。仪器优化的目标是灵敏度(离子计数值 cps/(ng·mL⁻¹),Li>10⁵ cps,In>10⁶ cps,U>1.3×10⁶ cps)、氧化物产率(BaO/Ba<1%)、双电荷离子产率(Ba²⁺/Ba<2%)、检测器暗噪声(²⁴⁶M 离子计数<0.2 cps)和中高分辨率下的目标峰和干扰峰的峰形(⁵⁶Fe 和 ⁴⁰Ar¹⁶O, ³⁹K 和 ³⁸Ar¹H)。通过仪器调谐须同时满足上述各指标,选定的最优化仪器参数见表 1。

2.2 密闭溶样时间对测定的影响

密闭溶样的时间长短直接影响土壤样品的消解程度和样品的分析周期。实验中发现,大多数土壤标准物质通过 24 h 的密闭溶样,各元素能够达到满意的回收率,但部分标准物质,如 GBW07407 和 GBW07453,需要密闭溶样 36 h 才能保证 Zr、Nb、Hf 和稀土等元素分析结果的准确性。为了使密闭溶样方法适用于不同类型土壤样品,确保各元素的

回收率达到要求,实验选取溶样时间统一为 36 h。

2.3 质谱干扰

2.3.1 测定元素同位素和质谱分辨率的选择

实验所用的 HR-ICP-MS 提供低(LR)、中(MR)、高(HR)三种质谱分辨率模式,对应的分辨率($R = M/\Delta M$,10%峰谷定义)分别为 300、4000、10 000。在中高分辨率模式下,大部分的多原子离子质谱干扰能降低或消除^[10],而同量异位素之间的相对质量差均小于 0.005,需要 10 000 以上的分辨率才能将它们完全分开,实验所用仪器不能满足要求。随着分辨率的增加,仪器质量分析器的离子传输能力下降,导致灵敏度降低,在三种分辨率模式下元素测定灵敏度的理论比值约为 100:10:2,即 LR 模式下灵敏度是 HR 模式下的 50 倍以上。

测定元素同位素和质谱分辨率的选择直接关系到最终结果的准确性。在测定时首先要尽量避免选择有严重同量异位素干扰的同位素,在此基础上优先选择相对丰度高、无干扰或干扰小的同位素在 LR 模式下测定,最后无法避免干扰的同位素在 MR 或 HR 模式下进行测定。本实验中以各元素理论质谱干扰结合 15 个土壤标准物质在各分辨率模式下的质谱图来检查可能存在的干扰,以此作为同位素和分辨率选择的依据,并配制相应的干扰元素溶液实验其干扰程度。表 2 给出了 49 种测定元素同位素和质谱分辨率选择情况,其中检测到的干扰指的是干扰元素实验中对测定结果有明显影响的干扰;需要的分辨率指的是分离相应干扰需要用到的最低理论质谱分辨率。

轻稀土元素中 La、Ce、Pr、Nd、Sm 的氧化物对重稀土元素以及 ¹³⁷Ba¹⁶O 对 ¹⁵³Eu 测定的质谱干扰比较严重,这是由于干扰元素在地壳中的含量大大高于被测元素,并且分离干扰需要分辨率均大于 4 000,要用到 HR 模式。另外,¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu 分别受到 ¹⁵³Eu¹⁶O、¹⁵⁶Gd¹⁶O、¹⁵⁹Tb¹⁶O 的干扰,理论上要在 HR 模式下测定,但干扰元素含量不高且被测元素同位素的相对丰度高,通过仪器调谐优化将难熔氧化物的产率控制在 1% 左右,可以有效降低干扰,不影响上述 3 种元素的准确测定,因此为了保证灵敏度,选择使用 LR 模式。

