

# 中国土壤污染状况详查：利用 ICP-MS 对土壤和沉积物消解物中的元素进行分析

使用配备 HMI 的 Agilent 7800 ICP-MS 快速准确地定量分析 16 种元素



## 作者

Tetsuo Kubota

安捷伦科技公司，日本

Dong Yan

安捷伦科技（中国）有限公司

## 前言

人为来源的土壤和沉积物的污染是一个日益严重的公共健康问题，在新兴工业化国家/地区中尤其如此。污染源包括广泛使用的农业化肥和农药、工业废弃物的清理和处置不当以及采矿和冶炼过程中的重金属污染。城市垃圾场的浸出液以及工业和车辆排放的空气微粒也会造成环境污染。为保护饮用水源、粮食作物和更广泛环境的质量和安​​全，一些发展中国家/地区正在实施全面的环境管理战略。

为对改善土壤（尤其是用于种植农作物的土壤）质量付出一些努力，中国制定了《土壤污染防治行动计划》。该计划是中国“十三五”规划（2016–2020）的一部分，于 2016 年 5 月发布。2017 年，中国制定了全国土壤污染调查技术规范 (1)，同时启动了全国土壤污染状况详查。在中国，全国大约 135 万平方公里的土地（面积约为德克萨斯州的两倍，比新西兰国土面积大五倍）用于农业生产。所有这些农业用

地以及耕地旁的湖泊和河流，都包括在此次土壤污染状况调查中。之前 2013 年的一项研究估计，大约 33300 平方公里（333 万公顷，相当于比利时的国土面积）因污染过于严重而无法种植农作物。此次调查将于 2018 年年底完成，目的是确定受污染耕地的面积及其污染程度。结果将用于指导后续的修复工作。

2017 年土壤调查方法技术规范要求对土壤中的八种元素（即 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb）进行测定。As 和 Hg 必须在经过萃取流程处理后，通过原子荧光光谱 (AFS) 进行测定。对土壤进行完全酸消解后，可通过 ICP-MS、ICP-OES、石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS) 或火焰原子吸收光谱测定其他元素（或它们的一部分）。其他元素（Be、V、Mn、Co、Mo 和 Sn）可以由地方政府规定，只要其分析方法经特定地方污染源的证明即可。此外，如经过本地规定，可以将 Sb 加入 AFS 分析物中。显然，该方法要求对大量不同的土壤和沉积物消解物中的多种低浓度元素进行测定。鉴于这些方法要求，ICP-MS 所具有的快速、灵敏的多元素分析能力使其成为测量此次调查所要求的土壤和沉积物样品的理想分析技术（与 AFS 相结合）。

为确保工作流程适用于高通量实验室，还需要高效的样品前处理阶段相配合。利用敞口容器电热板消解或密闭容器微波消解对土壤和沉积物进行酸消解的方法很成熟。但 Hot Block 消解非常耗时，并且容易产生污染和挥发性物质的损失，而传统的高压微波消解比较昂贵，更适合用于小批量样品。通过优化样品消解过程，安捷伦开发的低压微波消解方法可用于对包含 30 个土壤和沉积物的样品批次进行完全消解。

高基质样品（如土壤和沉积物消解物）被认为难以通过 ICP-MS 进行常规分析。高含量溶解态固体可能导致样品基质物质在 ICP-MS 接口上累积，引起长期漂移。稀释样品可降低基质载量，但是稀释步骤会提高污染风险并影响检测限。Agilent 7800 ICP-MS 专门设计用于处理含高达 3% 总溶解固体 (TDS) 的高基质样品，其 TDS 耐受能力比典型 ICP-MS 高大约 10 倍。7800

仪器能够稳定地处理大批量多变的高基质样品。该仪器还能够有效去除干扰并具有宽动态范围，满足在单次运行中准确分析常量及痕量污染物的要求：

1. 高基质进样 (HMI) 系统采用专有的气溶胶稀释方法来控制输送至等离子体的样品基质的浓度。稀释气溶胶相而非液相样品降低了接口上的基质载量，同时还简化了样品前处理过程。HMI 还减小了多变的样品基质通常容易引起的信号抑制，简化了校准策略，并确保在长时间运行中获得良好的稳定性
2. 安捷伦第四代八极杆反应池系统 (ORS<sup>4</sup>) 针对氦气碰撞模式 (He 模式) 进行了优化，能够有效控制多原子干扰。氦气模式使用动能歧视 (KED)，能够在—组池条件下减少所有常见基质多原子干扰物质的传输。He 模式方法设置和操作比采用反应池气体更简单且更一致，因为后者必须针对各种不同的样品基质优化池条件
3. 7800 ICP-MS 使用动态范围达 10 个数量级的正交检测器系统 (ODS)。ODS 能够在同一次运行中直接分析常量元素（数百或数千 ppm）和痕量分析物（单 ppt 或亚 ppt），无需任何自定义设置。较高的浓度上限减少了由超范围结果引起的样品再运行，简化了分析方法，使实验室在分析多变的样品基质时保持较高的工作效率

