

# 土壤中八大重金属的测定

## 土壤中 Cr、Cd、As、Pb、Hg、Cu、Ni、Zn 元素含量

### 1. 前言:

参考标准 NY/T 1613-2008, 采用王水回流法消解土壤样品, 以内标法进行 ICP-MS 测定。计算方法检出限、重现性, 参考标准 GB/T 22105.3-2008, 采用四酸消解土壤样品计算方法检出限、重现性, 参考标准 GB/T 22105.1-2008, 采用微波消解土壤样品计算方法检出限、重现性。王水回流法结果为各元素检出限在 0.00039~0.00201ug/L 之间, 四酸消解结果为各元素检出限在 0.00017001~0.00253902ug/L 之间, 微波消解结果为各元素检出限在 0.00005398~0.00581769ug/L 之间

### 2. 实验部分

#### 2.1 试剂及仪器

HNO<sub>3</sub> (G.R.);

HF (G.R.);

HCl (G.R.);

硝酸 (A.R., Scharlau)

过氧化氢 (G.R., 国药集团)

元素标液 (10μg/ml)

土壤标样 (GSS-5、GSS-7、GSR-4, 地矿部物化探所、测试所);

实验所用水为电阻率达到 18.25MΩ·cm 超纯水;

电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS2000, 江苏天瑞仪器股份有限公司)

BS 224S 电子天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司, 0.1mg);

EPED-40T 实验室级超纯水机 (南京易普易达科技发展有限公司);

EG35A 电子控温加热板 (北京莱博泰科仪器有限公司);

移液枪 (德国普兰德, 10-100uL、100-1000uL);

微波消解仪 (上海屹尧科技发展有限公司 WD-8000)

试验所用水均为二次去离子水(电阻率达 18.25MΩ·cm), 所用器皿均用 20% HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡过夜。

#### 2.2 实验过程

##### 2.2.1 样品前处理:

##### 王水回流法

称取约 0.25g (精确至 0.1mg) 通过 0.149mm 孔径筛的土壤标准样品, 加入

少许超纯水润湿土样，加入 5mL 硝酸，在电热板上加热 20min，在加入 10mL 盐酸，盖上表面皿，放在电热板上加热 2 小时，静置过夜，定容 100mL，同时加入 Rh 内标溶液。同时做样品空白。

#### 四酸消解法：

准确称取 0.2g 土壤标样，加少许超纯水润湿土样，加入 5mL 盐酸 (G.R)，2mL 硝酸 (G.R)，盖上表面皿放置过夜。然后置于电热板上加热消解至残液较少时取下稍冷，加入 2mL 氢氟酸 (G.R) 加热至残液为 1~2mL 时取下稍冷，加入 3mL 高氯酸 (A.R)，加热至冒烟完全，加入 3mL 硝酸，加热使盐类溶解，取下冷却，转移至 100mL 容量瓶中，同时加入 Rh 内标溶液。同时做样品空白。

#### 微波消解法：

准确称取 0.2g 土壤标样，加少许超纯水润湿土样，加入 5mL 硝酸 (G.R)，2mL 过氧化氢 (G.R)，3mL 氢氟酸 (G.R) 进行微波消解，消解程序见表 1。待消解完成后，取出置于 100℃ 温控加热板上加热至近干，取下稍冷，加入 1.5mL 硝酸并用少量水冲洗内壁，待盐类溶解后取下冷却，转移至 50mL 容量瓶中。

表 1 微波消解程序

	温度/℃	压力/atm	保温时间/min	功率/w
1	120	25	15	1000
2	130	25	15	1000
3	180	30	30	1000
4	200	35	30	1000

### 2.2.2 标液配制

分别移取适量 10μg/ml 单元素标液，按表 2 配制成各元素对应浓度的系列标准溶液。

表 2 各元素标液浓度 (ug/L)