表 2 测定元素同位素和质谱分辨率的选择
Table 2 Selection of isotope and mass resolution

同位素	相对丰度/%	检测到的干扰	需要分辨率	分辨率模式
⁷ Li	92.50	-	-	LR
⁹ Be	100	-	-	LR
⁴⁵ Sc	100	¹⁴ N ³¹ P、 ²⁸ Si ¹⁶ O ¹ H	2 149、1 892	MR
⁴⁷ Ti	7.30	³¹ P ¹⁶ O	2 777	MR
⁵¹ V	99.75	³⁵ Cl ¹⁶ O	2 573	MR
⁵² Cr	83.79	¹² C ⁴⁰ Ar、 ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H	2 375、1 671	MR
⁵⁵ Mn	100	³⁹ K ¹⁶ O	2 671	MR
⁵⁹ Co	100	⁴³ Ca ¹⁶ O、 ⁴² Ca ¹⁶ O ¹ H、 ²⁴ Mg ³⁵ Cl	2 878、2 093、2 856	MR
⁶⁰ Ni	26.10	⁴⁴ Ca ¹⁶ O	3 058	MR
⁶³ Cu	69.17	²³ Na ⁴⁰ Ar、 ⁴⁷ Ti ¹⁶ O	2 791、3 687	MR
⁶⁶ Zn	27.90	⁵⁰ Ti ¹⁶ O	4 826	HR
⁶⁹ Ga	60.10	¹³⁸ Ba ²⁺	2 549	MR
⁷⁴ Ge	36.50	¹⁴⁸ Nd ²⁺ 、 ¹⁴⁸ Sm ²⁺	1 983、2 040	MR
⁷⁵ As	100	³⁵ Cl ⁴⁰ Ar、 ¹⁵⁰ Nd ²⁺	7 780、1 928	HR
⁸⁵ Rb	72.17	-	-	LR
⁸⁸ Sr	82.58	-	-	LR
⁸⁹ Y	100	-	-	LR
⁹⁰ Zr	51.45	-	-	LR
⁹³ Nb	100	-	-	LR
⁹⁵ Mo	15.92	-	-	LR
¹¹⁴ Cd	28.73	¹¹⁴ Sn、 ⁹⁸ Mo ¹⁶ O	196 182、37 468	LR
¹¹⁵ In	95.70	¹¹⁵ Sn	212 619	LR
¹¹⁸ Sn	24.22	-	-	LR
¹²¹ Sb	57.30	-	-	LR
¹²⁶ Te	18.95	-	-	LR
¹³³ Cs	100	-	-	LR
¹³⁷ Ba	11.23	-	-	LR
¹³⁹ La	99.91	-	-	LR
¹⁴⁰ Ce	88.48	-	-	LR
¹⁴¹ Pr	100	-	-	LR
¹⁴⁶ Nd	17.19	-	-	LR
¹⁴⁷ Sm	15.00	-	-	LR
¹⁵³ Eu	52.20	¹³⁷ Ba ¹⁶ O	7 456	HR
¹⁵⁷ Gd	15.65	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H、 ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O	9 938、7 333	HR
¹⁵⁹ Tb	100	¹⁴³ Nd ¹⁶ O	7 707	HR
¹⁶³ Dy	24.90	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O	8 611	HR
¹⁶⁵ Ho	100	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O	9 047	HR
¹⁶⁶ Er	33.60	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O、 ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O	11 443、9 162	HR
¹⁶⁹ Tm	100	¹⁵³ Eu ¹⁶ O	9 344	LR
¹⁷² Yb	21.90	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O	8 886	LR
¹⁷⁵ Lu	97.41	¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O	8 521	LR
¹⁷⁸ Hf	27.30	-	-	LR
¹⁸¹ Ta	99.99	-	-	LR
¹⁸² W	26.30	-	-	LR
²⁰⁵ Tl	70.48	-	-	LR
²⁰⁸ Pb	52.40	-	-	LR
²⁰⁹ Bi	100	-	-	LR
²³² Th	100	-	-	LR
²³⁸ U	99.27	-	-	LR

2.3.2 Cd 和 In 的质谱干扰数学校正

镉的同位素¹¹⁴Cd 受到¹¹⁴Sn 同量异位素和⁹⁸Mo¹⁶O 多原子离子的干扰较明显且需要的分辨率

均远大于 10 000。一般土壤中 Sn 和 Mo 含量分别为 x mg/kg 和 $0.x$ mg/kg, Cd 的含量较低($0.0x \sim 0.x$ mg/kg), 干扰不能忽略。实验采用在 LR 模式