本研究介绍了使用配备 Agilent SPS 4 自动进样器的 Agilent 7800 ICP-MS 在通过低压微波消解进行样品前处理后，对土壤和沉积物消解物进行高通量分析。

## 实验部分

### 试剂

由多元素 ICP-MS 混标 (SPEX CertiPrep, NJ, USA) 配制校准标样，该混标中除 Mo 和 Sb 以外的所有必需元素的浓度均为 10 ppm。用单元素储备液（1000 ppm，关东化学株式会社，日本）加入这两种元素。此外，将元素 Mn、Cu、Zn、Ba 和

Pb 的单元素储备液加入多元素储备液中，使这些常量元素在混合标样中达到更高的校准浓度。初始和连续校准验证质量控制 (QC) 标样 (ICV/CCV) 由安捷伦标准储备溶液 (部件号 5183-4682) 配制而成。

对五种水系沉积物有证标准物质 (CRM): GBW07307a、GBW07309、GBW07311、GBW07360 和 GBW07366 (中国 NCS) 进行消解和分析。对未加标的 CRM 进行测量，并在添加含所有目标元素的混合多元素标准品后对其再次测量。使用的所有试剂 (HNO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HF 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 购自日本关东化学株式会社。

内标 (ISTD) 溶液由安捷伦混合内标 (部件号 5183-4681) 配制而成，其中含 3 ppm <sup>6</sup>Li、Ge、In 和 Bi。用 1000 ppm 单元素储备液 (关东化学株式会社，日本) 加入 Rh、Lu 和 Re。

### 使用微波消解进行样品前处理

根据图 1 所概述的方法使用 Mars 6 微波消解系统 (CEM 公司，日本) 对五个 CRM 样品进行消解。

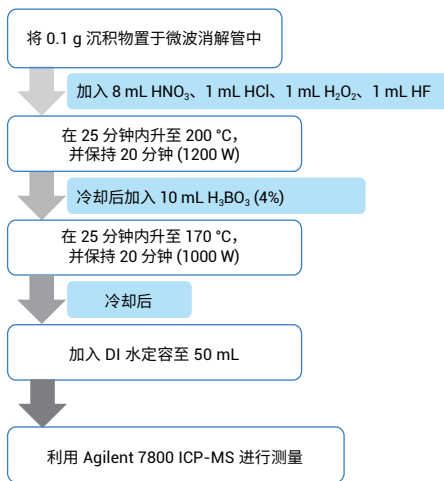


图 1. 用于沉积物样品前处理的微波消解方法

首先，将大约 0.1 g 的各种 CRM 置于 8 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HCl、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 1 mL HF 中进行消解。缓慢加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，防止管内产生过量的气泡。温度在 25 分钟内升至 200 °C，并保持 20 分钟。

待消解物冷却后，将 10 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 加入管中中和剩余的 HF，然后继续执行消解流程。第二步，温度在 25 分钟内升至 170 °C，并保持 20 分钟，以溶解任何沉淀的氟化物。

经过两步消解后，用去离子 (DI) 水配制成 50 mL 溶液。最终酸浓度如下：16% HNO<sub>3</sub>、2% HCl、2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 0.8% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>。通过加入 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，将消解混合液中含的 2% HF 中和。所分析的最终消解物中总溶解固体的浓度约为 0.3% (3000 ppm)，包括沉积物基质 (约 0.2%) 和硼 (0.14%)。包含 0.3% TDS 的样品完全处于 7800 ICP-MS 能够常规处理的 3% 限值以内。

在两步微波消解流程之前，对各种沉积物 CRM 进行加标。在分析的 50 mL 最终消解物中，各种加标元素的最终浓度为 50 ppb。

将样品管加载到 Agilent SPS 4 自动进样器中，准备进行分析。

### 校准标样和 QC 样品前处理

用包含 16% HNO<sub>3</sub>、2.0% HCl 和 0.8% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的酸混合物对所有标样进行稀释。该酸基质与最终样品消解物的酸组成非常接近。无需将 HF 加入标样中，因为消解后剩余的任何 HF 都将被 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 中和。

