第 11 卷第 5 期
2021 年 10 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 11, No. 5
81～85

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.014

磷酸加王水复溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤样品中的 20 种金属元素

杨玮玮
(江西省地质调查研究院,南昌 330030)

摘　要　先用磷酸溶解样品,后加入王水复溶,可同时测定锂、铍、钪、钒、铬、钴、镍、铜、锌、锗、钼、镉、钡、镧、铈、钨、铊、铅、钍和铀元素。研究了消解体系、ICP-MS 的最佳测量模式和最佳工作状态,并以铑为内标校正仪器的漂移。通过选择高、中、低几个国家一级水系沉积物和土壤标准物质随同样品一起溶解建立标准曲线,消除消解、分取和定容时带来的不确定误差和基体干扰,选择 8 个土壤标准物质为实验样本。最终结果表明,方法准确度($\Delta\lg c$)小于 0.1,精密度(RSD)小于 8%,方法满足测定要求,适用于地质普通样品的多金属检测。

关键词　ICP-MS;KED 模式;锂;铍;钪;磷酸;复溶

中图分类号:O657.63;TH843　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2021)05-0081-05

Determination of 20 Metal Elements in Soil Sample by ICP-MS with Phosphoric Acid and Aqua Regia

YANG Weiwei
(*Geological Survey of Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330030, China*)

Abstract　The determination of Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Mo, Cd, Ba, La, Ce, W, Tl, Pb, Th, U in soil samples dissolved with phosphoric acid and aqua regia was studied. The acid system, the best mode and working condition of the ICP-MS was studied. Rh was used as internal standard to correct the drift of the instrument. By selecting several certified standard materials of stream sediments and soils to dissolve together with the samples, the standard curve was established, which could eliminate the uncertainty error and matrix interference caused by the digestion, fractionation and constant. Eight kinds of soil reference materials were selected as experimental samples. The results showed that the accuracy of the method($\Delta\lg c$) was less than 0.1, the relatives standard deviation(RSD) was less than 8%, and this method was feasible.

Keywords　ICP-MS; KED mode; Li; Be; Sc; phosphoric acid; repeated dissolution

前言

近年来,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法已从最初在地质科学研究中的应用迅速发展到环境[1]、冶金[2]、石油、生物学、医学、半导体和核材料分析领域,并已成为公认的功能强大的元素分析技术[3]。其

收稿日期:2021-02-08　　**修回日期**:2021-06-10

作者简介:杨玮玮,女,工程师,主要从事地质样品的分析测试研究。E-mail:282145606@qq.com

引用格式:杨玮玮.磷酸加王水复溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤样品中的 20 种金属元素[J].中国无机分析化学,2021,11(5):81-85.
YANG Weiwei. Determination of 20 Metal Elements in Soil Sample by ICP-MS with Phosphoric Acid and Aqua Regia[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):81-85.

中,动能歧视(Kinetic Energy Discrimination,KED模式)碰撞技术作为四极杆ICP-MS消除多原子离子即氧化物干扰作用较大[4],在实际分析中应用较好。ICP-MS测定的样品中,前处理方法一般有碱溶法、酸溶法、微波消解法、高压密闭消解罐消解法、石墨分析仪消解法等[5-6]。通常根据目标元素的化学性质,选择适当的前处理方法对样品进行处理。本文先使用氢氟酸-硝酸-高氯酸-磷酸四酸溶解样品,分取部分测定锗,后用王水复溶溶液,再测定锂、铍、钪、钒、铬、钴、镍、铜、锌、钼、镉、钡、镧、铈、钨、铊、铅、钍和铀元素,避免了锗元素在盐酸体系挥发的损失,高含量钨和钼在王水体系的析出,以及在磷酸体系中不完全溶解的其他元素的再溶解。该方法可同时测定地质样品中的多种金属元素。方法简单快捷,检出限、准确度、精密度均符合规范要求,由于是电热板常规酸溶矿,因此可以大批量的消解样品,适用于地质普通样品的大批量分析测定工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7700X电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)。

水系沉积物、土壤国家一级标准物质GBW07309、GBW07359、GBW07311、GBW07407、GBW07406、GBW07446、GBW07425、GBW07426、GBW07427、GBW07429、GBW07447、GBW07449、GBW07451、GBW07452(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

^{103}Rh内标溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心研制):用硝酸(2%)逐级稀释配制成浓度为20 ng/mL的工作溶液。

