



# 微波消解-ICP-MS 法测定土壤及耕作物小麦中的 8 种重金属元素

徐 聪<sup>1</sup>, 赵 婷<sup>1</sup>, 池海涛<sup>1</sup>, 李琴梅<sup>1,2</sup>, 成永霞<sup>3</sup>,  
赵小学<sup>3</sup>, 刘伟丽<sup>1,2</sup>, 高 峡<sup>1,2</sup>

(1. 北京市理化分析测试中心, 北京 100094; 2. 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100094;  
3. 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室, 河南 济源 459000)

**摘 要:** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤及对应耕作物小麦中 8 种重金属元素(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb)含量的方法, 比较不同的酸消解体系对土壤消解效果的影响。通过优化仪器参数、选择<sup>103</sup>Rh 作单一内标元素校正土壤基体的干扰及仪器信号漂移, 并编辑校正方程消除质谱干扰等, 实现对土壤、小麦籽粒及小麦粉中重金属元素的准确测定。结果表明: 以 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF(5:2:2) 为消解液体系微波消解土壤时, 样品消解完全且效果最佳; 各元素均呈现良好的线性关系, 相关系数( $r^2$ ) ≥ 0.999 5; 检出限在 0.005~0.15 μg/L 之间。土壤标准物质 GBW07454(GSS-25) 和小麦标准物质 GSB10046(GSB-24) 的测定值与标准值吻合, 加标回收率在 93.4%~103.6% 范围内, 方法精密度和准确度高。实际样品结果显示, 土壤中 Cd、Pb 达到 3 级中污染水平; 对应小麦籽粒和小麦粉中重金属元素与土壤存在一定的同源性, 重金属元素更易富集于小麦籽粒中, 其中 Cd 污染最严重。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 微波消解; 土壤; 重金属; 小麦

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2019)05-0085-08

## Determination of eight kinds of heavy metal elements in cultivated soil and the wheat by microwave digestion-ICP-MS method

XU Cong<sup>1</sup>, ZHAO Ting<sup>1</sup>, CHI Haitao<sup>1</sup>, LI Qinmei<sup>1,2</sup>, CHENG Yongxia<sup>3</sup>,  
ZHAO Xiaoxue<sup>3</sup>, LIU Weili<sup>1,2</sup>, Gao Xia<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100094, China; 2. Organic Material Testing Technology and Quality Evaluation of the Key Laboratory of Beijing, Beijing 100094, China; 3. Key Laboratory for Monitoring and Remediation of Heavy Metal Polluted Soils of Henan Province, Jiyuan 459000, China)

**Abstract:** A method was established to determine eight kinds of heavy metal elements (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb) in soil and the wheat by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the effects of different acid digestion reagent systems on soil digestion were investigated. The heavy

收稿日期: 2019-01-17; 收到修改稿日期: 2019-03-03

基金项目: 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室开放基金资助项目(2017205)

作者简介: 徐 聪(1990-), 女, 山西河津市人, 硕士, 研究方向光谱质谱分析。

通信作者: 池海涛(1978-), 男, 内蒙古乌兰察布市人, 副研究员, 博士, 研究方向原子光谱分析。

metal elements in soil, the wheat grains and the wheat flour were accurately determined by optimizing instrument parameters, selecting  $^{103}\text{Rh}$  as interior standard to correct the matrix interference and instrument signal drift, and editing correction equation to eliminate mass spectrum interference. The results indicated that the samples was dissolved completely with best effects when using  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5 : 2 : 2) as digestion reagent system. Each element presented a good linear relationship with correlation coefficient ( $r^2$ )  $\geq 0.999 5$ , and the detection limit was between 0.005-0.15  $\mu\text{g/L}$ . The method has high precision and accuracy because the determination results of GBW07454 (GSS-25) and GSB10046 (GSB-24) were consistent with the standard values and the recovery ranged between 93.4%-103.6%. The practical sample results showed that Cd, Pb reached the 3 level pollution in soil and the heavy metals in the soil were homologous with the corresponding wheat grains and wheat flour, and which are more likely to be enriched in wheat grain, among which the pollution of Cd was the most serious.