元素	STD11	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Cr	0	2	5	10	20	50
Cd	0	0.1	0.2	0.5	1	2
Pb	0	2	5	10	20	50
Cu	0	2	5	10	20	50
Ni	0	2	5	10	20	50
Zn	0	2	5	10	20	50
As	0	2	5	10	20	50
Hg	0	0.5	1	2	5	/

### 2.2.3 样品测试

调谐液：分别取 0.25mL 10mg/L Co、In、Ba、Ce、U 单元素标液至 250mL 容量瓶中，以 1% $\text{HNO}_3$  (v/v) 定容。

利用 10ug/L 调谐液优化仪器工作参数，使其灵敏度最佳，同时确保氧化物及双电荷产率低于 3%，具体工作参数见表 3。在仪器最佳工作参数条件下，以内标法进行测试。

表 3 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	雾室冷却温度/°C	2
辅助气流量/L/min	0.75	扫描方式	片扫
载气流量/L/min	0.9	采集点数	10
RF 功率/W	1200	重复次数	3

## 3. 实验数据

### 3.1 王水回流法

#### 3.1.1 检出限

在仪器最佳工作参数条件下，对样品空白溶液平行测定 7 次，计算其标准偏差 (SD)，并以 3SD 所对应的浓度为检出限，详细数据见表 4。

表 4 检出限测试数据

元素	$^{52}\text{Cr}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{65}\text{Cu}$	$^{68}\text{Zn}$	$^{114}\text{Cd}$	$^{208}\text{Pb}$
1	0.02015182	0.00163978	0.003881	0.01194380	0.00181263	0.01314606
2	0.02003156	0.00150789	0.00390232	0.01179948	0.00168556	0.01434941
3	0.01993084	0.00159612	0.0042528	0.01257690	0.00199493	0.01455504
4	0.02007269	0.00191478	0.0037975	0.01375808	0.00201116	0.01659130
5	0.02080985	0.00187358	0.00386150	0.0121924	0.00179614	0.01445595
6	0.02000432	0.00163157	0.00424818	0.0126546	0.00202887	0.01423249
7	0.01922695	0.00163201	0.00453354	0.01198460	0.00179386	0.01418822
ave.	0.02003	0.00169	0.00407	0.01242	0.00187	0.01450
SD	0.00046	0.00015	0.00028	0.00067	0.00013	0.00103
D.L./ug/L	0.00138	0.00045	0.00084	0.00201	0.00039	0.00309

#### 3.1.2 样品测试数据

对每个标样的三份平行样进行测试，计算其待测元素含量，详细数据见表 5、6、7；另外于不同日期对三个土壤标样进行处理后测试，详细数据见表 8、9、

10。

表 5 标样 GSS-5 王水回流法测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	104.3104	42.4558	125.6996	447.3632	458.989
2	93.6162	47.8182	130.2252	505.28	532.1658
3	93.2076	42.321	134.013	464.9872	493.6878
ave.	97.0447	44.19833	129.9792	472.54346	494.94753
标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.4661	0.5686	545.015	515.586	546.8378
2	0.4667	0.6292	574.1304	542.383	574.8196
3	0.4647	0.8054	563.6302	534.3146	562.2892
ave.	0.4658	0.5989	560.9252	530.7612	561.3155
标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	552±44	552±44	552±44

表 6 标样 GSS-7 王水回流法测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	300.096	245.1358	73.5612	123.1016	105.7834
2	343.0254	287.3678	82.2232	135.7014	123.8236
3	331.066	270.4852	81.9452	154.3358	141.5274
ave.	324.7291	267.6629	79.2432	137.7129	123.7114
标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.036	0.0601	13.0396	12.1768	13.1321
2	0.0359	0.4501	15.1413	14.5363	15.1809
3	0.0358	0.0897	15.2941	14.4382	15.4813
ave.	0.0359	0.0749	14.49166	13.7171	14.5981
标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	14±4	14±4	14±4