氢氟酸、硝酸、盐酸、磷酸均为优级纯(西陇科学股份有限公司),高氯酸为分析纯(天津政成化学制品有限公司)。

混酸:300 mL氢氟酸、300 mL硝酸、200 mL高氯酸、25 mL磷酸于塑料烧杯中,混匀;

王水:300 mL盐酸、100 mL硝酸于塑料烧杯中,混匀;

高纯水:电阻率18 MΩ·cm(艾柯超纯水仪器)。

1.2 仪器工作条件

主要工作参数为:入射功率1 550 W,载气流量0.75 L/min,蠕动泵泵速0.2 r/s,补偿气流速0.3 L/min,八极杆偏转电压-18.0 V,氦气流量2.5 L/min,采样深度8 mm,分辨率125,氦气碰撞模式,测量方式为跳峰。

1.3 实验方法

准确称量0.10 g(精确至0.000 1 g)样品于50 mL聚四氟乙烯坩埚,滋润少量的去离子水,加入5 mL混酸,放置于电热板上,在100 ℃溶解1 h,然后加热到200 ℃溶解2 h,再加热到260 ℃,蒸干至无氢氟酸白烟冒出,取下,准确加入5 mL硝酸溶液(50%)提取样品至全溶解,并添加10 mL的高纯度水混合均匀,用移液枪准确将1 mL本溶液移至15 mL塑料比色管中,用HNO_3(2%)准确稀释至10 mL,摇匀后在仪器上测定。将移取1 mL溶液后所剩溶液置于电热板上,150 ℃蒸干,再加入5 mL王水,于130 ℃复溶至干,取下,加入5 mL王水溶解样品,并定容于100 mL容量瓶中,摇匀,在仪器上测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作方式的选择

选择国家一级标准物质GBW07359、GBW07407、GBW07311、GBW07446按实验方法溶解样品后,分别采用ICP-MS的标准模式(STD)和碰撞模式(KED)测定。结果对比如表1所示。

由表1可以看出,Li、Be、Sc、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Mo、Cd、Ba、La、Ce、W、Tl、Pb、Th、U元素在STD与KED测定模式下,测定值都与标准值接近,两者相差不大。由于溶矿和提取中都用到了盐酸,而^{51}V、^{52}Cr受$^{35}Cl^{16}O^+$、$^{35}Cl^{16}O^1H^+$多原子离子干扰,两种元素在STD模式下背景空白加大,导致低含量V、Cr测定值不准确,但在KED模式下,多原子离子及氧化物的碰撞截面大于单原子离子,在与He原子发生碰撞后,无法越过六极杆、四极杆的能量门槛进入质量分析器,因而被分离,有效地剔除了$^{35}Cl^{16}O^+$,$^{35}Cl^{16}O^1H^+$的干扰,测定背景空白明显降低,测定结果准确,因此实验选择KED模式测定。

2.2 KED模式中氦气流量的选择

选取国家一级标准物质GBW07309按实验方法溶解后,按不同的氦气流量分别在仪器上测定10次,取10次测定相对标准偏差(*RSD*)的平均值作图,结果见图1。

表 1　标准物质在两种模式下测定的结果比较

Table 1　Comparison of the results of reference materials in two modes　　/($\mu g \cdot g^{-1}$)

元素	GBW07359			GBW07407			GBW07311			GBW07446		
	标准值	测定值(KED)	测定值(STD)	标准值	测定值(KED)	测定值(STD)	标准值	测定值(KED)	测定值(STD)	标准值	测定值(KED)	测定值(STD)
Li	40	40.14	41.1	19.5	20.91	20.66	71	73.1	70.20	14.2	14.7	14.2
Be	3.6	3.73	3.68	2.8	2.75	2.88	26	26.6	26.10	1.3	1.33	1.4
Sc	4.9	5.21	5.11	28	28.75	29.03	7.4	7.64	7.59	5.1	5.54	5.34
V	31	31.03	52.2	245	247.1	256	47	46.8	66.96	40	40.8	58.6
Cr	21	22.80	27.51	410	413.2	415	40	41.2	42.19	25	25.5	30.7
Co	4.4	4.49	4.53	97	97.19	100.1	8.5	8.45	8.39	5	5.24	5.10
Ni	7	7.20	6.90	276	277.1	280.6	14.3	14.7	14.24	9.6	9.81	9.43
Cu	7.2	6.99	7.11	97	98.4	99	79	80.1	84.32	12.6	13.01	12.87
Zn	27	27.47	28.1	142	149.1	145	373	374.1	372.1	29	30.2	33.1
Ge	1.64	1.63	1.58	1.6	1.79	1.84	1.81	1.90	1.86	1.11	1.00	1.11
Mo	0.33	0.33	0.35	2.9	3.07	3.12	5.9	5.92	5.74	0.51	0.55	0.59
Cd	0.093	0.098	0.091	0.08	0.088	0.091	2.3	2.34	2.29	0.058	0.063	0.067
Ba	600	606.9	603.1	180	181.3	189.1	260	253	244.2	606	621	624
La	13.9	14.53	14.36	46	47.93	46.6	30	30.6	28.66	14	14.1	14.5
Ce	24	25.12	24.48	98	98.72	99.9	58	58.8	57.86	25	26.1	26.6
W	0.66	0.69	0.71	1.2	1.25	1.29	126	128	129.9	0.7	0.78	0.82
Tl	0.83	0.82	0.88	0.21	0.20	0.22	2.9	2.93	3.00	0.51	0.53	0.56
Pb	31	30.78	31.6	14	14.32	15.3	636	640	642.6	17.4	17.5	18.0
Th	4.1	4.26	4.31	9.1	9.54	9.34	23.3	24.1	24.86	4.3	4.56	4.44
U	1.9	1.99	1.92	2.2	2.16	2.31	9.1	9.45	9.66	1.2	1.2	1.32