**Keywords:** inductively coupled plasma mass spectrometry method; microwave digestion; soil; heavy metal; wheat

## 0 引言

工农业的迅速发展导致了严重的环境污染问题。工业生产中排放的废水、废气、废渣,生活垃圾及农药化肥中的重金属元素渗入土壤、地下水和地表水<sup>[1]</sup>。2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国耕地土壤环境质量堪忧,部分地区污染严重,其中无机重金属元素的污染问题尤其突出<sup>[2-3]</sup>。耕地土壤为作物的生长提供必须的水分和养分,其中的重金属污染伴随着吸附、浸渍等物化过程,迁移至水体甚至作物中。小麦作为我国第二大粮食作物,土壤重金属污染不仅影响作物的生产质量,同时也可通过食物链危及人类健康。因此,建立一种简单高效、高准确度与灵敏度的分析方法,测定耕地土壤及其小麦中的重金属元素含量对评价土壤污染水平具有重要意义。

土壤中无机重金属污染种类主要包括铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)、钴(Co)、钒(V)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、锑(Sb)等多种元素<sup>[4]</sup>,其传统测定方法主要采用HJ/T166-2004《土壤环境监测技术规范》中规定的原子荧光、原子吸收及电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)<sup>[5-10]</sup>。原子荧光与原子吸收法操作繁琐,不能实现多元素同时测定,ICP-AES法虽能同时检测,但灵敏度不够。相较于上述传统方法,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)特有的高灵敏度和精度、宽线性动态范围、强抗基体干扰能力以及高效率分析等优点<sup>[11]</sup>,能更好地满足基体复杂土壤样品中重金属元素含量的测定<sup>[12-16]</sup>。

重金属元素测定的关键在于前处理消解,土壤中重金属元素主要以氧化物形态存在,常规的湿法

消解、干灰化法消解效果不佳<sup>[17]</sup>;微波消解则是一项结合密闭高压和微波进行消解的前处理技术,具有高效快速、密闭污染小、试剂用量少、元素不易损失(如挥发组分Hg、As)、操作简便等优点,在样品前处理方面的应用日趋成熟<sup>[17-19]</sup>。闫学全等<sup>[14]</sup>以 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ 体系作为酸消解体系,采用全自动石墨消解仪处理土壤样品,实现了As、Hg、Se、Sb 4种元素残留量的测定。Peng等<sup>[3]</sup>采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ 作为微波消解体系,除Mn、Sr、Ba、Fe等半金属外,大部分金属元素消解效果良好;采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$ 湿法消解,消解温度为180℃时消解效果最佳,但易造成As、Pb等元素的挥发损失。

本研究采用微波消解前处理土壤,选择 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 酸体系,通过优化HF酸的比例消解土壤,该消解体系比国标<sup>[20]</sup>中规定的 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$ 的酸消解体系使用的化学试剂种类和用量更少;小麦则采用方法成熟的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系微波消解<sup>[13]</sup>,减少干扰因素的同时提高前处理效率。以单元素 $^{103}\text{Rh}$ 作内标,He碰撞反应池技术结合干扰校正方程强力消除干扰,建立了ICP-MS准确测定土壤及其耕作物小麦中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 8种重金属元素的测定方法,并对土壤及其耕作物小麦中的重金属含量进行污染相关性分析,为土壤环境及粮食作物安全监测相关研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

7700x 电感耦合等离子体质谱仪:美国Agilent公司,配有自动进样器及MassHunter软件操作系

统; Mettler Toledo XS204 电子分析天平: 瑞士梅特勒-托利多公司, 最小分度 0.1 mg; Ethos 高级微波消解仪: 意大利 Milestone 公司; VB24 Plus 电热消解仪: 北京莱伯泰科公司; Milli-Q 超纯水处理系统: 美国 Millipore 公司; PXS-215 型离子酸度计: 上海雷磁; 99.99% 高纯液氮: 北京永圣气体科技有限公司。

硝酸、盐酸、氢氟酸, 均为 Mos 级, 购于美国 Merck 公司; 高氯酸、过氧化氢为优级纯, 购自北京化学试剂厂; 铬、镉、铜、锌、砷、铅、镍混合标准溶液 (10 mg/L, Part#5183-4682), 锂、钴、铊、铈、铀调谐溶液 (10  $\mu\text{g/L}$ ), 汞单元素标准溶液 (10 mg/L), 购自美国 Agilent 公司; 铯单元素内标溶液 (1000 mg/L), 国家钢铁材料测试中心; 土壤标准样品 GBW07454 (GSS-25), 小麦标准物质 GSB10046 (GSB-24), 地球物理地球化学勘探研究所 (IGGE)。I-1、I-2、I-3 土壤、小麦籽粒及小麦粉样品均由河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室提供。实验过程中所用超纯水电阻率为 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ , 聚四氟乙烯管、容量瓶等均用  $\text{HNO}_3(1+4)$  浸泡 24 h 以上用超纯水冲洗后备用。

## 1.2 样品采集

本实验选取远离公路、工厂等污染源, 具有代表性的农田作为取样地点。将土壤样品置于阴凉处自然风干, 剔除植物根系、有机残渣及可见侵入体, 捣碎后过 100 目筛; 对应小麦样品去壳, 取其籽粒部分, 用自来水和去离子水冲洗干净, 于 40  $^{\circ}\text{C}$  烘干, 粉碎后取样; 小麦粉则由籽粒磨粉加工而成。

