

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.002

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定土壤中 6 种重金属元素的不同前处理方法比较

姚苏芝¹ 陈春霏¹ 卢秋¹ 梁晓曦¹ 洪欣^{1*} 尹娟²

(1. 广西壮族自治区生态环境监测中心, 南宁 530028;
2. 广西财经学院 管理科学与工程学院, 南宁 530003)

摘要 样品前处理是测定土壤中重金属元素的关键步骤, 为保障测定结果能如实反应土壤环境状况, 比较不同的前处理方法对土壤中 6 种重金属元素的同时提取能力。基于电感耦合等离子体质谱技术, 采用微波和石墨消解装置, 探索消解过程中酸种类、加酸方式、消解装置、赶酸温度等因素对测定土壤标准品和实际样品结果的影响。结果表明, 样品通过依次加入盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸, 并在 160 °C 赶酸的石墨消解方式进行前处理能快速、准确地测定土壤中的 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni 等 6 种元素, 其前处理时长约 8.5 h, 并且消解成本比微波消解更低。在优化条件下, 土壤标准样品中 6 种重金属元素检测结果的绝对回收率为 91.5%~108%, 相对标准偏差为 0.80%~5.4%, 方法检出限为 0.02~2 mg/kg。表明方法的灵敏度高、准确度与精密度好, 适用于批量土壤样品的分析。

关键词 样品前处理; 电感耦合等离子体质谱法; 土壤; 重金属元素

中图分类号: O657.63 TH843 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2024)04-0386-07

Comparison of Different Pretreatment Methods on Determination of Six Heavy Metallic Elements in Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YAO Suzhi¹, CHEN Chunfei¹, LU Qiu¹, LIANG Xiaoxi¹, HONG Xin^{1*}, YIN Juan²

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Ecological and Environmental Monitoring Centre, Nanning, Guangxi 530028, China;
2. Department of Management Science and Engineering, Guangxi University of Finance and Economics, Nanning, Guangxi 530003, China)

Abstract Sample pretreatment is a key step in the determination of metallic elements in soil. In order to ensure that the determination results can accurately reflect the soil environment conditions, the simultaneous extraction ability of six metal elements in soil by different pretreatment methods were compared. Based on inductively coupled plasma mass spectrometry technology, microwave digestion device and graphite digestion device were used for sample pretreatment to explore the effects of acid type, the

收稿日期: 2023-06-05 修回日期: 2024-01-07

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(2021GXNSFAA075028)

作者简介: 姚苏芝, 女, 工程师, 主要从事环境监测研究。E-mail: 768646391@qq.com

* 通信作者: 洪欣, 女, 高级工程师, 主要从事环境监测研究。E-mail: 21699280@qq.com

引用格式: 姚苏芝, 陈春霏, 卢秋, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中 6 种重金属元素的不同前处理方法比较[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 386-392.

YAO Suzhi, CHEN Chunfei, LU Qiu, et al. Comparison of Different Pretreatment Methods on Determination of Six Heavy Metallic Elements in Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 386-392.

mode of adding acid, digestion device, acid evaporation temperature on the determination of soil standard and actual sample results. The results showed that by adding hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid in sequence for digestion, controlling acid evaporation temperature 160 °C, the six elements of copper, lead, zinc, cadmium, chromium and nickel in soil could be determined more quickly and accurately with graphite digestion. The pretreatment time was about 8.5 h, and the cost is lower than that of microwave digestion. Under the optimal conditions, the recovery of six metallic elements in soil standard samples was 91.5%—108%, the relative standard deviation was 0.80%—5.4%, and the detection limit was 0.02—2 mg/kg. The method has the advantages of high sensitivity, good accuracy and precision, and is suitable to analyze large quantities of samples.

