

固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

宗涛, 廖菽欢

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要:本文验证了禾信ICP-MS 1000对HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准方法固体废物全消解部分的适用性。实验结果表明,在标准规定的曲线浓度范围内具有良好的线性关系,精密度为0.5%-12.3%,有证标准土壤回收率为86.4%-114.3%,检出限均在方法要求的范围内,表明禾信电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 1000)性能满足HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准方法的测定要求。

关键词: 固体废物;电感耦合等离子体质谱法

由于全国第三次土壤普查(以下简称土壤“三普”)的分析要求,自2022年起,将HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》定为土壤中“全锰、全铜、全锌、全钼、总铅、总镉、总铬、总镍”电感耦合等离子体质谱仪的分析方法,故此应用报告以HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》中的固体废物全消解部分为基础,进行有证标准土壤样品的分析测试,验证仪器是否能满足分析需求。

土壤前处理时间长,加酸量多,并且有较长的一段时间处于开盖的状态,容易造成外部污染。土壤消解液基体复杂,对仪器的综合性能是一个较大的考验,如果仪器可以承受土壤样品的测试,其他基质样品测试的可行性将大大提升。

本报告利用电感耦合等离子体质谱仪,依据HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》,通过测定检出限、精密度和正确度等指标评估验证,证明禾信ICP-MS 1000是否满足土壤中16种金属元素检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

称取0.5000g(准称)土壤样品于50mL聚四氟乙烯消解管中,加入2.5mL氢氟酸,6mL王水,1mL高氯酸,在125°C下反应1h,反应结束后于180°C敞口赶酸,至内溶物近干,冷却至室温后,用去离子水溶解,定容至50mL,取上清液待测。

(HJ 766-2015方法明确说明,除了微波消解法,若满足标准质控要求和质量保证,可

以使用其他消解方法，故本应用报告采用 HJ491-2019 的石墨消解法。)

1.2 仪器条件

表1 仪器基本设定参数

| 仪器参数 | 碰撞模式 (He) |
|----------------|---------------------|
| 射频功率 (W) | 1400W |
| 倍增器电压 (V) | 1260 (正), -1950 (负) |
| 载气流速 (L/min) | 0.80 |
| 稀释气流速 (L/min) | 0.30 |
| 碰撞气流速 (mL/min) | 1.48 |
| 采样深度 (mm) | 9.70 |
| 提取电压 (V) | -910 |

1.3 实验操作

1) 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热30 min。首先用1.0 μ g/L调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 0.8\%$ ，在调节碰撞气氦气流量时满足Co 1.0 μ g/L信号为7000以上，涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，调谐元素信号分辨率在10%峰高所对应的峰宽0.75~0.8 amu之间。

2) 标准物质信息与标准曲线

16种标准物质信息见表2。使用含1% HNO_3 基质溶液配制标准曲线。内标浓度为100.0 μ g/L Ge, In, Rh, Re和1.00 mg/L Te。

表2 16种元素标准物质信息表

| 序号 | 元素 | 浓度(μ g/L) | 标准储备溶液 (mg/L) | 生产厂商 |
|----|------|---------------------------------|------------------|--------------|
| 1 | 银 Ag | 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 | 10 | AccuStandard |
| 2 | 镉 Cd | 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 | 10 | AccuStandard |
| 3 | 钼 Mo | 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 | 10 | AccuStandard |
| 4 | 锑 Sb | 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 | 10 | AccuStandard |
| 5 | 铊 Tl | 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 | 10 | AccuStandard |

| | | | | |
|----|------|---------------------------------|------|--------------|
| 6 | 铍 Be | 0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 | 100 | AccuStandard |
| 7 | 钴 Co | 0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 | 100 | AccuStandard |
| 8 | 砷 As | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 9 | 钡 Ba | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 10 | 铜 Cu | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 11 | 铬 Cr | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 12 | 锰 Mn | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 13 | 铅 Pb | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 14 | 钒 V | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 15 | 锌 Zn | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |
| 16 | 镍 Ni | 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 | 1000 | AccuStandard |

2 结果与讨论

2.1 方法线性关系和检出限

使用 ICP-MS 1000 对 16 种元素和线性曲线进行测定分析。测试 11 个样品空白，计算得到 3 δ 方法检出限。使用标准三通混合接头自动添加内标溶液，16 种元素的线性相关系数 R^2 均大于 0.999，约 70% 的元素检出限高于方法要求 1-2 个数量级，显著优于标准要求，详见表 3。