下测定¹¹⁴Cd 并采用离线数学校正的方法对结果予以校正,即先分别测定浓度均为 50 ng/mL 的 Sn 和 Mo 标准溶液计算干扰系数 K (干扰产生的 Cd 浓度与干扰元素浓度的比值),然后离线计算得到校正结果,计算公式如下:

$$C_{\text{Cd,校正}} = C_{\text{Cd,测定}} - K^{114}_{\text{Sn}} \times C_{\text{Sn,测定}} - K^{98}_{\text{Mo}^{16}\text{O}} \times C_{\text{Mo,测定}} \quad (1)$$

式中, $C_{\text{Cd,校正}}$ 为样品中 Cd 含量校正值,mg/kg; $C_{\text{Cd,测定}}$ 为样品中 Cd 含量测定值,mg/kg; $C_{\text{Sn,测定}}$ 和 $C_{\text{Mo,测定}}$ 分别为样品中 Sn 和 Mo 含量,通过测定¹¹⁸Sn 和⁹⁵Mo 得到,mg/kg; K^{114}_{Sn} 和 $K^{98}_{\text{Mo}^{16}\text{O}}$ 分别为¹¹⁴Sn 和⁹⁸Mo¹⁶O 的干扰系数。

铟的最高相对丰度同位素¹¹⁵In 受到¹¹⁵Sn 的同量异位素干扰。干扰情况同¹¹⁴Cd 类似,离线干扰校正公式如下:

$$C_{\text{In,校正}} = C_{\text{In,测定}} - K^{115}_{\text{Sn}} \cdot C_{\text{Sn,测定}} \quad (2)$$

式(2)中 K^{115}_{Sn} 为¹¹⁵Sn 的干扰系数。其余项含义同式(1)。

2.4 方法技术参数评价标准

根据企业用地调查质量控制技术规范的规定,方法的诸技术参数要满足参加本次企业用地调查的检测实验室资质认定范围内具备相应项目检测能力的分析测试方法的要求^[11]。表 3 给出了本实验的方法技术参数采用的 13 个评价标准,这些标准涉及到的分析方法有 ICP-QMS、GF-AAS、AFS、XRF、AES,覆盖了本实验中的 49 种元素,同时包含了

GB 36600—2018 中的推荐使用分析标准方法。

表 3 方法技术参数评价标准

Table 3 Assessment standard for method technical parameters

元素	评价标准
As、Sb	HJ 680—2013
Be	HJ 737—2015
Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Ba、 Rb、Ga、V、Cr、Zr、Hf、Ti	HJ 780—2015
Cd	GB/T 17141—1997
Sr、Li、Cs、Bi、Th、Sc	DZ/T 0279. 3—2016
U	DZ/T 0279. 6—2016
Mo	DZ/T 0279. 7—2016
Tl	DZ/T 0279. 8—2016
Sn	DZ/T 0279. 11—2016
Ge	DZ/T 0279. 15—2016
W	DZ/T 0279. 30—2016
La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、 Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y	DZ/T 0279. 32—2016
In、Te、Nb、Ta	DZG 20-02—2011

2.5 方法检出限

按照 HJ 168—2010 中对检出限的定义,采用制定的分析方法,对 11 份全程序空白样品进行测定,并结合稀释因子将结果换算为样品中含量,计算 11 次平行结果的标准偏差。方法检出限 MDL 用 2.764 倍的标准偏差表示,结果见表 4,其中的标准检出限为表 3 中 13 个标准的方法检出限(换算为本方法稀释因子)。结果显示,49 种元素的方法检出限均低于标准的检出限指标,方法满足本次企业用地调查对方法检出限的要求。

表 4 方法检出限

Table 4 Method detection limits for 49 elements

/(mg · kg⁻¹)