Keywords pretreatment method; inductively coupled plasma mass spectrometry; soil; heavy metallic elements

随着社会经济的发展,人口的增多和工业活动的频繁,土壤的重金属污染日益严重,土壤中重金属防治成为了焦点^[1]。厘清土壤环境质量以及潜在的环境风险,探索建立准确测量土壤中金属元素含量的分析方法是打好净土保卫战的重要技术支撑。

土壤中金属元素的多通道分析方法有X射线荧光光谱法^[2]、电感耦合等离子体质谱法^[3]、电感耦合等离子体发射光谱法^[4]等。电感耦合等离子体质谱法具有灵敏度高,且抗干扰能力强等优点,在近年来被广泛使用^[5],然而截至目前为止,尚未颁布关于电感耦合等离子体质谱法测定土壤中重金属元素含量的环境监测方法标准。

受成土过程的差异和重金属元素本身特性不同等因素的影响,不同土壤的基质类型存在着较大差异^[6]。样品前处理成为电感耦合等离子体质谱法准确测定土壤中重金属元素的关键步骤。目前,常见的土壤前处理方法有微波消解法^[3]、电热板消解法^[7]、石墨消解法^[8]等。上述前处理方法各具特点,例如微波消解法具有加热速度快、消解能力强、溶剂用量少等优点^[3];石墨消解仪可进行立体环绕式加热,比传统电热板消解的精密度和准确度更高^[9]。微波消解法和石墨消解法凭借其各自优势成为土壤消解的主要方法并已颁布了相关的环境行业标准方法,如《土壤和沉积物 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017)^[10]、《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)^[11]等。然而现有的方法标准对消解过程中的细节未进行明确的描述,如HJ 832—2017标准中的消解过程未明确赶酸温度以及高氯酸的添加需主观判断等,从而造成不同的研究人员消解土壤样品的效果差别大。

文中选取了农用地土壤污染风险筛选值中的Cd、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni等6个基本项目作为待测元素,采用微波消解和石墨消解两种消解方式,针对标

准中未明确的细节及可考虑改进的步骤进行探究。探索前处理过程中酸的种类、加酸方式、赶酸温度、消解装置对电感耦合等离子体质谱法测定样品结果的影响,以期为电感耦合等离子体质谱法测定土壤中重金属元素的相关标准修订提供方法学参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯,27种元素标准溶液(100 mg/L,百灵威 AC-QCS27-ASL-1),超纯水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦,7700E)、电子分析天平(梅特勒-托利多,ML204/02)、微波消解仪(美国培安, Mars7)、石墨消解仪(THOMAS CAIN, DEENA II)。

1.2 样品前处理

准确称取风干、过0.15 mm孔径筛的样品0.1 g(精确至0.000 1 g)置于消解罐中,用少量超纯水润湿样品,然后分别用微波消解及石墨消解两种加热方式进行5组前处理实验,微波消解方法步骤主要参考《土壤和沉积物 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017),微波消解法的升温程序为:样品在7 min内升温到120 °C,保持3 min,然后5 min内升温至160 °C并保持3 min,最后升温至190 °C保持25 min。消解后冷却至室温并打开消解罐盖子,将消解罐放置在赶酸仪上敞口赶酸。石墨消解步骤主要参考《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)。5组前处理实验的具体消解过程见表1。