## 1.3 标准溶液的配制

采用重量法准确称取一定质量的混合标准溶液, 配制成质量浓度为 1.0 mg/L 的 Cr、Cu、Zn、Ni、As、Cd、Pb 标准储备液。再分别准确称取一定质量的混合元素储备液, 采用 2% 硝酸溶液逐级稀释成不同浓度范围的标准溶液。其中 As、Cd 标准系列质量浓度为: 0, 5.00, 10.0, 20.0, 50.0, 100  $\mu\text{g/L}$ , Cu、Ni 标准系列质量浓度为: 0, 10.0, 20.0, 50.0, 100, 200  $\mu\text{g/L}$ ; Cr、Zn、Pb 标准系列浓度为: 0, 20.0, 50.0, 100, 200, 500  $\mu\text{g/L}$ 。样品测定时根据实际情况采用 2% 硝酸进行稀释以降低基体效应并保证元素浓度在标曲范围内。同法配制汞元素的标准溶液, 质量浓度为 0.10, 0.50, 1.0, 2.0, 5.0  $\mu\text{g/L}$ 。

自动调谐液及内标铯溶液分别用 2% 硝酸稀释

成质量浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$  和 200  $\mu\text{g/L}$  的工作溶液; 测定时样品溶液和内标溶液由三通阀连接分别从样品管和内标管进样。

## 1.4 样品前处理

研磨好的样品在烘箱中于 105  $^{\circ}\text{C}$  烘干。土壤及其作物均采用微波消解法前处理。

土壤的消解: 准确称取 0.1 g (精确到 0.000 1 g) 土壤于聚四氟乙烯的微波消解罐中, 加入少量超纯水使样品湿润, 分别加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ 、3 mL HF、2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 混匀后盖好消解盖, 放置通风厨中过夜。第二日密封好后装入微波消解仪中, 连接好温度传感器, 按照设定的消解程序进行反应: 于 5 min 内升至 120  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min; 再升温 15 min 至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 30 min; 继续升温 20 min 至 210  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 40 min。可重复 2~3 次微波程序直至消解完全。

小麦、面粉的消解: 准确称取 1.0 g (精确到 0.0001 g) 小麦、面粉于聚四氟乙烯的微波消解罐中, 加入少量超纯水浸润, 分别加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ 、2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 混匀, 由于粮食的含氮量较高, 常温反应明显, 在通风厨中放置 3 h 后, 密封装入微波消解仪中, 按照设定的消解程序进行反应: 于 5 min 内升至 120  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 10 min; 再升温 10 min 至 160  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 30 min, 至消解完全。

消解功率设为 1500 W, 待消解完毕, 冷却至室温, 取出微波消解罐, 为防止 As、Hg 等易挥发元素的损失及 HF 酸对进样系统的腐蚀, 80  $^{\circ}\text{C}$  下在电热消解仪上赶酸至近干, 用 2% 硝酸溶液洗涤数次消解内管及盖, 将消解液转入 25 mL 容量瓶中, 加入适量金元素以消除记忆效应, 用 2% 硝酸溶液定容至刻度, 摇匀静置待测; 同时制备 2 个空白溶液。

测定土壤的酸碱性: 称取 10 g 土壤样品于 100 mL 烧杯中, 按照水土比为 2.5:1 的质量比例, 用量筒量取 25 mL 蒸馏水加入烧杯中, 搅拌 2 min 后, 静置 30 min, 用校准后的酸碱计测定。

## 1.5 ICP-MS 仪器工作参数

采样锥及截取锥经长期使用, 表面和锥孔孔径会发生变化, 因此测试前需采用 1.0  $\mu\text{g/L}$  的锂、钴、铊、铈、铀调谐液对仪器进行自动调谐, 通过调整炬管位置, 离子透镜电压, 质量轴等, 使仪器的灵敏度、分辨率、氧化物及双电荷产率等指标达到测定要求。调谐优化后的 ICP-MS 参数如表 1 所示。



表1 ICP-MS的工作参数

参数	数值	参数	数值
射频功率/W	1 550	蠕动泵转速/(r·min <sup>-1</sup> )	6.0
等离子体流量/(L·min <sup>-1</sup> )	15.0	扫描方式	跳峰
雾化气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.88	重复采集次数	3次
载气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	1.10	溶液稳定时间/s	40
雾化室温度/℃	2	积分时间/s	0.30(Cd 1.0)
碰撞气流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	4.0	氧化物/%	0.69
采样深度/mm	8.0	双电荷/%	1.02