元素	方法检出限	标准检出限	元素	方法检出限	标准检出限	元素	方法检出限	标准检出限
Li	0.018	0.06	Zr	0.023	2.0	Tb	0.004	0.03
Be	0.008	0.1	Nb	0.002	0.005	Dy	0.004	0.02
Sc	0.013	0.6	Mo	0.008	0.1	Ho	0.003	0.03
Ti	0.460	50.0	Cd	0.012	0.1	Er	0.005	0.01
V	0.085	4.0	In	0.003	0.01	Tm	0.001	0.03
Cr	0.382	3.0	Sn	0.021	0.6	Yb	0.004	0.01
Mn	0.059	10.0	Sb	0.009	0.02	Lu	0.003	0.02
Co	0.013	1.6	Te	0.012	0.03	Hf	0.004	1.7
Ni	0.067	1.5	Cs	0.001	0.003	Ta	0.005	0.01
Cu	0.095	1.2	Ba	0.133	11.7	W	0.005	0.03
Zn	0.166	2.0	La	0.006	0.05	Tl	0.004	0.006
Ga	0.005	2.0	Ce	0.005	0.05	Pb	0.082	2.0
Ge	0.015	0.1	Pr	0.001	0.01	Bi	0.002	0.015
As	0.009	0.02	Nd	0.003	0.05	Th	0.001	0.003
Rb	0.006	2.0	Sm	0.001	0.02	U	0.001	0.018
Sr	0.009	0.4	Eu	0.002	0.01			
Y	0.003	0.03	Gd	0.008	0.05			

2.6 方法精密度

选取不同含量水平土壤标准物质 GBW07405、GBW07423、GBW07446,各平行处理 8 份样品并上机测试,分别计算 49 种元素测定结果的相对标准偏差 RSD。结果如表 5 所示,大多数元素测定结果的

RSD 均低于 5%;部分标准物质中个别元素 RSD 稍差,但均低于 10%;含量低于 10 倍检出限的 Cd、In、Te 的 RSD 在 5%~10%。49 种元素测定结果的 RSD 均低于或接近 13 个标准方法中实验室内相对标准偏差的数据,方法的精密度满足企业用地调查的要求。

表 5 方法精密度
Table 5 Precision of the method /(mg·kg⁻¹)