使用包括校准空白的六点校准曲线执行初始校准。校准标样的浓度如图 2 所示。

使用标准在线 ISTD 混合接头将 ISTD 溶液加入样品流中。

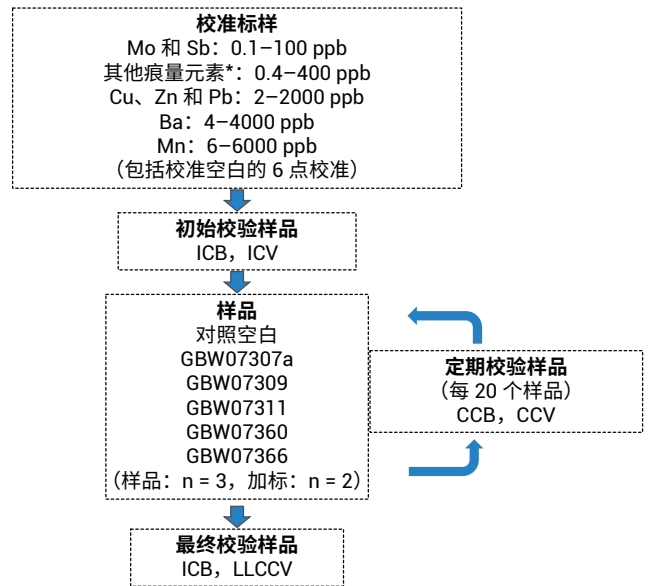


图 2. 显示了依次分析的样品、校准标样和校验样品的流程图。不断重复“样品”列表，每运行 20 个样品后自动插入“定期校验样品”序列

\*分析中包括的其他痕量元素有 Be、V、Cr、Co、Ni、As、Ag、Cd 和 Tl

## 仪器

所有测量均采用 Agilent 7800 ICP-MS，该系统标配 HMI、Ni 接口锥和 ORS<sup>4</sup> 碰撞池，并在 He 模式下运行。利用 Agilent SPS 4 自动进样器将所有标样和样品引入 ICP-MS 中。在消解过程中使用 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 中和 HF，意味着无需“惰性”（耐 HF 腐蚀）样品引入工具包。因此，使用标准玻璃/石英样品引入系统。

从 ICP-MS MassHunter 软件的“高基质”预设方法中载入仪器操作参数，使分析人员能够快速新建批次方法。在本研究中，通过在批次条件中选择“HMI-4”，自动载入表 1 所列的所有等离子体条件。

某些同位素 (<sup>6</sup>Li、<sup>115</sup>In 和 <sup>208</sup>Pb) 的校正公式默认由预设方法进行设置。这些公式校正天然 <sup>6</sup>Li 与通常用作内标的富集 <sup>6</sup>Li 的直接元素叠加，并校正 <sup>115</sup>Sn 与 <sup>115</sup>In 的元素叠加。就 Pb 而言，校正公式（对质量数 206、207 和 208 处的 3 种主要同位素的信号求和）用于消除由天然同位素变异引起的误差。中国土壤调查方法技术规范允许使用其他数学校正公式，这些公式在传统上用于校正 ICP-MS 中的质谱干扰。但是，7800 系统在 He 模式下运行能够有效去除常见的多原子离子，适用于各种样品基质，因此无需使用这些传统的干扰校正公式。

表 1. ICP-MS 操作参数\*

参数	无气体模式	He 模式
等离子体模式	HMI-4	
RF 功率 (W)	1600	
雾化器气体流速 (L/min)	0.60	
稀释气体流速 (L/min)	0.35	
透镜调谐	自动调谐	
池气体流速 (mL/min)	0.0	4.5
动能歧视电压 (V)	5.0	

\* 阴影部分的参数在方法和 HMI-4 等离子体预设中进行定义；所有参数在启动和自动调谐过程中自动优化

## 结果与讨论

### 校准

中国土壤调查方法技术规范中定义的 QC 要求是所有校准曲线的 R 值应大于 0.999。如图 3 所示的四条代表性校准曲线表明，常量元素和痕量元素均获得了优异的线性。在所有情况下，R 值均大于 0.9999，优于方法要求。