微波消解及石墨消解样品均赶酸至内容物近干,用1%硝酸溶解内容物,并转移至50 mL容量瓶,用1%硝酸定容至刻度线,使用0.45 μm 滤膜过滤后进行测定。

表 1 不同的酸消解体系程序
Table 1 Different acid digestion system procedure

Digestion method	Heating method	Types of acids	Digestion process
A	Microwave	6 mL HNO ₃ + 3 mL HCl + 2 mL HF + 1 mL HClO ₄	After the addition of HNO ₃ , HCl and HF, the sample was digested in a microwave digestion unit. After digestion, HClO ₄ was added, and the mixture was then heated at 180 °C for removing acid.
B	Microwave	6 mL HNO ₃ + 3 mL HCl + 2 mL HF + 1 mL HClO ₄	After the addition of HNO ₃ , HCl and HF, the sample was digested in a microwave digestion unit. After digestion, HClO ₄ was added, and the mixture was then heated at 160 °C for removing acid.
C	Microwave	6 mL HNO ₃ + 3 mL HCl + 2 mL HF	After the addition of HNO ₃ , HCl and HF, the sample was digested in a microwave digestion unit. After digestion, the mixture was then heated at 150 °C for removing acid.
D	Graphite	5 mL HCl + 9 mL HNO ₃ + 5 mL HF + 1 mL HClO ₄	After the addition of 5 mL of HCl, the sample was heated at 100 °C for 45 min. Then, 9 mL of HNO ₃ was added, the sample was heated for 30 min. And then, 5 mL of HF was added, the sample was heated for 30 min. The mixture was cooled slightly, and 1 mL HClO ₄ was added. The sample was digested at 120 °C for 3 hours in a close graphite digestion device. After digestion, the mixture was heated at 160 °C for removing acid.
E	Graphite	5 mL HCl + 9 mL HNO ₃ + 5 mL HF + 1 mL HClO ₄	After the addition of 5 mL HCl, 9 mL HNO ₃ , 5 mL HF, and 1 mL HClO ₄ , the sample was digested at 120 °C for 4 hours in a close graphite digestion device. After digestion, the mixture was heated at 160 °C for removing acid.

1.3 样品的测定

采用 ICP-MS 定量分析样品, 比较样品结果的准确率。仪器测定的主要参数见表 2。

表 2 仪器工作参数

Table 2 Instrument operating parameters

Parameter	Type/Value
Spray chamber	Scott-type double-pass water cooled
Torch	Quartz
Nebuliser gas flow/(L · min ⁻¹)	1
Plasma gas flow/(L · min ⁻¹)	15
Auxiliary gas flow/(L · min ⁻¹)	1
Scan mode	Peak hopping
RF power/W	1 550
Sample depth/mm	8
Replicates	3

2 结果与讨论

2.1 不同消解方式的工作效率比较

土壤前处理过程是整个分析过程中最耗时的阶段, 选取高效的前处理方式是提高土壤分析效率的重要途径。酸种类、前处理装置、赶酸温度是影响土壤前处理工作效率的主要因素。

从前处理通量来看, 微波消解每批次可同时消解 40 个样品。石墨消解每批次可同时消解 60 个样品, 可见石墨消解在进行大批量样品分析时具有优势。

微波消解及石墨消解处理样品所需时长见图 1。由图 1 可知, 5 种消解方式所需总时间为 C < E < D < A < B, 消解方式 C 的赶酸温度最低, 但其前处理时长最短, 主要原因在于消解方式 C 未使用高氯酸。高氯酸沸点温度为 203 °C, 高于赶酸温度, 因此在加入高氯酸后较难赶酸完全, 导致前处理时长增加。消解方式 A、B、D 和 E 所使用的酸种类相同, 结果表明, 在前处理酸种类相同条件下, 样品采用微波消解方式比石墨消解的酸反应时间短, 但前者的样品赶酸所需时间较长。微波消解技术是利用微波的穿透性和激活反应能力加热密闭容器内的试剂和样品, 可使制样容器内压力增加, 反应温度提高, 缩短反应时间, 提高反应速率^[12]。然而微波消解罐比石墨消解罐更细长, 在赶酸时微波消解罐内的酸容易在顶部形成回流, 造成赶酸速度慢。

综合样品的酸反应过程、赶酸以及每批次可消解的最大样品数等方面因素, 石墨消解比微波消解的前处理时间更短, 每批次样品消解通量更大, 能有效提高样品分析效率。

2.2 不同消解方式对样品结果的影响

重金属元素之间的特征差别大, 因而不同的前处理过程对元素之间的影响不同。采用拟定的 5 种不同的前处理方式对 2 个土壤标准样品和 5 个实际样品进行前处理, 并用 ICP-MS 测定消解液, 样品结