表3 31种元素的方法检出限与标准检出限

| 质量数 | 元素 | 线性相关系数 R^2 | 实测检出限 (mg/kg) | 标准要求检出限 (mg/kg) | 气体模式 | 质量数 | 元素 | 线性相关系数 R^2 | 实测检出限 (mg/kg) | 标准要求检出限 (mg/kg) | 气体模式 |
|-----|----|--------------|---------------|-----------------|------|-----|----|--------------|---------------|-----------------|------|
| 9 | Be | 0.9999 | 0.004 | 0.4 | 碰撞模式 | 75 | As | 0.9999 | 0.455 | 0.5 | 碰撞模式 |
| 51 | V | 0.9995 | 0.103 | 0.6 | 碰撞模式 | 97 | Mo | 0.9999 | 0.007 | 0.8 | 碰撞模式 |
| 52 | Cr | 0.9999 | 0.426 | 1.0 | 碰撞模式 | 107 | Ag | 0.9999 | 0.003 | 1.4 | 碰撞模式 |
| 55 | Mn | 0.9999 | 0.779 | 1.8 | 碰撞模式 | 111 | Cd | 0.9999 | 0.003 | 0.6 | 碰撞模式 |
| 59 | Co | 0.9999 | 0.003 | 1.1 | 碰撞模式 | 123 | Sb | 0.9997 | 0.084 | 1.6 | 碰撞模式 |
| 60 | Ni | 0.9999 | 0.063 | 1.9 | 碰撞模式 | 137 | Ba | 0.9999 | 0.541 | 0.9 | 碰撞模式 |
| 63 | Cu | 0.9999 | 0.195 | 1.2 | 碰撞模式 | 205 | Tl | 0.9999 | 0.0003 | 0.6 | 碰撞模式 |
| 64 | Zn | 0.9999 | 0.437 | 3.2 | 碰撞模式 | 208 | Pb | 0.9997 | 1.45 | 2.1 | 碰撞模式 |

注：Pb的数据基于206、207和208之和。

2.2 标准土壤样品正确度和精密度实验

分别对 GSS-10, GSS-31, GSS-5a 3 个浓度梯度的标准土壤样品进行正确度和精密度测试。每个标准土壤样品各取 6 个平行。测试结果得到正确度与精密度结果详见表 4 和表 5。

1) 精密度

表 4 结果显示, GSS-10, GSS-31, GSS-5a 3 个浓度梯度的标准土壤样品中 16 种元素相对标准偏差 (RSD) 在 0.5%-12.3% 范围内, 其中低质量段表现优异, RSD 均小于 5%, 高质量段由于 Ag 在土壤中含量过低且容易受到质谱干扰的影响, 导致 RSD 较为不稳定。其他元素 RSD 均小于 10%。实验结果显著优于标准要求的精密度 (RSD≤20%)。

表4. 3种标准土壤样品16种元素精密度

| 质量数 | 元素 | 精密度 (%) | | | 质量数 | 元素 | 精密度 (%) | | |
|-----|----|---------|--------|--------|-----|----|---------|--------|--------|
| | | GSS-10 | GSS-31 | GSS-5a | | | GSS-10 | GSS-31 | GSS-5a |
| 9 | Be | 2.5 | 2.4 | 2.5 | 75 | As | 2.8 | 1.1 | 1.1 |
| 51 | V | 1.6 | 0.9 | 1.1 | 97 | Mo | 2.9 | 3.2 | 1.9 |
| 52 | Cr | 2.2 | 1.6 | 4.6 | 107 | Ag | 8.9 | 11.8 | 12.3 |
| 55 | Mn | 1.6 | 0.9 | 2.0 | 111 | Cd | 6.8 | 5.1 | 6.5 |
| 59 | Co | 1.5 | 1.1 | 1.7 | 123 | Sb | 3.7 | 2.5 | 2.3 |
| 60 | Ni | 1.1 | 1.6 | 1.2 | 137 | Ba | 2.1 | 2.4 | 10.2 |
| 63 | Cu | 0.5 | 1.0 | 0.8 | 205 | Tl | 0.7 | 1.7 | 2.3 |
| 64 | Zn | 0.8 | 1.2 | 2.6 | 208 | Pb | 1.4 | 2.3 | 3.4 |

2) 正确度

表 5 为 3 种标准土壤偏差结果显示, 16 种元素偏差为-13.6%-14.3%, 回收率为 86.4%-114.3% (注: 回收率%=100%+偏差%), 均满足标准回收率在 70%-130 %之间的测定要求, 同时所测元素均满足土壤“三普”中标准土壤偏差的最高要求 (±15%)。