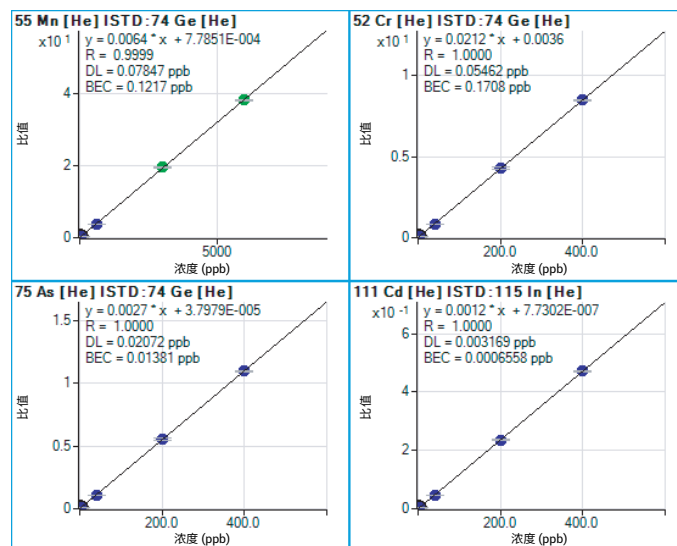


图 3. 常量元素 (Mn) 和痕量元素 (Cr、As 和 Cd) 的代表性校准曲线

### 检测限 (DL)

表 2 所示的  $3\sigma$  DL 通过对基质匹配的校准空白重复测量 10 次计算得到。该空白配制为与最终样品溶液中存在的 HNO<sub>3</sub>、HCl 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 具有相同的浓度。在此次分析中，为获得最佳检测限，在无气体模式下采集 Be 以及内标 <sup>6</sup>Li。中国土壤调查方法技术规范要求 Be 的 MDL 达到极低的 0.003 mg/kg (ppm)，使用 7800 ICP-MS 可轻松实现这一检测限水平。所有其他元素均在 He 模式下进行采集。消解溶液中元素的 DL 在 0.001–0.228  $\mu$ g/L 范围内，相当于沉积物中的 DL 为 0.001–0.114 mg/kg (ppm)。

表 2. 3σ 方法检测限

元素	气体模式	ISTD	积分时间 (s)	3σ DL (μg/L)	沉积物中的 3σ DL (mg/kg)	中国标准方法要求的 MDL (mg/kg)
9 Be	无气体	6 Li	1.0	0.004	0.002	0.003
51 V	He	74 Ge	0.5	0.020	0.010	0.030
52 Cr	He	74 Ge	0.5	0.054	0.027	0.400
55 Mn	He	74 Ge	0.3	0.078	0.039	(未规定 Mn 的值)
59 Co	He	74 Ge	0.3	0.005	0.003	0.007
60 Ni	He	74 Ge	0.3	0.057	0.029	0.300
63 Cu	He	74 Ge	0.5	0.049	0.025	0.600
66 Zn	He	74 Ge	0.3	0.228	0.114	2.00
75 As	He	74 Ge	1.0	0.021	0.011	(未规定 As 的值)
95 Mo	He	103 Rh	1.0	0.011	0.006	0.100
107 Ag	He	103 Rh	0.3	0.011	0.006	(未规定 Ag 的值)
111 Cd	He	115 In	1.0	0.003	0.002	0.030
121 Sb	He	115 In	1.0	0.001	0.001	(未规定 Sb 的值)
135 Ba	He	115 In	0.1	0.105	0.053	(未规定 Ba 的值)
205 Tl	He	185 Re	1.0	0.005	0.003	0.020
208 Pb	He	185 Re	0.9* (0.3 × 3)	0.013	0.006	2.00

\* Pb 的测试以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行

### ISTD 回收率

在 7 小时内，共分析了 109 个溶液。根据土壤调查方法中推荐的内标元素列表，本研究中使用元素 <sup>6</sup>Li、<sup>74</sup>Ge、<sup>103</sup>Rh、<sup>115</sup>In 和 <sup>185</sup>Re 作为内标。

所有 ISTD 回收率测量结果均处于方法中规定的控制限 ±30% 范围内，如图 4 所示。

由于配备 HMI 的 7800 ICP-MS 具有高基质耐受能力，因此在整个运行过程中，样品之间 ISTD 信号变化极小。另外，在分析序列中不存在整体信号漂移，且低质量数和高质量数 ISTD 元素的信号不存在发散。这一优异的 ISTD 稳定性表明，7800 ICP-MS 能够非常有效地分解多变的样品基质，并且在整个分析序列中，接口处未发生大量基质沉积。

所有 ISTD 信号保持一致非常有用，如果一种常规 ISTD 元素存在于样品中或者本身是所要求的分析物，则分析人员可轻松替换为不同的元素。这种情况发生的可能性越来越高，因为多种常规 ICP-MS ISTD 元素用于高科技制造行业中，并且作为新兴环境污染受到越来越多的关注。

对于分析大量样品的实验室，可能需要较高的样品通量。7800 ICP-MS 可配备可选的集成进样 (ISIS 3) 阀进样系统 (2, 3)。ISIS 3 使用不连续进样，将数据采集与样品吸取和清洗时间重叠，从而缩短了分析时间。这使分析时间从每个样品 4 分钟缩短至每个样品约 1 分钟。