果见表 3。结果显示,5 种不同的消解方法测定 Ni、Cu、Zn、Cd 的含量无显著差异,消解方式 C 测定样品中的 Pb 含量低于其他方法,主要原因在于消解时未使用高氯酸。高氯酸可消解大部分强酸处理后剩余的有机质,缺少高氯酸不能确保样品完全消解^[13]。Pb 在采用四酸(硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸)消解时可获得更好的准确度。消解方式 A 测定样品中的 Cr 含量低于其他方法。样品在加入高氯酸进行消解时,赶酸温度越高,样品中的 Cr 损失越严重。主要原因在于样品中的 Cr 在使用 HClO₄ 并且又存在氯化物的条件下,会形成高温下易挥发的二氯二氧铬(或氯化铬酰 CrO₂Cl₂)而损失^[3]。

除此之外,表 3 结果显示,消解方式 D 测得的样品准确度比消解方式 E 高,消解方式 D 采用依次加酸的形式避免了不同酸之间的影响,如硝酸在高氯酸中得到质子而显示碱性,会降低硝酸的消解作用,

高氯酸与硝酸中的低价态氮氧化物反应,降低高氯酸的消解效果^[14]。另外所有酸同时加入,在加热过程中容易发生酸溅出的情况,从而造成样品的损失。

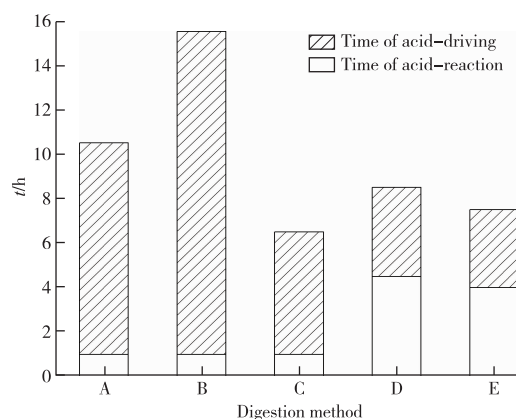


图 1 不同消解方式处理样品所需时间

Figure 1 The time required for sample pretreatment with different methods.

表 3 不同消解方式处理样品的测定结果

Table 3 The results of samples treated with different digestion systems

/(mg · kg⁻¹)

Digestion method	Elements	GSS-18	GSS-24	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
A	Cr	33.7	37.3	63.4	91.2	29.3	44.4	30.8
	Ni	24.9	23.6	9.4	86.2	17.7	16.7	24.7
	Cu	17.1	26.3	8.7	57.8	16.5	16.8	34.6
	Zn	64.9	83.0	61.0	257	56.8	72.4	77.0
	Cd	0.14	0.10	0.35	0.79	0.18	0.16	0.27
	Pb	19.5	39.9	14.4	73.8	21.6	30.6	28.7
B	Cr	46.4	48.7	73.2	93.5	33.9	51.1	38.8
	Ni	24.4	23.3	9.8	89.6	17.4	16.2	24.6
	Cu	17.4	25.8	8.6	55.7	16.2	17.1	34.6
	Zn	65.3	82.3	63.4	230	55.2	73.0	78.8
	Cd	0.14	0.11	0.37	0.77	0.16	0.16	0.26
	Pb	18.0	38.5	14.1	73.4	21.4	30.5	27.6
C	Cr	56.3	60.3	76.5	107	45.9	65.3	49.1
	Ni	25.3	24.6	8.6	79.0	18.5	16.5	23.9
	Cu	17.8	26.8	7.3	48.9	17.2	15.7	33.0
	Zn	65.3	82.0	43.5	189	46.7	62.7	66.9
	Cd	0.15	0.11	0.34	0.71	0.85	0.16	0.28
	Pb	17.2	33.9	12.6	10.3	3.1	8.4	6.8
D	Cr	56.4	58.8	84.4	116	41.0	64.4	48.6
	Ni	25.6	24.7	10.2	86.0	17.9	17.3	26.7
	Cu	19.0	27.0	9.2	58.7	18.3	18.4	35.0
	Zn	67.9	82.9	41.6	207	40.1	67.7	74.6
	Cd	0.14	0.10	0.39	0.80	0.17	0.18	0.29
	Pb	18.3	40.8	14.7	73.9	22.6	29.5	28.2
E	Cr	44.0	47.5	75.6	92.8	34.9	54.7	38.2
	Ni	23.1	21.8	9.3	83.5	16.5	15.8	21.6
	Cu	13.7	20.0	6.3	43.8	12.3	12.2	26.7
	Zn	60.2	72.0	55.0	211	44.2	60.9	69.5
	Cd	0.12	0.08	0.34	0.74	0.17	0.26	0.26
	Pb	17.0	35.6	13.3	71.3	23.5	29.6	27.8