## 2 结果与讨论

### 2.1 内标的选择及干扰校正

ICP-MS 在分析过程受到质谱干扰和非质谱干扰的影响,样品的基体效应、同质异位素、多原子离子、氧化物等都是影响 ICP-MS 结果准确性的关键因素<sup>[21-22]</sup>。土壤及小麦的高盐基体效应是 ICP-MS 分析过程中非质谱干扰的典型体现,易造成仪器信号漂移,且干扰程度与基体性质密切相关。一般采用优化仪器参数、稀释样品及在线内标校正等措施来降低乃至消除干扰。

优化后的仪器参数见 1.5 节,而内标元素的选择对于降低基体干扰、实现重金属元素的准确测定至关重要。内标的选择原则首先是样品中不含该元素,由于土壤基体成分复杂,含有多种元素,需要先采用半定量全扫描的方式确定全元素的含量分布,测试后发现土壤中含有常用的内标元素 Sc、Ge、In、Tb、Bi 等,而<sup>103</sup>Rh 元素相比含量较低,与待测元素<sup>111</sup>Cd 的占比为 0.73%。赵小学等<sup>[23]</sup>研究发现采用单一的内标<sup>103</sup>Rh 元素即可实现对土壤复杂基体样品中不同质量段、多金属元素的同时测定。因此,本方法选择<sup>103</sup>Rh 作为内标元素,并根据待测元素与内标的计数比率来补偿基体效应,其内标回收率能较好的控制在 80%~120% 之间。同时, Cr、Cd、Cu、Zn、As、Pb 混合标准溶液中高含量的 K、Ca、Na、Mg、Fe 等元素对土壤和小麦的高盐基体也有一定的基体补偿效应。

### 2.2 同位素的选择及干扰校正

ICP-MS 法的质谱干扰包括同质异位素、<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>等多原子离子及氧化物、双电荷干扰等<sup>[22]</sup>;多原子离子干扰是 ICP-MS 分析土壤和小麦样品时的主要质谱干扰来源。可利用优化仪器参数、选择 He 模式碰撞反应池技术及编

辑干扰校正方程予以解决。

将仪器自动调谐至最佳状态,优化氧化物、双电荷及多原子离子指数,结果见 1.5 节。同一元素的不同同位素受到的干扰程度与操作条件、样品基质密切相关,因此选择干扰较少、丰度较高的同位素测定,各元素的同位素质量数分别为<sup>52</sup>Cr、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>66</sup>Zn、<sup>75</sup>As、<sup>114</sup>Cd、<sup>202</sup>Hg、<sup>208</sup>Pb。在土壤和小麦样品的分析中,由于待测元素<sup>52</sup>Cr 受<sup>36</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>37</sup>Cl<sup>15</sup>N<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>、<sup>75</sup>As 受<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>111</sup>Cd 受<sup>94</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>等多原子离子的干扰,必须采用 He 模式的碰撞反应池技术来降低干扰。但对于 As、Cd、Pb 元素仅采用动能歧视不足以消除干扰,故还需选择 EPA200.8 推荐的干扰校正方程进一步校正。几种元素的校正方程如下式所示:

$$^{75}\text{As} = M^{75} - 3.127M^{77} + 2.549M^{82}$$

$$^{208}\text{Pb} = M^{206} + M^{207} + M^{208}$$

$$^{111}\text{Cd} = 0.764M^{106} - 1.073M^{108} + M^{111}$$

### 2.3 酸消解体系的确定

土壤中含有大量的硅酸盐及各种有机质,基体成分复杂,因此在其前处理过程中,选择合适的酸消解体系对于重金属的溶出及准确测定至关重要。HNO<sub>3</sub> 的强氧化性和低酸干扰效应是样品无机化的首选试剂,高温下可将土壤中的大部分有机质氧化成二氧化碳和水,而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可有效地辅助 HNO<sub>3</sub> 消解土壤中复杂的有机质和金属氧化物;HF 则可以破坏土壤基质中的难溶硅酸盐及矿物盐晶格结构, HClO<sub>4</sub> 的高氧化能力及强溶解能力能使富集于矿物晶格或腐殖质中的金属元素进一步析出。HCl 与 HNO<sub>3</sub> 构成的逆王水体系,能更好地氧化消解样品中的金属与有机质<sup>[24-25]</sup>。

本方法设计 5 种不同的酸消解体系为 A: HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF (5:2:2)、B: HNO<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5:2:2)、

C:  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  (5:2:2)、D:  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:1:2:1)、E:  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:1:2:1) 进行实验, 均按照 1.4 中微波消解程序对土壤标准物质