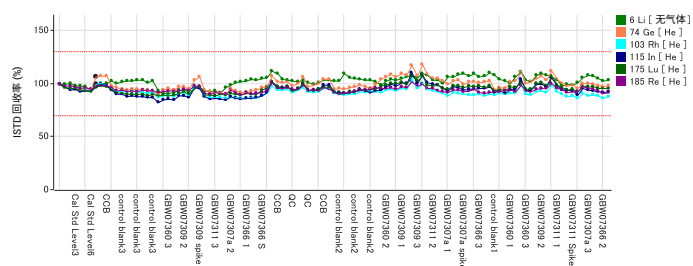


图 4. 7 小时运行期间总共测量 109 个溶液的分析过程中的 ISTD 稳定性。所有样品的 ISTD 回收率均归一化至校准空白。由于空间有限，未示出所有样品的名称

### QC 样品的回收率

将用于生成校准曲线中值的标样作为连续校准验证 (CCV) 标样进行测量。根据方法规定，将 CCV 纳入定期样品列表中，每 20 个样品后自动测量一次。根据方法要求，CCV 回收率必须在 ±10% 以内，CCV 回收率超出此限值时，需要重新校准。图 5 表明所有元素均满足该标准，在持续 7 小时的序列中无需进行重新校准。

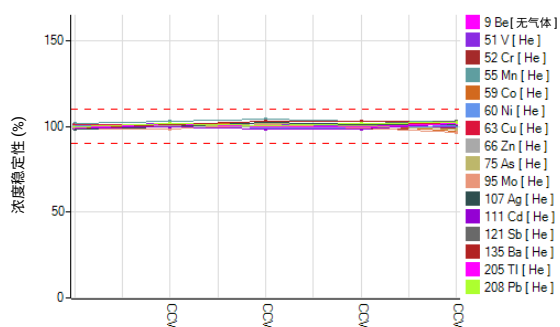


图 5. 7 小时序列分析过程中获得的连续校准验证 (CCV) 回收率

中国土壤调查方法技术规范还要求在序列结束时测量低浓度初始校准验证 (LLICV) 标样。要求 LLICV 的控制限为实际值的  $\pm 30\%$ 。表 3 表明所有回收率完全满足限值要求。

表 3. 在序列结束时作为未知样品重复分析的最低浓度校准标样的实测浓度和回收率。在中国土壤调查方法技术规范中, 要求回收率应处于实际浓度的  $\pm 30\%$  范围内

元素	实测 LLICV 浓度 (ppb)	实际 LLICV 浓度 (ppb)	回收率 (%)
9 Be	0.461	0.4	115
51 V	0.377	0.4	94
52 Cr	0.367	0.4	92
55 Mn	5.744	6	96
59 Co	0.371	0.4	93
60 Ni	0.328	0.4	82
63 Cu	1.846	2	92
66 Zn	2.134	2	107
75 As	0.314	0.4	79
95 Mo	0.095	0.1	95
107 Ag	0.399	0.4	100
111 Cd	0.444	0.4	111
121 Sb	0.097	0.1	97
135 Ba	4.148	4	104
205 Tl	0.471	0.4	118
208 Pb	2.044	2	104

### 加标回收率

在微波消解前, 对每种 CRM 进行加标。每种分析物的最终加标浓度为 50 ppb。根据方法要求, 将加标回收率限值设置为  $\pm 20\%$ 。如果实测加标浓度超出该限值, 则必须对样品进行稀释并再次分析。表 4 列出了 CRM GBW07307a 的基质加标样品 (样品 1) 和基质加标平行样 (样品 2) 的结果, 以及计算得到的回收率和两个实测结果之间的差异。由于 CRM 中 Mn、Zn、Ba 和 Pb 的浓度远高于 50 ppb 的加标浓度, 因此未计算这些元素的加标回收率。表 5 列出的 CRM 回收率表明, 该方法能够以良好的准确度分析这些高浓度元素。

所有其他元素的回收率均处于真实加标浓度的  $\pm 10\%$  范围内, 证明该方法的准确度完全满足中国标准方法的要求。计算了两个加标样品的回收率之间的相对百分比偏差。所有元素均满足方法中规定的限值 (20%) 要求。表 4 和表 5 中的结果表明, 7800 ICP-MS 能够准确测量高基质样品中的多种元素, 并具有较宽的动态范围。

表 4. 加标浓度为 50 ppb 的两个 GBW07307a CRM 样品的浓度、回收率和偏差

元素	未加标浓度 (ppb)	加标样品样品 1 (ppb)	加标样品样品 2 (ppb)	样品 1 加标回收率 (%)	样品 2 加标回收率 (%)	相对百分比偏差 (%)
9 Be	3.20	53.1	51.4	100	96	3.5
51 V	154	207	201	105	93	12
52 Cr	88.5	140	137	103	97	6
55 Mn	1790	不适用*	不适用*	-	-	-
59 Co	29.6	79.3	77.1	99	95	4.5
60 Ni	46.7	96.1	94.7	99	96	2.9
63 Cu	46.8	96.8	93.4	100	93	7
66 Zn	1690	不适用*	不适用*	-	-	-
75 As	26.4	77.3	76.0	102	99	2.6
95 Mo	1.58	53.0	51.7	103	100	2.5
107 Ag	2.40	52.2	51.5	100	98	1.3
111 Cd	11.9	62.6	62.8	101	102	0.4
121 Sb	4.71	57.9	57.3	106	105	1.1
135 Ba	806	不适用*	不适用*	-	-	-
205 Tl	0.75	49.8	50.0	98	99	0.4
208 Pb	1184	不适用*	不适用*	-	-	-