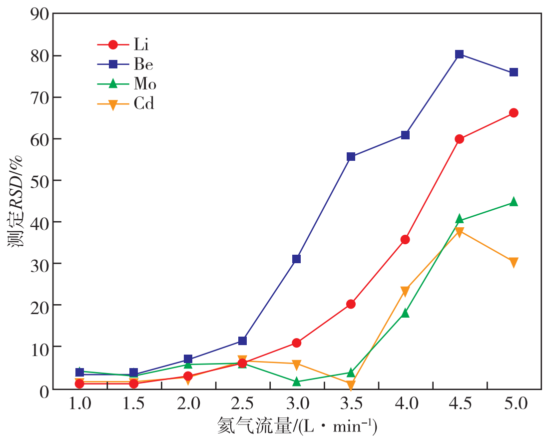

图 1　氦气流量和样品测定 *RSD* 的关系图

Figure 1　Relationship between the flow rate of He and *RSD* of the sample detection

由图 1 可见当氦气流量在 2.5 L/min 以上时,轻质量数元素 Li、Be 和含量低于 2 μg/g Mo、Cd 元素的测定 *RSD* 变大,测定值不稳定,准确度也相应下降;为了测定结果有好的重现性并结合仪器调谐达到最佳灵敏度和低氧化物、双电荷干扰,实验选择氦气流量为 2.5 L/min。

2.3　测定同位素及内标的选择

ICP-MS 的分析过程中,待测元素需选择其在自然界丰度较高、不受干扰或受干扰小,灵敏度高的同位素作为分析对象,实验选择测定元素的质量数如表 2 所示。

表 2　待测元素同位素

Table 2　Isotope of each element

元素	质量数	元素	质量数
Li	7	Mo	95
Be	9	Cd	114
Sc	45	Ba	137
V	51	La	139
Cr	52	Ce	140
Co	59	W	182
Ni	60	Tl	205
Cu	63	Pb	208
Zn	66	Th	232
Ge	74	U	238

样品用酸溶解后,多金属元素以可溶性盐溶解于溶液中,溶液经雾化器雾化通过质谱仪的取样锥和截取锥。这样导致测定样品数量慢慢上升时,盐分在锥孔逐步堆积,仪器信号会逐步漂移。而内标的使用可以监测和校正仪器信号的短期和长期漂移。内标元素的选择原则是在待检试样中含量极少且对目标元素的干扰尽可能的少,尽可能与待测元素的质量数和电离电位相近。一般内标元素选择

有 ^{115}In、^{103}Rh、^{187}Re，但是由于 In 在样品中的含量有时较高，且 ^{115}In 易受 ^{115}Cd 干扰较大，^{103}Rh 和 ^{187}Re 在地球化学样品中的含量极低，可作为内标目标元素。实验选择 ^{103}Rh 元素作为内标。在校准和分析过程中，通过三通和多道蠕动泵将 20 ng/mL 的 ^{103}Rh 内标溶液和待测溶液进行在线混合后引入雾化系统，以内标的信号波动来对仪器漂移和试样溶液的基体效应影响进行实时校正，消除了基体效应的干扰。

