

ICP – MS 测定土壤和沉积物中 6 种金属元素方法验证

赵斌

云南省生态环境厅驻德宏州生态环境监测站, 云南 芒市 678400

DOI:10.61369/EAE.2026020013

摘 要 : 为建立土壤和沉积物中铜 (Cu)、锌 (Zn)、铅 (Pb)、镉 (Cd)、镍 (Ni)、铬 (Cr) 的电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定方法并完成方法验证, 采用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸消解体系对样品进行前处理, 通过优化 ICP-MS 仪器工作参数、引入内标校正消除基体干扰, 系统开展线性方程关系、方法检出限、测定下限、精密度及正确度验证实验, 并对实际样品进行测定。该方法线性范围宽、检出限低、精密度与准确度高, 可满足土壤和沉积物中 6 种金属元素的日常监测与分析需求, 为区域土壤环境质量评价提供可靠的技术支撑。

关 键 词 : 方法验证; 土壤和沉积物; ICP-MS

Method Validation for the Determination of Six Metal Elements in Soil and Sediment by ICP-MS

Zhao Bin

The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Dehong, Mangshi, Yunnan 678400

Abstract : To establish and validate an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb), cadmium (Cd), nickel (Ni) and chromium (Cr) in soil and sediment, samples were pretreated using a four-acid digestion system consisting of nitric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid. Matrix interference was eliminated by optimizing the operating parameters of the ICP-MS instrument and introducing internal standard calibration. Verification experiments including linear relationship, method detection limit, lower limit of determination, precision and trueness were systematically carried out, and actual soil samples were analyzed. The method features wide linear range, low detection limit, high precision and accuracy, which can meet the requirements for routine monitoring and analysis of the six metal elements in soil and sediment, and provide reliable technical support for regional soil environmental quality assessment.

Keywords : method validation; soil and sediment; ICP-MS

引言

土壤和沉积物作为生态环境的重要组成部分, 其重金属污染不仅会破坏土壤结构、影响植物生长, 还会通过食物链富集进入人体, 对生态系统安全和人体健康构成潜在威胁。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 技术因具有灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、可同时实现多元素快速测定等技术优势, 已成为环境样品中重金属分析的主流技术。在生态环境监测中, 测定土壤和沉积物需要对样品进行前处理, 一般采用微波消解和电热板消解^[1]。土壤和沉积物样品在测定过程中, 由于基体比较复杂, 干扰因子较多, 测定结果会出现偏差。本研究以《土壤和沉积物 19 种金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 1315—2023) 为参照, 优选仪器工作参数, 结合元素校正方程, 旨在为土壤和沉积物中重金属的日常监测提供标准化、可操作的分析方法, 同时验证实验室开展该项目的检测能力。

一、实验

(一) 方法原理

高温条件下, 电感耦合等离子体作为离子源将样品完全原子化和离子化为正离子, 再用质谱按质荷比 (m/z) 分离并定性/定量分析, 在一定浓度范围内, 离子的质荷比信号响应值与其浓度成正比。

(二) 主要仪器和试剂

1. 主要试剂

多元素金属混合标液 (AccuStandard 公司, 1000 mg/L, 含 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb); Sc、Rh、In、Re、Bi 内标溶液 (国家标准物质中心, 100 mg/L); Li、Co、In、U 仪器调谐液 (赛默飞世尔科技有限公司, 10 μ g/L); 高纯 Ar (纯度 $\geq 99.999\%$); 实验用水为超纯水 (电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25

作者简介: 赵斌 (1989.10—), 男, 汉族, 本科, 云南楚雄人, 工程师, 主要从事: 生态环境监测工作。

℃)；硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯；

土壤和沉积物有证标准物质：土壤分析标准物质 GSS-1、GSS-14（国家标准物质中心，证书号分别为 GBW07401、GBW07434）

2.主要仪器及参数

ICAP-RQ电感耦合等离子体质谱仪（赛默飞世尔公司），全自动电热消解仪 T-60（普利泰科），超纯水机（优普公司），电子分析天平（感量0.0001 g，瑞士梅特勒-托利多公司）；50 mL具塞容量瓶（A级）。

表1 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
入射功率	1550w	测定模式	KED
冷却气流量	14.0L/min	泵速	40rps
辅助器流量	0.8L/min	清洗时间	45s
雾化器流量	1.0L/min	进样时间	30s
采样深度	5mm	驻留时间	0.05
雾化器温度	2.71℃	扫描次数	20

（三）样品前处理

称取不大于0.2g样品加入坩埚，加水润湿后分别加入6mL硝酸、2mL盐酸、1mL氢氟酸于通风橱内电热板（全自动消解仪）进行消解。消解程序为：加热至120℃，保持60min，加热140℃至消解液约2mL。冷却后加入1mL高氯酸，180℃赶酸至白烟冒尽，使样品呈淡黄色粘稠状态^[2]。使用1%硝酸温热定容至50mL容量瓶待测。

（四）样品测定

用Li、Co、In、U调谐液进行仪器开机调谐优化，以金属标准溶液为横坐标，以内标校正后对应元素信号响应值为纵坐标，绘制标准曲线。标准曲线绘制情况见表2。

表2 标准曲线绘制情况

项目	校准曲线方程	相关系数（r）
Cr	Y=17261.41x+18623.01	0.9998
Ni	Y=7946.9x+4199.641	0.9997
Cu	Y=22610x+10204.62	0.9998
Zn	Y=4976x+35794.31	0.9998
Cd	Y=11557x+438.937	0.9998
Pb	Y=179334x+96817.53	0.9998