\* 50 ppb 的加标浓度相对于未加标样品中的浓度不够高

### CRM 回收率

重复制备五份有证标准样品, 并在“样品”列表中重复分析 (见图 2)。表 5 中的结果显示了沉积物中的平均实测浓度以及相比标准值的平均回收率。所有元素的结果均与标准值高度一致。在消解过程中使用密闭容器, 即使 As 和 Sb 等挥发性元素也表现出良好的回收率。

表 5. 沉积物 CRM 中的平均浓度，在所分析的溶液中以 ppb 表示，在原始 CRM 中以 mg/kg 表示（根据稀释倍数进行了校正）。包括每种 CRM 的标准值 (mg/kg)，并显示了五种 CRM 中所有标准元素的平均回收率 (%)。N = 3

(n = 3)	GBW07307a				GBW07309				GBW07311			
	溶液中的 实测值 (ppb)	沉积物中的 实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)	溶液中的 实测值 (ppb)	沉积物中的 实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)	溶液中的 实测值 (ppb)	沉积物中的 实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)
9 Be	3.20	1.6 ± 0.4	1.6 ± 0.1	100	3.62	1.8 ± 0.0	1.8 ± 0.3	101	58.01	29 ± 1	26 ± 3	112
51 V	154	77 ± 9	77 ± 4	100	183.3	92 ± 1	97 ± 6	94	81.47	41 ± 2	47 ± 3	87
52 Cr	88.5	44 ± 5	43 ± 1	103	152.7	76 ± 1	85 ± 7	90	71.47	36 ± 2	40 ± 3	89
55 Mn	1790	896 ± 100	886 ± 25	101	1222	611 ± 2	620 ± 20	99	4880	2440 ± 124	2490 ± 84	98
59 Co	29.6	14.8 ± 2.1	15.2 ± 0.7	98	25.46	12.7 ± 0.1	14.4 ± 1.2	88	14.61	7.3 ± 0.5	8.5 ± 0.8	86
60 Ni	46.7	23.3 ± 3.6	22.0 ± 0.6	106	60.13	30 ± 0	32 ± 2	94	25.85	12.9 ± 0.7	14.3 ± 1.0	90
63 Cu	46.8	23.4 ± 3.6	22.5 ± 1.0	104	62.74	31 ± 0	32 ± 2	98	149.3	75 ± 4	79 ± 3	94
66 Zn	1690	844 ± 54	780 ± 19	108	145.0	73 ± 1	78 ± 4	93	719.2	360 ± 5	373 ± 14	96
75 As	26.4	13.2 ± 1.6	11.3 ± 1.0	117	18.09	9.0 ± 0.2	8.4 ± 0.9	108	354.5	177 ± 10	188 ± 13	94
95 Mo	1.58	0.79 ± 0.08	0.82 ± 0.05	96	1.31	0.66 ± 0.02	0.64 ± 0.11	103	13.50	6.8 ± 0.0	5.9 ± 0.6	115
107 Ag	2.40	1.20 ± 0.15	1.20 ± 0.08	100	0.16	0.082 ± 0.006	0.089 ± 0.010	92	6.06	3.0 ± 0.1	3.2 ± 0.4	95
111 Cd	11.9	6.0 ± 0.4	5.6 ± 0.6	107	0.60	0.29 ± 0.04	0.26 ± 0.04	113	4.42	2.2 ± 0.0	2.3 ± 0.2	96
121 Sb	4.71	2.4 ± 0.8	2.1 ± 0.2	112	1.91	0.95 ± 0.01	0.81 ± 0.15	118	30.14	15.1 ± 0.6	14.9 ± 1.2	101
135 Ba	806.0	403 ± 50	437 ± 12	92	864.3	432 ± 5	430 ± 18	101	491.0	245 ± 3	260 ± 17	98
205 Tl	0.75	0.37 ± 0.03	0.45 ± 0.07	83	0.89	0.44 ± 0.02	0.49 ± 0.08	90	5.47	2.7 ± 0.05	2.9 ± 0.4	105
208 Pb	1184	592 ± 52	555 ± 19	107	44.10	22 ± 0	23 ± 3	96	1295	648 ± 10	636 ± 22	106