元素	GBW07405		GBW07423		GBW07446		元素	GBW07405		GBW07423		GBW07446	
	平均值	RSD ¹⁾	平均值	RSD ¹⁾	平均值	RSD ¹⁾		平均值	RSD ¹⁾	平均值	RSD ¹⁾	平均值	RSD ¹⁾
Li	52.4	3.6	39.7	2.2	15.5	2.1	Cs	14.4	0.81	8.59	1.5	3.23	1.4
Be	1.75	2.0	2.06	5.8	1.24	2.7	Ba	294	2.4	494	2.2	590	3.1
Sc	17.6	2.9	12.0	2.8	5.36	4.3	La	34.5	2.7	38.0	1.5	13.9	1.4
Ti	6 291	2.1	4 154	2.4	1 988	1.8	Ce	92.6	2.6	72.8	2.2	25.4	2.3
V	174	2.8	88.5	1.4	39.6	2.5	Pr	6.46	2.9	8.81	1.0	3.38	7.7
Cr	133	1.3	76.6	1.3	30.1	2.6	Nd	22.4	2.4	33.5	1.8	12.9	2.6
Mn	1 256	1.9	530	1.2	320	0.93	Sm	4.13	1.8	5.98	1.3	2.37	2.2
Co	12.7	2.0	13.9	2.7	5.05	6.5	Eu	0.852	4.8	1.40	3.4	0.646	3.9
Ni	37.9	4.0	32.9	1.9	9.92	2.3	Gd	3.37	3.6	5.37	4.3	2.17	4.2
Cu	137	1.7	25.0	2.0	12.7	3.1	Tb	0.682	3.7	0.823	2.1	0.385	6.0
Zn	503	2.2	64.5	1.9	31.1	1.6	Dy	3.86	2.8	4.57	1.8	2.39	2.3
Ga	33.5	0.75	16.5	2.5	10.2	1.2	Ho	0.787	1.5	0.987	5.6	0.481	4.4
Ge	2.70	1.5	1.28	2.3	1.05	1.6	Er	2.20	1.7	2.96	2.5	1.21	1.9
As	399	2.3	7.89	7.4	7.23	5.1	Tm	0.379	5.5	0.429	1.2	0.246	5.3
Rb	117	1.8	99.4	1.9	82.3	1.6	Yb	3.05	1.9	2.43	7.0	1.64	5.7
Sr	41.8	3.6	181	1.3	217	1.7	Lu	0.414	3.1	0.446	4.7	0.244	3.7
Y	19.3	3.0	26.3	2.1	10.7	2.8	Hf	8.24	1.3	6.47	4.0	3.92	3.1
Zr	271	2.3	241	1.6	129	0.78	Ta	1.98	1.7	1.22	1.5	0.418	4.5
Nb	24.8	2.9	15.0	2.5	6.26	1.6	W	33.3	1.3	1.80	3.9	0.802	5.5
Mo	4.80	1.8	0.412	3.2	0.474	4.4	Tl	1.62	2.0	0.580	2.4	0.519	1.9
Cd	0.442	2.5	0.108	5.6	0.063	7.9	Pb	546	3.1	25.4	0.94	20.0	2.0
In	3.96	3.5	0.068	4.4	0.028	7.1	Bi	41.5	1.5	0.317	2.5	0.147	2.0
Sn	18.6	2.5	3.64	1.9	1.46	2.3	Th	22.4	1.9	12.3	3.0	4.27	4.4
Sb	36.2	1.2	1.11	3.4	0.568	4.0	U	6.65	3.5	2.23	2.1	1.18	1.6
Te	4.36	2.2	0.045	8.9	0.052	5.8							

注:1)单位为%,下同。

2.7 方法准确度

表 3 中 13 个标准用于描述方法准确度的方式并不一致,其中 HJ 680—2013、HJ 737—2015 和 GB/T 17141—1997 采用相对误差 RE 来表征准确度,其余标准则采用的测定值与标准物质认定值之间对数误差 ΔlgC。相应地,利用实验方法处理 15 个土壤标准物质并对 49 种元素进行测定,计算 Be、As、Cd、Sb 测定结果的 RE,其余元素则计算测定结果的 ΔlgC。

结果显示(见表 6 和表 7,列出 3 个标准物质的

数据),Be、As、Sb 测定结果的 RE 均在标准中实验室内相对误差范围内;部分标准物质中 Cd 测定结果的 RE 稍高于标准,但 GB/T 17141—1997 中同样含量水平标样的 RE 为 25 个实验室的平均值(−3.6%),认为该结果在合理范围内;经过反复实验,部分标准物质 Te 测定结果的 ΔlgC 大于 0.1,这可能与该标准物质中 Te 的认定值为参考值有关;其余元素测定结果的 ΔlgC 绝大多数都在±0.05 范围内,均低于各标准的准确度控制限。综上,方法具备良好的准确度,能够满足企业用地调查分析的要求。

表 6 方法准确度(相对误差)

Table 6 Accuracy of the method(relative error)

/(mg · kg⁻¹)

元素	GBW07407			GBW07449			GBW07451		
	测定值	认定值	RE ¹⁾	测定值	认定值	RE ¹⁾	测定值	认定值	RE ¹⁾
Be	2.65	2.8	-5.4	1.28	1.3	-1.5	2.09	2.1	-0.4
As	5.12	4.8	6.7	8.43	8.7	-3.1	8.22	7.8	5.4
Cd	0.078	0.08	-2.5	0.113	0.108	4.6	0.062	0.065	-4.6
Sb	0.403	0.42	-4.0	0.553	0.59	-6.3	0.537	0.5	7.4

表 7 方法准确度(对数误差)

Table 7 Accuracy of the method (logarithm error)

/(mg · kg⁻¹)