为从中选出最佳的消解方式,对比分析 GSS-18 和 GSS-24 的回收率结果,如图 2 所示。综合消解的工作效率和样品的准确度发现采用消解方式 D 可获得最佳的实验效果,标准样品的绝对回收率为 91.5%~108%。消解方式 D 采用了四酸消解并采用依次加酸反应的方式,赶酸温度为 160 °C。四酸中的氢氟酸促使阳离子组分从硅酸盐晶格中释放,加热时成气态 SiF₄ 溢出,得到不含硅的溶液^[15],降低样品测定时的基体干扰。强氧化性高氯酸和依次加酸反应的方式进一步保障了样品的完全消解。同时利用合适的赶酸温度避免了样品中待测元素的损失。

2.3 方法检出限

按照前处理方式 D 的实验步骤制备 9 份空白样品,并将空白样品测定浓度换算成样品中的含量,计算 9 次平行测定的标准偏差。根据公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法的检出限,其中 MDL 为检出限,mg/kg;S 为 9 次平行测定的标准偏差,mg/kg,当 $n=9$ 时, $t_{(n-1,0.99)} = 2.896$ 。各元素的检出限结果分别为 Cr 0.2 mg/kg、Ni 0.2 mg/kg、Cu 0.07 mg/kg、Zn 2 mg/kg、Cd 0.02 mg/kg、Pb 0.06 mg/kg。

2.4 方法的准确度和精密度

为检验方法的精密度和准确度,将土壤标准样品按照最优的消解方式 D 进行 6 次平行处理并上机分析,计算测定结果的相对误差和相对标准偏差。从表 4

的结果可以看出 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 的相对误差分别为 -5.2%~2.5%、2.4%~2.9%、-2.6%~-3.6%、2.3%~7.8%、-6.7%~-5.7%、-8.5%~2.0%,其测定结果与保证值的相对误差在 ±10% 以内。Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 的 RSD 分别为 0.80%~5.4%、0.90%~2.7%、0.90%~2.3%、1.2%~2.2%、3.6%~5.2%、1.2%~3.1%。结果表明该方法的准确度和精密度良好,适合实际样品分析。

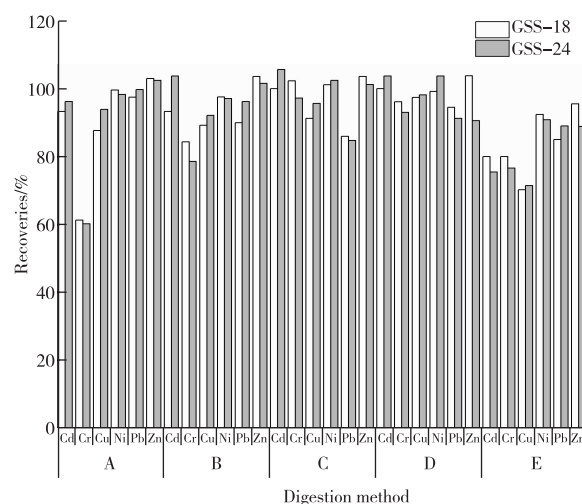


图 2 不同前处理方式消解土壤标准样品中 6 种重金属元素的回收率

Figure 2 Recoveries of the certified reference soil for six heavy metal elements by different digestion systems.