表5 3种标准土壤样品16种元素偏差

| 质量数 | 元素 | 偏差(%) | | | 质量数 | 元素 | 偏差(%) | | |
|-----|----|--------|--------|--------|-----|----|--------|--------|--------|
| | | GSS-10 | GSS-31 | GSS-5a | | | GSS-10 | GSS-31 | GSS-5a |
| 9 | Be | -8.2 | -13.6 | -8.9 | 75 | As | 10.7 | 1.6 | -1.1 |
| 51 | V | 5.7 | 3.2 | -6.8 | 97 | Mo | 0.4 | 7.8 | 2.8 |
| 52 | Cr | 6.1 | 7.8 | -2.6 | 107 | Ag | 14.3 | 2.6 | -12.3 |
| 55 | Mn | 0.6 | -0.9 | -1.7 | 111 | Cd | -12.7 | 4.1 | -6.7 |
| 59 | Co | 2.2 | -0.6 | -4.4 | 123 | Sb | -3.5 | 2.0 | -1.1 |
| 60 | Ni | 3.4 | 1.9 | 1.7 | 137 | Ba | -4.8 | -3.9 | -10.5 |
| 63 | Cu | -1.9 | -0.8 | 2.2 | 205 | Tl | 9.9 | -3.7 | -2.7 |
| 64 | Zn | -9.9 | -9.2 | -1.3 | 208 | Pb | 2.4 | -2.0 | 0.6 |

2.3 实际样品分析结果

表 6 以 10 种不同的标准土壤作为实际土壤进行分析，16 种元素偏差为-33.6%-26.2%，回收率为 66.4%-126.2%（注：回收率%=100%+偏差%），但回收率偏低或偏高的元素均出现在 Ag、As 这类受质谱干扰较大且元素含量较低的元素，其他常测的元素回收率均达到方法要求的范围。证明禾信 ICP-MS 1000 有足够的能力分析土壤样品。

表6 10种标准土壤样品16种元素偏差

| 质 量 数 | 元 素 | 偏差(%) | | | | | | | | | |
|-------------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | GSS-3 6 | GSS-3 7 | GSS-3 8 | GSS-3 9 | GSS-4 0 | GSS-4 1 | GSS-4 2 | GSS-4 3 | GSS-4 4 | GSS-4 5 |
| 9 | Be | -0.4 | -6.4 | -7.8 | -6.9 | -5.4 | -6.4 | -0.6 | -1.4 | 2.9 | -5.3 |
| 51 | V | 0.1 | 3.3 | -11.5 | -0.1 | 3.3 | 4.1 | 3.1 | 1.5 | 2.8 | 0.8 |
| 52 | Cr | 11.8 | 2.6 | 1.8 | 6.6 | 11.4 | 9.8 | 13.7 | 16.4 | 5.5 | -5.3 |
| 55 | Mn | 3.7 | 5.2 | 8.2 | 4.0 | 5.6 | 2.2 | 2.8 | 3.2 | 5.1 | -1.8 |
| 59 | Co | -1.5 | -0.5 | -2.4 | 2.7 | 1.4 | 1.0 | 3.6 | 0.8 | -3.6 | 0.0 |
| 60 | Ni | 2.9 | 5.9 | 3.0 | 4.8 | 7.0 | 2.5 | 8.3 | 3.6 | 1.4 | 2.2 |
| 63 | Cu | -0.1 | -3.0 | 0.0 | 2.5 | 0.4 | -2.0 | 1.6 | 1.9 | 1.1 | -8.0 |
| 64 | Zn | -8.6 | -6.9 | -7.8 | -3.4 | -7.5 | -12.0 | -6.7 | -4.7 | -9.3 | -9.9 |
| 75 | As | -0.4 | 26.2 | -14.9 | 2.9 | 9.6 | 2.3 | 1.9 | -3.2 | -8.8 | 16.4 |
| 97 | Mo | -4.1 | 6.4 | 3.2 | 7.3 | 3.8 | 9.6 | 5.7 | -3.3 | -0.5 | 12.5 |
| 107 | Ag | -4.3 | 6.3 | 1.2 | 3.8 | -20.9 | -32.7 | -25.4 | -26.7 | -33.6 | -20.9 |
| 111 | Cd | -9.8 | -1.4 | 10.7 | -2.1 | -3.1 | 0.1 | -2.8 | 8.2 | -19.3 | -8.1 |
| 123 | Sb | (参考 值) | -5.9 | -17.1 | 13.0 | 6.7 | -1.1 | 7.7 | 10.6 | 10.5 | (参考 值) |
| 137 | Ba | -7.4 | 0.0 | -0.6 | 0.0 | 1.6 | -9.5 | -0.5 | 2.3 | 4.1 | -11.7 |
| 205 | Tl | 1.7 | 0.0 | 2.8 | -1.4 | -4.2 | -30.3 | -19.2 | -17.5 | 0.2 | -4.5 |
| 208 | Pb | 0.8 | 0.2 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | -0.8 | 0.7 | -4.6 | -1.7 | -8.0 |

2.4 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS 1000），依据标准 HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》，分析了土壤中的 16 种金属元素。结果表明：在给定的曲线浓度范围内线性良好；精密度 RSD 在 0.5%-12.3%之间；有证标准土壤回收率在 86.4%-114.3%之间，检出限、精密度和正确度均符合标准的测定要求。通过对实际土壤的测试，证明禾信 ICP-MS 1000 对土壤中常见元素的测定完全满足 HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准要求。

参考文献

- [1] HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》

中国仪器仪表学会