消解前处理, 分别做 6 个平行样, 各重金属含量结果及相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

表 2 不同酸消解体系的测定结果

测定元素	标准值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	A		B		C		D		E	
		测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/ %	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/ %	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/ %	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/ %	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/ %
Cr	66±4	67	0.95	34.3	2.0	35.8	1.98	61	0.87	60	1.2
Ni	30±1	29	1.0	15	1.6	15	1.54	28	1.1	27	2.2
Cu	23.6±1.0	23.9	1.2	12.7	3.2	13.0	2.97	21.5	2.0	22.4	1.8
Zn	66±2	65	2.0	42	1.8	47	3.47	67	1.8	63	1.3
As	12.9±0.5	12.9	1.1	5.6	3.9	5.8	3.88	12.2	2.4	11.7	3.4
Cd	0.175±0.010	0.182	3.9	0.097	4.8	0.113	5.01	0.162	3.8	0.166	4.2
Hg	0.043±0.003	0.041	4.4	0.029	5.9	0.031	5.65	0.039	4.9	0.041	5.0
Pb	22±1	21	1.2	11	1.5	12	2.03	21	1.2	22	1.3

实验过程中发现, A:  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:2:2) 的消解液清澈透明, 无任何沉淀与悬浮物, 表明土壤基质消解完全; D:  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:1:2:1) 与 E:  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:1:2:1) 消解液虽澄清, 但有少许白色沉淀; 而 B:  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$  (5:2:2) 与 C:  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  (5:2:2) 的消解液在定容后均呈悬浊状态, 有灰色沉淀悬浮, 说明其未消解完全。结合表 2 中结果可以看出, A、D、E 3 种含有 HF 酸的消解体系处理完样品后, Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 8 种元素的测定结果明显高于 B、C 两种不含 HF 酸消解体系的结果, 且均在标准值范围内, 其中采用 A:  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:2:2) 的处理结果比 D、E 两组更接近标准值, 相对标准偏差 RSD 在 0.95%~4.4% 之间; 且 D、E 两组中 Cd 元素测定结果偏低。这是因为土壤的主要成分为有机质和矿物质, 而矿物质中硅酸盐含量最高, HF 酸的加入能破坏硅酸盐晶格, 而且在高温消解过程中, 需足够量的 HF 酸才能完全破坏硅酸盐晶格结构, 使难溶金属元素完全释放出来, 因此 A 组 HF 酸的占比优于其他组。且与传统的  $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$  消解体系相比, 采用 A:  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:2:2) 酸消解体系处理土壤样品, 减少了酸的种类和数量, 同时避免了  $\text{HClO}_4$  和 HCl 中氯离子的引入导致的  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$  等多原子离子的质谱干扰及  $\text{HClO}_4$  在密闭条件下加热时的爆炸危险。因此, 综合以上结果选择 A:  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:2:2) 体

系消解土壤样品。

## 2.4 标准曲线与检出限

仪器的各项工作参数优化完成后, 建立 8 种元素的标准曲线。仪器分析过程中内标管应始终插在内标液中, 进样针依次由低浓度到高浓度对标液 (包括空白) 进行测定。以各元素的标准质量浓度为横坐标, 试液中待测元素的计数与内标铯计数的比值为纵坐标 (Ratio), 绘制标准曲线。结果表明, 这 8 种重金属元素的线性关系良好, 相关系数均在 0.999 5 以上。

对样品空白溶液平行测定 11 次, 由空白溶液的标准偏差  $\sigma$ , 标准曲线的斜率  $b$ , 根据检出限的计算公式  $\text{LOD} = 3.3 \sigma / b$ , 即可得到检出限 (见表 3)。该方法所得各元素的检出限在 0.005~0.15  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间。

## 2.5 方法的精密度与准确度

采用建立的方法分别对土壤标准物质 GBW07454(GSS-25) 和小麦标准物质 GSB10046 (GSB-24) 进行分析, 各平行制备 6 份, 以相对标准偏差 RSD(%) 来验证方法的精密度。方法的准确度则通过加标回收率考察, 在土壤样品中分别加入 40.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 标准溶液和 0.40  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 Cd、Hg 标准溶液; 小麦样品中分别加入 80.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 Cu、Zn、Hg 标准溶液、4.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 Cr、Ni、Pb 和 2.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 As、Cd 标准溶液, 进行加标实验, 结果见表 4。结果表明测定值与标准值吻合, 方法精密度 RSD 均小于 5%, 加标回收率均在