（五）方法检出限及测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A.1规定，进行方法检出限验证。空白样品按照与试样制备相同的步骤进行空白试样的制备，保证空白试样和试样的加酸量一致。空白试验检出对应金属浓度，计算8次平行测定结果的标准偏差，其中，当n为8次，置信度为99%时，t（7，0.99）=2.998。以4倍的样品检出限作为测定下限。按公式（2）和公式（3）计算方法检出限和测定下限。

$$MDL=t(n-1,0.99) \times S \tag{2}$$

$$RQL=4 \times MDL \tag{3}$$

式中：MDL——方法检出限；n——样品的平行测定次数；t——自由度为n-1，置信度为99%时的分布（单侧）；S——n次平行测定的标准偏差；RQL——测定检出限^{[3]-[4]}。

经本次实验验证，6种金属元素方法检出限为0.007mg/kg ~ 5mg/kg，测定下限为0.028mg/kg ~ 20mg/kg，符合标准方法要求。

（六）精密度

根据《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规范》（中国环境监测总站2023年12月），选择土壤实际样品平行测定6次的方式进行方法精密度验证。称量一份过100目筛的土壤样品，按照方法要求的样品分析测试全部流程进行分析测定，计算相对标准偏差。经验证，对土壤样品进行7次平行测定，各金属元素的室内相对标准偏差范围为0.82% ~ 5.4%，符合标准方法要求^{[5]-[6]}。

（七）正确度

根据《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规范》（中国环境监测总站2023年12月）采用有证标准物质进行正确度的验证。分别称取不大于0.2g的有证标准物质样品，按照电热板消解方法要求对样品进行消解。消解完成后的消解液按照表1的仪器设备条件对样品进行分析测试，判断测定浓度是否在有证标准物不确定度范围内。测定结果见表3。

表3 有证标准样品测定结果 单位：mg/kg

		Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GSS-1	1	65	21.2	20	665	4.1	95
	2	60	20.6	20	672	4.2	96
	3	62	21.2	20	692	4.2	94
	平均值	62	21.0	20	676	4.2	95
	相对误差（%）	0.0	2.9	-4.8	-0.59	-2.3	-3.1
GSS-14	1	69	33	26.6	102	0.20	31
	2	68	33	26.1	93	0.19	31
	3	71	33	27.7	93	0.20	32
	平均值	69	33	26.8	96	0.20	31
	相对误差（%）	-1.4	0.0	-2.2	0.0	0.0	0.0

经验证，对有证标准样品分别进行3次测定，3次测定结果平均值均在其不确定度范围内，各金属元素的相对误差范围为-4.8% ~ 2.9%，符合标准方法要求^{[7]-[8]}。

二、实际样品测定

（一）样品测定结果

按照标准方法要求，取制备好的土壤样品，一份用于测定干物质含量，一份用于制备试样进行测定。土壤实际样品干物质含量为98.0%，实际样品各元素测定结果见表4。

表4 实际样品各元素测定结果 单位：mg/kg

测定元素	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
样品浓度	99	17.8	13.8	5L	0.05	43

（二）质量控制

本次方法验证中，空白试验各元素测定结果均低于方法测定下限；测定标准曲线相关系数均大于0.9995；平行样测定结果相对偏差均小于25%；有证标准物质的各元素测定结果为-6.5% ~ 7.8%之间，内标Rh响应值范围为88.3% ~ 96.3%，

内标 In 响应值范围为 93.5% ~ 96.4%，满足的方法要求^{[9]~[10]}。

三、结论

综上所述，采用四酸对土壤和沉积物进行消解前处理后用电感耦合等离子体质谱法测定铬、铜、锌、铅、镉、镍 6 种元素，其方法检出限、精密度、正确度均能满足参照方法：《土壤和沉

积物 19 种金属元素总量的测定电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315-2023）的要求，有证标准物质的测试结果均在不不确定度范围内。表明本实验室具备采用该方法进行土壤和沉积物 6 种金属元素总量的测定的能力。该方法体现了 ICP-MS 同时多元素分析测定的检出限低、动态线性范围宽，稳定度高，准确性好的特点，值得在测定土壤和沉积物广泛推广。

参考文献

-
- [1] 生态环境部. 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法 :HJ 1315-2023 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2023.
- [2] 中国环境监测总站. 生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南 [M]. 2023.
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 王建华, 李艳, 张莉. ICP-MS 技术在环境重金属监测中的应用进展 [J]. 环境科学与技术, 2020, 43(S1): 201-208.
- [5] 彭杨, 吴静, 晁景波, 等. 土壤 / 沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法 [J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175-182.
- [6] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则 : HJ 168-2020 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [7] 中国环境监测总站. 生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定 [Z]. 北京: 中国环境监测总站, 2023.
- [8] 李家科, 沈冰, 杨志峰. 土壤重金属消解方法的对比研究 [J]. 环境科学研究, 2019, 32(5): 876-882.
- [9] 胡静霞, 吴伟, 王鹏. 土壤样品前处理方法对 ICP-MS 测定重金属结果的影响 [J]. 环境监测管理技术, 2021, 33(2): 56-59.
- [10] 周富强, 刘松, 冉菲, 等. 四酸微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 6 种重金属元素 [J]. 理化检验 (化学分册), 2021, 57(9): 799-803.