元素	GBW07407			GBW07449			GBW07451		
	测定值	认定值	ΔlgC	测定值	认定值	ΔlgC	测定值	认定值	ΔlgC
Li	21.6	19.5	0.04	25.0	27	-0.03	36.6	36	0.01
Sc	28.8	28	0.01	11.7	12	-0.01	9.87	10.4	-0.02
Ti	20 850	20 200	0.01	3 192	3 300	-0.01	3 947	3 800	0.02
V	261	245	0.03	84.9	82	0.02	72.4	69	0.02
Cr	392	410	-0.02	45.4	43	0.02	54.3	57	-0.02
Mn	1 722	1 780	-0.01	672	667	0.00	815	755	0.03
Co	96.2	97	0.00	11.9	11.3	0.02	11.9	11.6	0.01
Ni	258	276	-0.03	21.4	20	0.03	24.4	26	-0.03
Cu	106	97	0.04	28.2	28	0.00	19.6	18.3	0.03
Zn	153	142	0.03	58.9	61	-0.02	64.4	59	0.04
Ga	41.5	39	0.03	12.2	12.9	-0.02	16.9	17.4	-0.01
Ge	1.58	1.6	-0.01	0.919	0.99	-0.03	1.26	1.28	-0.01
Rb	15.0	16	-0.03	66.2	63	0.02	106	108	-0.01
Sr	27.7	26	0.03	478	435	0.04	211	202	0.02
Y	25.2	27	-0.03	23.1	22	0.02	25.9	25	0.02
Zr	336	318	0.02	148	153	-0.01	243	255	-0.02
Nb	62.3	64	-0.01	8.46	8.4	0.00	15.7	15.4	0.01
Mo	2.96	2.9	0.01	3.40	3.2	0.03	0.636	0.63	0.00
In	0.101	0.1	0.00	0.043	0.042	0.01	0.050	0.051	-0.01
Sn	3.31	3.6	-0.04	1.95	1.8	0.03	2.56	2.6	-0.01
Te ^①	0.044	(0.047)	-0.03	0.051	(0.04)	0.11	0.055	(0.04)	0.14
Cs	2.68	2.7	0.00	4.47	4.2	0.03	5.71	5.5	0.02
Ba	181	180	0.00	355	356	0.00	693	749	-0.03
La	47.4	46	0.01	18.9	19.4	-0.01	45.1	44	0.01
Ce	96.6	98	-0.01	33.5	37	-0.04	83.2	81	0.01
Pr	11.6	11	0.02	4.47	4.7	-0.02	8.95	9.4	-0.02
Nd	47.1	45	0.02	19.5	18.7	0.02	35.4	35	0.00
Sm	9.86	10.3	-0.02	3.88	4	-0.01	6.39	6.1	0.02
Eu	3.43	3.4	0.00	1.04	0.95	0.04	1.28	1.3	-0.01
Gd	8.91	9.6	-0.03	3.67	3.7	0.00	5.40	5.3	0.01
Tb	1.21	1.3	-0.03	0.673	0.66	0.01	0.828	0.85	-0.01
Dy	6.71	6.6	0.01	3.72	3.8	-0.01	4.44	4.6	-0.02
Ho	1.22	1.1	0.04	0.844	0.8	0.02	0.858	0.93	-0.03
Er	2.39	2.7	-0.05	2.32	2.3	0.00	2.66	2.6	0.01
Tm	0.434	0.42	0.01	0.392	0.38	0.01	0.396	0.43	-0.04
Yb	2.46	2.4	0.01	2.39	2.4	0.00	2.74	2.8	-0.01
Lu	0.354	0.35	0.00	0.365	0.38	-0.02	0.391	0.43	-0.04
Hf	8.12	7.7	0.02	5.07	4.3	0.07	7.05	7.2	-0.01
Ta	3.72	3.9	-0.02	0.635	0.57	0.05	1.16	1.1	0.02
W	1.28	1.2	0.03	0.965	0.9	0.03	1.46	1.5	-0.01
Tl	0.205	0.21	-0.01	0.377	0.37	0.01	0.601	0.61	-0.01
Pb	14.7	14	0.02	14.1	13.4	0.02	28.0	26	0.03
Bi	0.202	0.2	0.00	0.203	0.19	0.03	0.276	0.25	0.04
Th	8.70	9.1	-0.02	6.19	6.2	0.00	11.2	11.7	-0.02
U	2.24	2.2	0.01	5.26	5.4	-0.01	1.89	1.9	0.00