2.4 元素的干扰及其消除

KED 模式虽然能大幅度降低多原子离子及氧化物的干扰，但无法消除同量异位数和双电荷离子的干扰。经实验，测定 Cd 时 Zr 和 Sn 是主要干扰元素，选择测定的 ^{114}Cd 同位素受 ^{114}Sn 的同量异位素干扰。李晓敬等通过实验研究得出 Sn 对 Cd 的离线干扰系数 r 为 0.025 2，扣除求出校正值[7]。

2.5 样品前处理酸的选择

样品前处理的酸溶体系有 HF-$HClO_4$-HCl-HNO_3、HF-$HClO_4$-H_2SO_4-HCl-HNO_3、HF-$HClO_4$-H_3PO_4-HNO_3 等多种，其中氢氟酸溶解挥发样品中的硅，高氯酸分解样品中的有机质和碳，其它酸氧化还原，使目标元素以离子状溶解于溶液中。但由于盐酸中的 Cl^- 易与 Ge 元素反应生成易挥发的 $GeCl_4$，而 $PO_4{}^{3-}$ 或 F^- 能与 Ge^{4+} 结合生成 $GePO^{4+}$ 或 $GeF_6{}^{2-}$ 络合物离子，可以减少消解过程中锗的挥发损失。H_2SO_4 与样品中的 Ba 和高含量的 Pb 会形成 $BaSO_4$ 和 $PbSO_4$ 沉淀，W 和 Mo 元素含量若高，会在王水体系中形成钨酸和钼酸析出，因此本实验采用 HF-$HClO_4$-HNO_3-H_3PO_4 体系消解样品，实验表明，磷酸的加入，Ge、高含量 Mo 和高含量 W 元素的溶样效果更好，但磷酸溶样部分元素消解不完全，因此 HF-$HClO_4$-H_3PO_4-HNO_3 溶矿测定 Ge 后，再加入王水复溶样品测定 Li、Be、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、W、Mo、Ba、La、Ce、Tl、Pb、Th、U 元素。

2.6 标准曲线和检出限

由于消解过程两次，并有中间分取部分溶液稀释测定，导致称样量和定容体积不好计算，容易引入不确定误差，故选定含量高中低六个国家一级标准物质 GBW07309、GBW07359、GBW07311、GBW07407、GBW07406、GBW07446 与样品一起溶解制作标准曲线，一方面可以基本保持基体一致，另一方面可以消除由于消解和分取而引入的不确定误差，使样品和曲线保持一致的系统。由此得出曲线相关系数均为 0.999 以上。并对照实验方法制得的空白溶液连续测定 12 次，以测得值标准偏差的 3 倍计算出检出限，见表 3。

表 3 各元素检出限

Table 3 Detection limit of each element

元素	检出限/(μg·g⁻¹)	元素	检出限/(μg·g⁻¹)
Li	0.065	Mo	0.007
Be	0.012	Cd	0.005
Sc	0.067	Ba	2.76
V	0.33	La	0.021
Cr	0.32	Ce	0.021
Co	0.032	W	0.051
Ni	0.067	Tl	0.008
Cu	0.672	Pb	0.146
Zn	1.324	Th	0.13
Ge	0.224	U	0.016

2.7 方法的准确度与精密度实验

为了验证方法的准确度和精密度，按照方法对国家一级土壤标准物质(GBW07447、GBW07449、GBW07451、GBW07452)进行 12 次平行测定，结果如表 4 所示。

由表 4 数据看出，方法分析标准样品的测定值与认定值基本一致，二者的对数误差绝对值($\Delta \lg c$)均小于 0.1，相对标准偏差(RSD)小于 10%，符合规范要求。

3 结论

改进了酸溶体系消解样品，用 ICP-MS 的 KED 模式测定地质样品中的 Li、Be、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Mo、Cd、Ba、La、Ce、W、Tl、Pb、Th、U 20 种元素。采用氢氟酸-硝酸-磷酸混合酸先溶解出样品中的 Ge 元素，既避免了 Ge 在盐酸体系中的易挥发损失，磷酸的加入也避免了高含量 Mo、W 易在王水体系中析出的缺点，再加入王水复溶测定样品中的其他金属元素，以国家一级标准物质按实验方法溶解制作标准曲线，消除了两次溶矿带来的不确定误差和基体干扰，确保了测定结果准确。实验表明，该方法精密度和准确度均符合要求，适用于地质样品中的大批量多种金属元素的分析测定。