表 7 标样 GSD-9 王水回流法测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	39.5477	27.6054	28.1193	68.7873	78.3976
2	47.3159	26.0188	26.8411	60.4146	64.3613
3	39.3911	58.3119	34.5307	82.7723	78.0871
ave.	42.0849	26.8121	29.8303	70.6580	73.6153
标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.2507	0.269	17.5994	13.4533	12.8877
2	0.249	0.2672	17.2962	13.1579	12.9763

3	0.2497	0.2977	16.9851	13.4	12.6574
ave.	0.2498	0.2779	17.2935	13.3370	12.8404
标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	23±4	23±4	23±4

表 8 标样 GSS-5 王水回流法测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	92.5579	30.2377	124.3196	426.9633	441.0896
2	98.1515	31.3243	143.5759	516.9042	521.8363
3	85.1402	28.8500	132.6697	491.1076	495.1689
ave.	91.9499	30.1373	133.5217	478.3251	486.0316
标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.3478	0.3981	536.0104	494.7216	527.2149
2	0.3842	0.4345	604.2920	555.7568	595.4986
3	0.3468	0.471	582.4116	533.1519	575.6828
ave.	0.3596	0.4349	574.2380	527.8768	566.1321
标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	552±44	552±44	552±44

表 9 标样 GSS-7 王水回流法测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	370.5233	280.9986	105.9278	199.7148	199.7057
2	353.0803	285.0680	98.47525	194.6640	195.2806
3	350.3849	284.1794	100.9569	184.9352	180.5308
ave.	357.9962	283.4153	101.7867	193.1047	191.8391
标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.0530	0.0623	14.7650	13.3343	14.5842
2	0.0523	0.0711	14.3659	13.0339	14.1317
3	0.0541	0.1114	14.3908	12.9449	14.1556
ave.	0.0531	0.0816	14.5073	13.1044	14.2905
标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	14±4	14±4	14±4

表 10 标样 GSD-9 王水回流法测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	40.3985	25.0329	25.5969	57.5391	61.8868
2	46.6202	29.9100	31.4716	74.6367	77.9100
3	44.2604	29.2233	27.2811	63.6890	67.4255

ave.	43.7597	28.0554	28.1165	65.2883	69.0741
标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.1806	0.1955	20.6322	18.6344	20.2021
2	0.2158	0.2155	20.9095	18.9360	20.5003
3	0.2212	0.2145	20.8252	18.7131	20.1456
ave.	0.2059	0.2085	20.7890	18.7612	20.2827
标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	23±4	23±4	23±4

### 3.1.3 重现性及标准值

将不同日期的两批样品测试结果与标准值对比，详见表 11。

表 11 重现性数据

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
GSS-5-1	97.0447	44.19833	129.9792	472.5434	494.9475
GSS-5-2	91.9499	30.1373	133.521	478.325	486.031
GSS-5标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39
GSS-7-1	324.7291	267.6629	79.2432	137.7129	123.7114
GSS-7-2	357.9962	283.4153	101.7867	193.1047	191.839
GSS-7标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17
GSD-9-1	42.0849	26.8121	29.8303	70.6580	73.6153
GSD-9-2	43.7597	28.0554	28.1165	65.2883	69.0741
GSD-9标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
GSS-5-1	0.4658	0.5989	560.9252	530.7612	561.3155
GSS-5-2	0.35968	0.43491	574.2380	527.8768	566.1321
GSS-5标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	552±44	552±44	552±44
GSS-7-1	0.0359	0.0749	14.4916	13.7171	14.5981
GSS-7-2	0.05317	0.08169	14.5073	13.1044	14.2905
GSS-7标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	14±4	14±4	14±4
GSD-9-1	0.2498	0.2779	17.2935	13.3370	12.8404
GSD-9-2	0.2059	0.2085	20.7890	18.7612	20.2827
GSD-9标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	23±4	23±4	23±4

## 3.2 四酸消解

### 3.2.1 检出限

在仪器最佳工作参数条件下，对样品空白溶液平行测定 7 次，计算其标准偏差 (SD)，并以 3SD 所对应的浓度为检出限，详细数据见表 12。

表 12 检出限测试数据

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
1	0.023618	0.001961	0.002068	0.004589	0.005836	0.009489	0.010111