注:①Te 认定值为参考值。

3 结论

针对本次企业用地调查分析工作的特点,建立了基于 HR-ICP-MS 技术分析土壤样品中 49 种元素的检测方法。实验中通过国家一级有证标准物质对检测结果实施了量值溯源,在此基础上利用 13 个企业用地调查分析标准的技术参数作为评价指标来考察方法的性能,方法主要技术参数满足甚至优于这些标准的要求,表明该方法能为企业用地调查提供高质量的分析数据。同时,HR-ICP-MS 可以取代这些标准所涉及的无机分析方法,使多方法配套分析方案得到简化,可为企业用地调查提供一种高效率分析手段,在该领域具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 生态环境部. 土壤环境质量—建设用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 36600—2018 [S]. 北京:中国环境出版集团,2019:1-13.
Ministry of Ecology and Environment. Soil environmental quality-risk control standard for soil contamination of development land:GB 36600—2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019: 1-13.
- [2] 生态环境部. 关于印发全国土壤污染状况详查样品分析测试方法系列技术规定的通知附件 1[OE]. [2019-12-13]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/W020171106339408983483.pdf>.
Ministry of Ecology and Environment. No. 1 attachment of notice on series of technical regulations of analytical method for samples of detailed soil pollution investigation [OE]. [2019-12-13]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/W020171106339408983483.pdf>.
- [3] SOTO-JIMÉNEZ M F, PÁEZ-OSUNA F, SCELFO G, HIBDON S, et al. Lead pollution in subtropical ecosystems on the SE Gulf of California Coast: A study of concentrations and isotopic composition[J]. Marine Environmental Research, 2008, 66: 451-458.
- [4] MARKUS A A, KRYSTEK P, TROMP P C, et al. Determination of metal-based nanoparticles in the river Dommel in the Netherlands via ultrafiltration, HR-ICP-MS and SEM[J]. Science of the Total Environment, 2018, 631-632: 485-495.
- [5] LI W J, WANG C L, GAO B Y, et al. Determination of multi-element concentrations at ultra-low levels in alternating magnetite and pyrite by HR-ICP-MS using matrix removal and preconcentration[J]. Microchemical Journal, 2016, 127: 237-246.
- [6] SCHUDEL G, LAI V, GORDON K, et al. Trace element characterization of USGS reference materials by HR-ICP-MS and Q-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2015, 410: 223-236.
- [7] 聂玲清. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定钢中痕量铈[J]. 冶金分析, 2009, 29(8): 11-15.
NIE Lingqing. Determination of trace cerium in steel by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(8): 11-15.
- [8] 陈黎明. 膜去溶进样高分辨电感耦合等离子体质谱法测定半导体级氢氟酸中杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(2): 61-64.
CHEN Liming. Determination of impurity elements in semiconductor-grade hydrofluoric acid by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with membrane desolvation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(2): 61-64.
- [9] PAUL M C, TOIA R F, VON NAGY-FELSOBOKI E I. A novel method for the determination of mercury and selenium in shark tissue using high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58: 1687-1697.
- [10] FERGUSON J W, HOUK R S. High resolution studies of the origins of polyatomic ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry, Part I. Identification methods and effects of neutral gas density assumptions, extraction voltage, and cone material[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2006, 61: 905-915.
- [11] 生态环境部. 关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知附件[OE]. (2017-12-07) [2019-12-13]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>.
Ministry of Ecology and Environment. Attachment of notice on technical regulation of quality assurance and quality control for soil investigation in nationwide key industry enterprises[OE]. (2017-12-07) [2019-12-13]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>.