表 4 方法的准确度和精密度的测定结果

Table 4 The accuracy and precision results of the method		/(mg · kg ⁻¹)					
Sample name	Measurement time	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GSS-24	1	59.1	24.8	27.1	82.3	0.10	40.6
	2	59.4	25.1	27.4	84.8	0.10	40.9
	3	58.4	24.6	26.7	82.0	0.11	40.3
	4	58.5	24.6	26.9	83.1	0.11	40.4
	5	59.0	24.5	27.0	82.6	0.11	41.4
	6	58.3	24.6	26.8	82.8	0.10	41.4
	Average	58.8	24.7	27.0	82.9	0.10	40.8
	Standard value	62	24	28	81	0.106	40
	RE ^①	-5.2	2.9	-3.6	2.3	-5.7	2.0
RSD ^②	0.80	0.90	0.90	1.2	5.2	1.2	
GSS-18	1	52.9	24.8	19.0	65.4	0.15	18.9
	2	54.0	24.7	18.3	68.4	0.14	17.7
	3	59.0	26.1	19.3	67.3	0.14	18.6
	4	59.0	26.1	19.4	67.9	0.15	18.7
	5	54.1	25.5	18.8	69.9	0.14	17.5
	6	59.6	26.3	19.4	68.5	0.14	18.2
	Average	56.4	25.6	19.0	67.9	0.14	18.3
	Standard value	55	25	19.5	63	0.15	20
	RE ^①	2.5	2.4	-2.6	7.8	-6.7	-8.5
RSD ^②	5.4	2.7	2.3	2.2	3.6	3.1	

Note: ^① the unit is %.

3 结论

通过对比可见酸种类、加酸方式、消解装置、赶酸温度对微波消解和石墨消解测定土壤中 Ni、Cu、Zn、Cd 影响较小,而对测定 Pb、Cr 的影响较大。综合考虑实验效率和样品的准确度,采用石墨消解装置并通过依次加入盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸进行加酸反应,以及 160 °C 赶酸温度的消解方式 D,可保证样品消解完全并避免待测元素的损失,具有分析通量高、消解时间短、准确度和精密度好的特点。采用全自动的石墨消解仪还可以实现自动加酸、加热控温、冷却定容等优势,实现无需值守,有效解放人员劳动力,并避免强酸对实验人员的伤害。另外,通过电感耦合等离子体质谱仪上机分析,使样品分析具有多通道监测、回收率高,检出限低的优点。