2	0.022877	0.001961	0.00177	0.004267	0.005382	0.007659	0.009887
3	0.022402	0.002517	0.001919	0.004528	0.006131	0.007855	0.009625
4	0.023015	0.002017	0.00176	0.004481	0.005903	0.007202	0.010127
5	0.022379	0.001886	0.002047	0.004393	0.006232	0.00779	0.010494
6	0.021641	0.00198	0.002006	0.004472	0.006819	0.007985	0.009843
7	0.021119	0.001921	0.001786	0.004918	0.006251	0.007796	0.010165
ave.	0.02243585	0.00203471	0.001908	0.00452114	0.00607914	0.007968	0.010036
SD	0.00084634	0.00021672	0.00013569	0.00020297	0.00044330	0.00071530	0.00027948
D.L. /ug/L	0.00253902	0.00065017	0.00040708	0.00060891	0.00132992	0.00214592	0.00083846
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>200</sup> Hg	<sup>202</sup> Hg	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.000056	0.000342	0.000519	0.00051	0.01670579	0.01581	0.035674
2	0.00002	0.000422	0.00042	0.000663	0.01751515	0.016483	0.036586
3	0.00007	0.000421	0.000404	0.000454	0.01701363	0.015179	0.036358
4	0.000047	0.000352	0.000485	0.000512	0.01836677	0.014683	0.036958
5	0.000051	0.00047	0.000361	0.000555	0.01801832	0.015678	0.036655
6	0.000051	0.000356	0.000592	0.000367	0.01719746	0.015152	0.036269
7	0.000035	0.000478	0.000569	0.000576	0.01654991	0.014432	0.036001
ave.	0.0000471	0.00040585	0.00047857	0.00051957	0.01733815	0.01534528	0.03635728
SD	0.00001588	0.00005667	0.00008711	0.00009375	0.00067061	0.00070223	0.00042883
D.L. /ug/L	0.00004764	0.00017001	0.00026133	0.00028125	0.00201183	0.00210669	0.00128649

### 3.2.2 样品测试数据

对每个标样的三份平行样进行测试，详细数据见表 13、14、15；另外于不同日期重新消解三个土壤标样并进行测试，详细数据见表 16、17、18。

表 13 标样 GSS-5 四酸消解测量值（单位：mg/kg）

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	110.8817	58.5823	136.5077	521.2315	517.1778
2	108.4564	37.9259	110.7647	479.6627	480.6834
3	123.3321	45.5407	147.3868	537.8793	532.0442
ave.	114.2234	47.3496	131.5531	512.9245	509.9684
标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.51457	0.99105	582.6819	542.9733	576.5194
2	0.52052	1.00250	589.8022	551.5013	586.8783
3	0.47010	0.96303	615.7724	574.3209	610.4387
ave.	0.50173	0.98553	596.0855	556.2652	591.2788
标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	552±44	552±44	552±44

表 14 标样 GSS-7 四酸消解测量值（单位：mg/kg）

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
----	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

1	390.7702	267.5844	99.83741	287.2177	278.1018
2	299.1035	259.4019	106.2729	135.7169	143.6230
3	380.4065	286.1863	105.0443	206.4817	212.8278
ave.	356.7601	271.0575	103.7182	209.8054	211.5175
标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17
元素	<b><sup>111</sup>Cd</b>	<b><sup>114</sup>Cd</b>	<b><sup>206</sup>Pb</b>	<b><sup>207</sup>Pb</b>	<b><sup>208</sup>Pb</b>
1	0.15197	0.13505	12.9167	11.6571	12.7044
2	0.12266	0.12868	13.6204	12.3421	13.2660
3	0.11017	0.14630	13.6819	12.3187	13.2776
ave.	0.12827	0.13668	13.4063	12.1060	13.0826
标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	14±4	14±4	14±4