表3 各元素的检出限和线性回归方程

测定元素	线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	线性方程/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	校正系数	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Cr	20.0~500	$y=0.018\ 6x+0.001\ 9$	1.000 0	0.10	0.33
Ni	10.0~200	$y=0.011\ 6x+0.000\ 729$	1.000 0	0.02	0.07
Cu	10.0~200	$y=0.033\ 9x+0.003\ 3$	0.999 9	0.05	0.16
Zn	20.0~500	$y=0.003\ 8x+0.004\ 9$	0.999 5	0.15	0.49
As	5.00~100	$y=0.001\ 6x+0.000\ 0$	0.999 9	0.08	0.26
Cd	5.00~100	$y=0.004\ 8x+0.000\ 026\ 1$	1.000 0	0.005	0.02
Hg	0.1~5.0	$y=0.011\ 0x+0.000\ 218$	0.999 6	0.06	0.20
Pb	20.0~500	$y=0.121\ 2x+0.002\ 3$	1.000 0	0.08	0.26

表4 方法的精密度和准确度

测定元素	土壤标准物质 GBW07454(GSS-25)					小麦标准物质 GSB10046(GSB-24)				
	标准值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	本底值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	测定值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	回收率/%	标准值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	本底值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	测定值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	回收率/%
Cr	66±4	67	0.95	76.7	97.6	0.19	0.20	2.4	0.29	95.5
Ni	30±1	29	1.0	38.9	99.2	0.11	0.11	1.8	0.21	96.4
Cu	23.6±1.0	23.9	1.2	33.7	97.9	2.4±0.1	2.4	1.0	4.4	98.8
Zn	66±2	65	2.0	74.9	98.7	12.4±0.6	12.8	0.98	14.8	99.3
As	12.9±0.5	12.9	1.1	22.4	95.1	0.025	0.023	2.4	0.074	101.5
Cd	0.175±0.010	0.182	3.9	0.56	93.4	0.018±0.002	0.017	3.0	0.069	103.6
Hg	0.043±0.003	0.041	4.4	0.45	101.2	2.2	2.1	3.5	4.0	97.2
Pb	22±1	21	1.2	30.8	97.6	0.067±0.016	0.068	1.5	0.162	94.2

93.4%~103.6%之间,表明方法的精密度高,准确度高,具有较好可靠性。

## 2.6 样品测定及重金属污染评价

参照已建立的方法,分别以  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$  (5:2:2)、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  (5:2) 为酸消解体系,微波消解土壤、小麦及面粉样品,选择 $^{103}\text{Rh}$ 作在线内标校正,对采集的具有代表性的3块农田耕层土壤及对应收获期小麦籽粒、粘磨成粉后所得样品进行分析。

根据单因子污染指数法,以 GB15618-2008《土壤环境质量标准》中 II 级标准<sup>[4]</sup>评价土壤的重金属累积污染程度。公式为  $P_i=C_i/S_i$ ,其中, $P_i$ 为土壤中污染物的环境质量指数, $C_i$ 为污染物的实测质量浓度( $\text{mg}/\text{kg}$ ), $S_i$ 为重金属元素在土壤环境质量标准(GB15618-2008)II级标准中的限值,污染指数分级标准<sup>[22]</sup>见表5。由实验测得土壤平均 pH 值为 8.1,呈弱碱性,各元素在碱性条件下的限值见表6。小麦则采用农业部制定的 NY861-2004 标准<sup>[26]</sup>来评价重金属环境污染现状。

表5 土壤重金属污染等级划分标准

分级	单因子污染指数分级标准	
	污染指数	污染等级
1级	$P_i \leq 1$	清洁
2级	$1 < P_i \leq 2$	轻污染
3级	$2 < P_i \leq 3$	中污染
4级	$P_i > 3$	重污染
5级	-	-

结合表6可知,土壤、小麦籽粒及粉3种样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、As 5种重金属元素含量均在限值以内,表明均未受该5种元素的污染。土壤中 Cd、Hg、Pb 3种元素的平均超标率为 139%, 78.67%, 117%, 单因子指数  $P_i$  分别为 2.39, 1.79, 2.17, 元素含量排序为  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$ , 其中 Cd、Pb 达到 3 级中污染水平。小麦籽粒及面粉中则 Cd 均超标, 平均超标率分别为 289% 和 167%, 这可能是因为小麦对 Cd 元素的吸收能力较强, Cd 元素较容易迁移至小