参考文献

- [1] 余涛,蒋天宇,刘旭,等.土壤重金属污染现状及检测分析技术研究进展[J].中国地质,2021,48(2):460-476.
YU Tao, JIANG Tianyu, LIU Xu, et al. Research progress in current status of soil heavy metal pollution and analysis technology[J]. *Geology in China*, 2021, 48(2):460-476.
- [2] 钟坚海,叶华欣,李泳涛,等.压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中主、次及微量元素[J].中国无机分析化学,2022,12(6):34-39.
ZHONG Jianhai, YE Huaxin, LI Yongtao, et al. Determination of major, minor and micro elements in soils and sediments by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022,12(6):34-39.
- [3] 徐雯,方琦,漆亮亮.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铬、铜、锌、镉、铅、镍的含量[J].理化检验-化学分册,2021,57(10):923-927.
XU Wen, FANG Qi, QI Liangliang. Determination of chromium, copper, zinc, cadmium, lead and nickel in soil by ICP-MS with microwave digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2021,57(10):923-927.
- [4] 吕康,李优琴,倪晓璐,等.超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中 18 种元素[J].中国无机分析化学,2023,13(2):123-128.
LYU Kang, LI Youqin, NI Xiaolu, et al. Determination of eighteen elements in soil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with super microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023,13(2):123-128.
- [5] 王媛,梁晓军,嵇心怡,等.电感耦合等离子体-质谱法同时检测土壤 8 种金属元素[J].现代预防医学,2022,49(16):3025-3028.
WANG Yuan, LIANG Xiaojun, JI Xinyi, et al. Simultaneous determination of eight metal elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2022,49(16):3025-3028.
- [6] 陈世宝,王萌,李杉杉,等.中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J].地学前缘,2019,26(6):35-41.
CHEN Shibao, WANG Meng, LI Shanshan, et al. Current status of and discussion on farmland heavy metal pollution prevention in china[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019,26(6):35-41.
- [7] 王胤铂,李义连,逯雨,等.电热板消解不同酸体系对土壤中 6 种重金属元素测定的影响研究[J].安全与环境工程,2019,26(4):56-60.
WANG Xianbo, LI Yilian, LU Yu, et al. Effects of different acid systems on determination of six heavy metal elements in soil by electrothermal plate digestion[J]. *Safety an Environmental Engineering*, 2019,26(4):56-60.
- [8] 邱东平,姚旭松,赵丽,等.石墨仪消解-ICP-MS 法测定土壤中 9 种金属的方法探讨[J].中国测试,2020,46(11):70-75.
QIU Dongping, YAO Xusong, ZHAO Li, et al. Discussion on detection method of 9 metals in soil by graphite instrument digestion-ICP-MS[J]. *China Measurement & Test*, 2020,46(11):70-75.
- [9] 吴佳伦,罗霜,李思思,等.微波消解/石墨消解-ICP-MS 测定土壤中的多种重金属[J].中国测试,2021,47(5):58-63.
WU Jialun, LUO Shuang, LI Sisi, et al. Microwave digestion/graphite digestion-ICP-MS determination of multiple heavy metals in soil[J]. *China Measurement & Test*, 2021,47(5):58-63.
- [10] 中华人民共和国生态环境部.土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法:HJ 832—2017[S].北京:中国环境出版集团,2017.
Department of Environmental Protection. Soil and sediment-digestion of total metal elements-microwave soil and sediment-digestion of total metal elements-microwave assisted acid digestion method: HJ 832—2017 [S]. Beijing:China Environment Publishing Group, 2017.
- [11] 中华人民共和国生态环境部.土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法:HJ 491—2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.

- Department of Environmental Protection. Soil and sediment—determination of copper, zinc, lead, nickel and chromium—flame atomic absorption spectrophotometry; HJ 491—2019[S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2019.
- [12] 陶甄彦, 王坤, 叶绍佐. 微波/电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 24-30.
- TAO Zhenyan, WANG Shen, YE Shaozuo. Determination of heavy metals in soil by ICP-MS combined with microwave/electric heating plate digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 24-30.
- [13] 孙秀萍, 高朝勇, 张瑜龙, 等. ICP-MS 法测定土壤中稀土元素的消解条件研究[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(7): 1403-1409.
- SUN Xiuping, GAO Chaoyong, ZHANG Yulong, et al. Study on digestion methods for determination of rare earth elements in soil by ICP-MS[J]. Chemical Research and Application, 2021, 33(7): 1403-1409.
- [14] 冯丽萍. 电热板消解 ICP 法测定土壤中 10 种重金属元素[J]. 广东化工, 2021, 44(7): 230-231.
- FENG Liping. Determination of 10 heavy metal elements in soil by electrothermal plate digestion ICP method[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 44(7): 230-231.
- [15] 徐辉, 马特奇, 李冬梅, 等. 环境土壤样品微波消解及钚的 ICP-MS 测量[J]. 原子能科学技术, 2019, 53(4): 603-609.
- XU Hui, MA Teqi, LI Dongmei, et al. Microwave-assisted digestion of environmental soil sample and measurement of plutonium by ICP-MS [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2019, 53(4): 603-609.