表 4　方法的准确度与精密度

Table 4　Accuracy and precision of this method

元素	GBW07447			GBW07449			GBW07451			GBW07452		
	标准值	测定平均值	*RSD*%	标准值	测定平均值	*RSD*%	标准值	测定平均值	*RSD*%	标准值	测定平均值	*RSD*%
Li	32	31.48	2.9	27	28.5	2.0	36	35.3	2.0	50	52.2	2.0
Be	1.7	1.75	6.4	1.3	1.41	2.8	2.1	2.23	1.3	2.3	2.35	1.0
Sc	9.7	10.30	2.0	12	11.7	3.0	10.4	11.21	1.9	13.8	12.99	2.1
V	66	65.13	6.2	82	80.8	2.7	69	70.2	1.7	104	105.2	2.1
Cr	55	53.65	6.2	43	45.6	2.5	57	55.7	2.0	82	83.3	2.3
Co	10.2	10.16	8.3	11.3	10.86	2.6	11.6	10.78	2.4	16	16.78	1.3
Ni	25	23.82	4.7	20	21.5	2.4	26	24.89	3.6	38	38.8	2.2
Cu	19.5	18.56	2.7	28	27.23	1.5	18.3	18.55	2.2	32	32.7	2.3
Zn	63	65.70	2.8	61	63.3	2.3	59	60.6	2.0	97	98.8	2.2
Ge	1.21	1.34	3.0	0.99	1.03	4.0	1.28	1.35	1.8	1.40	1.35	1.8
Mo	0.61	0.69	3.7	3.2	3.31	2.3	0.63	0.64	2.0	0.65	0.63	1.9
Cd	0.15	0.13	1.6	0.108	0.113	2.6	0.065	0.068	2.3	0.15	0.157	2.3
Ba	459	441.47	3.5	356	366	2.3	749	734	2.7	441	450	1.7
La	30	31.00	3.1	19.4	20.7	2.3	44	44.7	1.7	42	43.5	1.3
Ce	57	56.61	3.8	37	38.2	2.6	81	80.3	2.3	78	80.5	2.0
W	1.6	1.59	2.8	0.90	0.98	2.2	1.5	1.60	2.4	2.1	2.24	2.7
Tl	0.55	0.52	5.5	0.37	0.40	3.6	0.61	0.68	2.5	0.71	0.78	2.3
Pb	20	21.74	6.5	13.4	12.6	2.5	26	25.1	1.8	28	26.6	2.8
Th	9.9	10.16	3.7	6.2	5.98	2.4	11.7	12.3	1.9	13.5	14.2	2.2
U	2.3	2.14	3.6	5.4	5.66	2.3	1.9	2.03	2.1	2.6	2.68	2.6

参考文献

[1] 王倩，直俊强，石奥，等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定土壤中 11 种金属元素[J]. 中国无机分析化学，2021，11(1)：7-11.
WANG Qian, ZHI Junqiang, SHI Ao, et al. Simultaneous determination of eleven kinds of metal elements in soil by microwave digestion and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 7-11.

[2] 张坤鹏，刘宏，徐进勇. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高铁基体样品中微量元素[J]. 中国无机分析化学，2018，8(1)：37-40.
ZHANG Kunpeng, LIU Hong, XU Jinyong. Determination of trace elements in high iron matrix samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(1): 37-40.

[3] 加丽森. 依曼哈孜，朱丽琴. ICP-MS 测定农产品样品中 6 种痕量元素[J]. 中国无机分析化学，2021，11(2)：4-8.
JIALISEN Yimanhazi, ZHU Liqin. Determination of six trace elements in plant samples by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 4-8.

[4] 徐进力. KED 模式-ICP-MS 测定地球化学样品中磷钛钒铬锰[J]. 中国无机分析化学，2018，8(5)：28-33.
XU Jinli. KED mode-determination of P, Ti, V, Cr, Mn in geological samples by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 28-33.

[5] 王红，杨浩，贾贵敏，等. 微波消解/ICP-MS 法检测蒙脱石散中五种金属元素残留的方法学研究[J]. 中国无机分析化学，2020，10(6)：8-13.
WANG Hong, YANG Hao, JIA Guimin, et al. An analysis method of five metals elements in montmorillonite powder by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 8-13.

[6] 黄杏娇，张学友，曹小勇，等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中铝、砷、铋、铬、铁、铅、锑、硒、碲、铱痕量元素[J]. 中国无机分析化学，2021，11(1)：76-80
HUANG Xingjiao, ZHANG Xueyou, CAO Xiaoyong, et al. Determination of trace elements in high purity gold by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 76-80.

[7] 梁云生，刘维理. 锗在冶金分析中几个问题的探讨[J]. 冶金分析，2005，25(2)：88-90.
LIANG Yunsheng, LIU Weili. Discussion on several problems of germanium in metallurgical analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2005, 25(2): 88-90.