表 6 土壤、小麦籽粒及粉中重金属测定结果<sup>1)</sup>

测定元素	土壤测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )			限值(pH>7.5)/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	小麦籽粒测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )			小麦粉测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )			限值/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
	I-1	I-2	I-3		I-1	I-2	I-3	I-1	I-2	I-3	
Cr	64.4	59.7	58.0	350	0.010	0.009	0.015	0.011	0.012	0.048	1.0
Ni	30.7	28.8	25.9	100	0.066	0.041	0.051	0.037	0.043	0.046	1.0*
Cu	32.0	29.2	28.5	100	4.75	4.37	3.85	2.94	2.49	2.07	10
Zn	82.2	75.3	73.5	300	28.6	29.8	27.1	16.0	13.2	10.9	50
As	20.1	18.3	17.7	25	0.146	0.140	0.163	0.068	0.082	0.080	0.7
Cd	2.65	2.32	2.21	1.0	0.397	0.462	0.309	0.304	0.292	0.205	0.1
Hg	2.07	1.85	1.44	1.0	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.02
Pb	176	178	167	80	0.270	0.258	0.395	0.181	0.203	0.371	0.4

注: 1) NY861-2004标准中没有镍元素的规定, 采用GB2762-2017《食品中污染物限量》中镍的限值作为评价标准。

麦籽粒中, 表明 Cd 对土壤的重金属污染最严重。从各土壤与对应小麦粉中 Cd 元素的污染情况可以看出, 小麦与土壤之间的重金属元素存在同源性, 其受土壤重金属污染的影响较大。土壤与作物之间重金属元素污染的相关性研究有待后续进行详细研究<sup>[27-28]</sup>。同时发现 I-1、I-2、I-3 小麦粉中的 Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 元素均比对应的小麦籽粒中的含量低, 重金属元素易富集在籽粒中。

### 3 结束语

本文建立了微波消解-ICP-MS 法同时测定农田土壤及小麦中 8 种重金属元素的方法, 通过优化土壤酸消解体系, 采用 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5:2:2) 消解体系, 微波消解处理样品后, Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 8 种重金属全部溶出, 高效环保且元素损失小、污染少; 采用<sup>103</sup>Rh 单一内标在线校正, 碰撞池结合干扰校正方程使土壤中的基体干扰和共存干扰效应得以消除。该方法快速高效, 准确度及精密度高, 适用于土壤及其作物中的重金属的测定。样品测定结果表明土壤中 Cd、Hg、Pb 污染严重, 小麦受土壤重金属污染的影响很大, 且各重金属元素主要集中于小麦籽粒中, 其中 Cd 元素超标率达到 100% 以上, 污染严重。

### 参考文献

- [1] 王雪梅, 杜彤彤, 王娟, 等. 微波消解/ICP-MS 同时测定粮食、蔬菜中的 11 种重金属元素 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36(12): 1522-1525.
- [2] CAI M F, LI K M, XIE D P, et al. The status and protection strategy of farmland soils polluted by heavy metals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(120): 223-230.
- [3] PENG Y, WU J, CHAO J B, et al. A methods for the accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP-MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 175-182.
- [4] 土壤环境质量标准: GB15618-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 冉景, 王建德, 王灿, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收、原子荧光法测定土壤重金属的对比研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3113-3118.
- [6] GARCIA R, MAIZ I, MILLAN E. Heavy metal contamination analysis of roadsoils and grasses from Gipuzkoa (Spain)[J]. *Environmental Technology*, 1996, 17(7): 763-770.
- [7] SENG C P, NORHAYATI M T, HAFIZA M Z, et al. Heavy metal contents in soil of major towns in the east coast of Peninsular Malaysia[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2006, 25(1): 56-56.
- [8] CHRISTOPH M, THEOPISTI L, VOLKER J D. Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS[J]. *Mikrochimica Acta*, 2001, 136(3-4): 123-128.
- [9] 张洪文, 张永辉, 韩康琴, 等. 多道全自动原子荧光光谱法测定土壤中的砷和汞 [J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(1): 18-21.
- [10] 陈江, 姚雨鑫, 费勇, 等. 微波消解等离子体发射光谱法和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素 [J]. *岩矿测试*, 2009, 28(1): 25-28.
- [11] BENDAKOVSKÁ L, KREJČOVÁ A, ČERNOHORSKÝ T. Development of ICP-MS and ICP-OES methods for determination of gadolinium in samples related to hospital waste water treatment[J]. *Chemical Papers*, 2016, 70(9): 1155-1165.
- [12] 孙秀敏, 雷敏, 李璐, 等. 微波消解-ICP-MS 法同时测定土壤中 8 种重(类)金属元素 [J]. *分析试验室*, 2014, 33(10): 1177-1180.
- [13] 韩张雄, 马娅妮, 陶秋丽. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定小麦中铜、锌、镉、镍和铅 [J]. *理化检验-化学*