(n = 3)	GBW07360				GBW07366			
	溶液中的 实测值 (ppb)	沉积物中的 实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)	溶液中的 实测值 (ppb)	沉积物中的 实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)
9 Be	5.90	3.0 ± 0.3	2.9 ± 0.3	102	4.88	2.4 ± 1.0	2.4 ± 0.1	102
51 V	92.26	46 ± 2	49 ± 3	94	190.5	95 ± 4	101 ± 3	94
52 Cr	61.41	31 ± 2	35 ± 2	88	127.4	64 ± 2	72 ± 3	88
55 Mn	2925	1460 ± 3	1490 ± 4	98	2071	1040 ± 22	1030 ± 3	101
59 Co	16.49	8.2 ± 0.4	9.4 ± 0.2	88	25.36	12.7 ± 0.2	14.4 ± 0.5	88
60 Ni	26.01	13.0 ± 0.9	14.4 ± 0.7	90	52.37	26 ± 1	29 ± 1	90
63 Cu	50.71	25.4 ± 0.9	26.5 ± 1.0	96	908.9	454 ± 21	483 ± 20	94
66 Zn	1099	550 ± 16	579 ± 17	95	1658	829 ± 7	874 ± 19	95
75 As	83.65	42 ± 0	43 ± 4	97	582.6	291 ± 9	304 ± 20	96
95 Mo	3.28	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.2	102	3.25	1.62 ± 0.01	1.56 ± 0.20	104
107 Ag	1.60	0.80 ± 0.04	0.74 ± 0.14	108	4.30	2.2 ± 0.1	2.1 ± 0.3	102
111 Cd	8.54	4.3 ± 0.2	4.3 ± 0.5	99	9.55	4.8 ± 0.1	4.8 ± 0.5	99
121 Sb	4.74	2.4 ± 0.3	2.0 ± 0.2	118	53.81	27 ± 1	25 ± 4	108
135 Ba	1228	614 ± 24	623 ± 18	99	1194	597 ± 2	590 ± 10	101
205 Tl	2.68	1.34 ± 0.04	1.38 ± 0.17	97	1.97	0.98 ± 0.02	1.05 ± 0.08	94
208 Pb	687.0	344 ± 13	341 ± 15	101	267.0	133 ± 2	126 ± 5	106

## 土壤

为进一步证明 7800 ICP-MS 的适用性, 对购自中国 NCS 的八种土壤 CRM 中的多种元素进行分析。数据采集方法基于本研究所用的方法, 但在不同的实验室运行。使用 Ethos One 微波系统 (Milestone, USA) 对样品进行消解, 并使用不同的 Agilent

7800 ICP-MS 进行分析。表 6 中的结果证实, 使用配备 HMI 的 7800 ICP-MS 的 ICP-MS 方法也适用于准确分析土壤样品消解物。

表 6. 八种土壤 CRM 的实测浓度, 包括标准元素浓度以及回收率 (%)

	GSS-9			GSS-10			GSS-11			GSS-12		
	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)
Be	2.2	2.2 ± 0.1	98	2.5	2.4 ± 0.1	104	2.24	2.25 ± 0.08	100	2.04	2.04 ± 0.06	100
V	89	90 ± 12	99	78	74 ± 3	105	73	74 ± 2	99	88	86 ± 4	103
Cr	75	75 ± 5	99	57	58 ± 2	98	57	59 ± 3	96	59	59 ± 2	100
Mn	533	520 ± 24	102	687	681 ± 13	101	567	572 ± 14	99	758	774 ± 19	98
Co	13	14 ± 2	94	11.9	11.7 ± 0.5	102	11.0	11.6 ± 0.4	94	12.3	12.6 ± 0.3	98
Ni	35	33 ± 3	107	28	26 ± 1	108	26.2	25.4 ± 1.3	103	34	32 ± 1	106
Cu	24	25 ± 3	94	17	19 ± 1	90	19	21.4 ± 1.2	89	27	29 ± 1	93
Zn	59	61 ± 5	97	57	60 ± 4	95	60	65 ± 5	92	74	78 ± 5	95
Mo	0.3	0.4 ± 0.1	82	0.48	0.52 ± 0.04	92	0.57	0.60 ± 0.04	95	1.02	0.96 ± 0.06	106
Cd	0.1	0.10 ± 0.02	107	0.126	0.105 ± 0.013	120	0.131	0.125 ± 0.012	105	0.16	0.15 ± 0.02	106
Sb	1.35	1.1	123	1.15	0.94	122	1.00	0.82	122	1.47	1.17	125
Ba	494	520 ± 43	95	512	613 ± 12	84	542	634 ± 10	85	444	492 ± 20	90
Tl	0.5	0.6 ± 0.1	89	0.60	0.58 ± 0.05	103	0.57	0.62 ± 0.02	91	0.46	0.51 ± 0.04	90
Pb	23	25 ± 3	93	24	22 ± 2	110	25.0	24.7 ± 1.4	101	18	19 ± 2	96