- 分册, 2013, 46(10): 1199-1201.
- [14] 闫学全. 一种自动石墨消解-ICP-MS法监测工业区土壤中微量砷、汞、硒、锑元素残留方法的建立[J]. *中国测试*, 2018, 44(11): 77-80.
- [15] ETTLER V, MIHALJEVIC M, KOMÁREK M. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(2): 311-317.
- [16] 袁静. 微波消解-ICP-MS法测定土壤和底泥中的12种金属元素[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(5): 96-99.
- [17] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比对研究[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(1): 123-126.
- [18] FALCIANI R, NOVARO E, MARCHESINI M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15: 561-565.
- [19] 刘传娟, 刘凤枝, 蔡彦明, 等. 不同前处理方法-ICP-MS测定土壤中的重金属[J]. *分析实验室*, 2009, 28: 91-94.
- [20] 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141-1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [21] 鲁照玲, 胡红云, 姚洪. 土壤中重金属元素电感耦合等离子体质谱定量分析方法的研究[J]. *盐矿测试*, 2012, 31(2): 241-246.
- [22] 陈岩, 赵晓丽, 杨慧, 等. 湿法消解 ICP-MS 法测定紫菜和海带中 15 种元素[J]. *分析实验室*, 2015, 34(7): 803-806.
- [23] 赵小学, 赵宗生, 陈纯, 等. 电感耦合等离子体质谱法内标元素选择的研究[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(1): 84-87.
- [24] 陈京都, 戴其根, 许学宏, 等. 江苏省典型区农田土壤及小麦中重金属含量与评价[J]. *生态学报*, 2012, 32(11): 3487-3796.
- [25] XU Q, GUO W, JIN L L. Determination of cadmium in geological samples by aerosol dilution ICP-MS after inverse aqua regia extraction[R]. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015.
- [26] 粮食(含谷物、豆类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量: NY861-2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [27] 邵云, 李春喜, 李向力, 等. 土壤-小麦系统中5种重金属含量的相关分析[J]. *河南农业科学*, 2007, 5: 25-28.
- [28] 顾志荣, 王亚丽, 陈晖, 等. 当归药材与产地土壤中无机元素的相关分析研究[J]. *土壤通报*, 2014, 45(6): 1410-1415.

(编辑:莫婕)

(上接第78页)

## 参考文献

- [1] 宋小娇. 红外光谱技术检验汽车保险杠塑料[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(9): 105-110.
- [2] 陶永亮. 聚碳酸酯在汽车灯具上的应用与分析[J]. *塑料工业*, 2014, 42(4): 120-123.
- [3] 赵丽娟, 丁建平, 赖宇, 等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯的发展现状[J]. *塑料工业*, 2010, 38(12): 1-3.
- [4] 肖艳. 车用聚烯烃类热塑性弹性体的应用及其未来[J]. *聚氨酯*, 2014(11): 70-75.
- [5] 魏福祥. 现代仪器分析技术及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2015: 59-60.
- [6] 林先凯, 林欧文, 胡秀红, 等. ATR-FTIR快速识别鞋底材料的方法研究[J]. *中国测试*, 2017, 43(8): 45-49.
- [7] 王菊香, 韩晓, 曹文瀚, 等. 红外光谱结合偏最小二乘法快速测定在用航空润滑油中磷酸三甲酯[J]. *分析科学学报*, 2012, 28(5): 686-690.
- [8] 刘猛, 申思, 王楠. 可见-近红外高光谱图像技术快速鉴别激光打印墨粉[J]. *发光学报*, 2017, 38(5): 663-669.
- [9] CYRIL M, GENEVIÈVE M, PIERRE E. Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach[J]. *Forensic Science International*, 2014, 244: 170-178.
- [10] 李晓鹤, 冯欣, 夏延秋. 布谷鸟搜索的润滑脂特征红外光谱波段优选技术[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3703-3708.
- [11] 任涓, 孙雪剑, 戴晓爱, 等. 全谱段光谱分析的块状商品煤种类鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(2): 352-357.
- [12] 章浩伟, 高燕妮, 苑成梅, 等. 基于多层感知器神经网络的双相障碍早期识别研究[J]. *生物医学工程学杂志*, 2015, 32(3): 537-541.
- [13] 杜靖媛, 葛宏立, 路伟, 等. 基于 Fisher 判别的层次分类法的森林遥感影像分类[J]. *西南林业大学学报(自然科学)*, 2017, 37(4): 175-182.
- [14] 李进前, 王起才, 张戎令, 等. 基于 Fisher 分析的高速铁路地基膨胀土判别方法[J]. *铁道建筑*, 2017, 57(8): 73-77.
- [15] 葛磊. 中国证券公司规模与效益关系的实证研究[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2012.
- [16] 陈晓霞, 杨晓华. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定奥贝胆酸中硼和钡的含量[J]. *中国测试*, 2017, 43(2): 47-49, 54.

(编辑:徐柳)