	GSS-13			GSS-14			GSS-16			GSS-27		
	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)
Be	2.01	1.9 ± 0.05	106	2.53	2.44 ± 0.06	103	3.6	3.8 ± 0.3	96	2.3	2.3 ± 0.1	102
V	74	74 ± 2	100	87	86 ± 2	101	104	105 ± 4	99	122	120 ± 6	102
Cr	62	65 ± 2	95	69	70 ± 3	99	66	67 ± 3	98	94	92 ± 4	102
Mn	553	580 ± 12	95	657	688 ± 15	96	424	441 ± 20	96	938	956 ± 37	98
Co	10.9	11.3 ± 0.5	97	14.5	14.6 ± 0.7	99	13.1	13.6 ± 0.6	96	18.3	19 ± 0.6	96
Ni	29.4	28.5 ± 1.2	103	35	33 ± 2	105	29.4	27.4 ± 0.9	107	46	43 ± 2	107
Cu	19.3	21.6 ± 0.8	89	25.9	27.4 ± 1.1	95	30	32 ± 2	93	53	54 ± 2	98
Zn	60	65 ± 3	92	92	96 ± 3	96	95	100 ± 8	95	118	127 ± 4	93
Mo	0.42	0.48 ± 0.03	88	0.60	0.65 ± 0.06	92	1.27	1.15 ± 0.07	110	0.77	0.84 ± 0.11	92
Cd	0.14	0.13 ± 0.01	109	0.21	0.20 ± 0.02	105	0.29	0.25 ± 0.02	116	0.55	0.59 ± 0.04	93
Sb	1.20	0.99	121	0.94	0.81	116	2.15	1.9	113	1.42	1.21 ± 0.04	117
Ba	433	500 ± 15	87	507	608 ± 13	83	346	411 ± 18	84	484	496 ± 15	98
Tl	0.47	0.52 ± 0.05	91	0.59	0.63 ± 0.03	93	1.02	1.12 ± 0.08	91	0.56	0.67 ± 0.07	83
Pb	21.2	21.6 ± 1.2	98	32	31 ± 1	102	62	61 ± 2	102	41	41 ± 2	99



## 结论

本研究表明，使用配备 HMI 的 Agilent 7800 ICP-MS 在 He 模式下能够对沉积物样品消解物进行常规分析。HMI 气溶胶稀释系统允许长时间将多变的高基质样品引入仪器，而不影响灵敏度或稳定性。采用 He 模式去除多原子干扰，能够准确定量分析土壤和沉积物中常见的各种浓度的分析物。

微波消解样品前处理方法经过优化，可同时消解 30 个沉积物样品。该消解方法使所有元素（包括挥发性分析物，如 As 和 Sb）能够以良好的准确度得到测量，如加标回收率结果所示。HMI 气溶胶稀释最大程度减少了对样品进行液体稀释的需要，从而使用于样品前处理的样品瓶能够直接装载到自动进样器中。HMI 可缩短样品前处理时间，降低污染或人工误差风险，并允许采用较低的稀释倍数，从而改善方法检测限。

ICP-MS MassHunter 软件提供了易于操作的方法设置和数据分析/报告工具，有助于操作人员创建新方法并处理结果。本研究中采用预设方法，简化了方法开发、方法操作和数据解析过程。

利用 7800 ICP-MS 能够快速轻松地对中国土壤调查方法技术规范中的目标环境样品进行可靠的常规分析。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018  
2018 年 10 月 19 日，中国出版  
5994-0309ZH-CN

## 参考文献

1. Environmental Development Centre of Ministry of Environmental Protection, Technical Stipulation of Soil Analysis for China Soil Pollution Survey, 2017, accessed August 2018, Chinese language only: [http://www.edcmep.org.cn/ywly\\_14986/hjfxcs/201709/W020180315331626102260.pdf](http://www.edcmep.org.cn/ywly_14986/hjfxcs/201709/W020180315331626102260.pdf)
2. Tetsuo Kubota, Simple and Reliable Soil Analysis using the Agilent 7800 ICP-MS with ISIS 3（使用配备 ISIS 3 的 Agilent 7800 ICP-MS 实现简单可靠的土壤分析），安捷伦科技公司出版物，2017，5991-8674EN
3. Kazuo Yamanaka 和 Steve Wilbur, 使用配备 ISIS 3 不连续进样系统的 Agilent 7900 ICP-MS 最大程度提高复杂基质样品的分析效率，安捷伦科技公司出版物，2014，5991-5208CHCN