表 15 标样 GSD-9 四酸消解测量值 (单位: mg/kg)

元素	<b><sup>52</sup>Cr</b>	<b><sup>60</sup>Ni</b>	<b><sup>65</sup>Cu</b>	<b><sup>66</sup>Zn</b>	<b><sup>68</sup>Zn</b>
1	74.55829	38.46153	34.57738	95.76923	113.0629
2	77.28940	33.14212	32.28020	92.16061	108.0589
3	74.19044	31.18908	30.76969	75.24366	92.40387
ave.	75.34604	34.26425	32.54242	87.72450	104.5085
标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5
元素	<b><sup>111</sup>Cd</b>	<b><sup>114</sup>Cd</b>	<b><sup>206</sup>Pb</b>	<b><sup>207</sup>Pb</b>	<b><sup>208</sup>Pb</b>
1	0.30318	0.39762	25.47724	23.18767	25.69832
2	0.30144	0.39534	22.87976	18.86325	20.45650
3	0.30732	0.40305	22.43321	19.42519	21.77673
ave.	0.30398	0.39867	23.59674	20.49204	22.64385
标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	23±4	23±4	23±4

表 16 标样 GSS-5 四酸消解测量值 (单位: mg/kg)

元素	<b><sup>52</sup>Cr</b>	<b><sup>60</sup>Ni</b>	<b><sup>65</sup>Cu</b>	<b><sup>66</sup>Zn</b>	<b><sup>68</sup>Zn</b>
1	107.3918	40.11090	145.8520	593.5993	594.2240
2	116.8598	35.95954	147.5035	480.7578	479.6681
3	113.3031	36.41033	144.0050	532.7446	543.1789
ave.	112.5182	37.49359	145.7868	535.7005	539.0237
标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39
元素	<b><sup>111</sup>Cd</b>	<b><sup>114</sup>Cd</b>	<b><sup>206</sup>Pb</b>	<b><sup>207</sup>Pb</b>	<b><sup>208</sup>Pb</b>
1	0.461592	0.764764	589.0534	547.7659	580.1294
2	0.413138	0.693168	619.7145	568.6355	609.7432
3	0.441284	0.740101	629.2608	581.6199	619.6423
ave.	0.438672	0.732677	612.6762	566.0071	603.1716
标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	552±44	552±44	552±44

表 17 标样 GSS-7 四酸消解测量值 (单位: mg/kg)

元素	<b><sup>52</sup>Cr</b>	<b><sup>60</sup>Ni</b>	<b><sup>65</sup>Cu</b>	<b><sup>66</sup>Zn</b>	<b><sup>68</sup>Zn</b>
----	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------



1	390.0320	271.6305	101.0636	159.5337	155.0061
2	395.4017	264.4322	103.7171	168.8516	164.6959
3	383.4911	273.3967	101.7883	147.6710	137.1270
ave.	389.6416	269.8198	102.1897	158.6854	152.2763
标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.19032	0.18183	14.78500	13.39567	14.68470
2	0.177217	0.176740	15.00700	13.59681	14.90519
3	0.199863	0.187406	15.58671	14.20291	15.28455
ave.	0.189135	0.181992	15.12624	13.73180	14.95814
标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	14±4	14±4	14±4

表 18 标样 GSD-9 四酸消解测量值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
1	59.81681	25.88303	26.34593	95.01921	105.0183
2	64.40214	30.85052	29.34942	65.36019	70.16039
3	60.76466	29.84478	28.66560	62.99612	67.46471
ave.	61.66120	28.85944	28.12032	74.45851	80.88116
标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.205392	0.262328	26.41759	24.08170	26.05814
2	0.241865	0.296159	25.72085	23.24435	25.10543
3	0.207475	0.257301	26.53278	24.52115	26.08492
ave.	0.218244	0.271929	26.22374	23.94907	25.74950
标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	23±4	23±4	23±4

### 3.2.3 重现性和标准值的对比

将不同日期的两批样品测试结果与标准值对比, 详见表 19。

表 19 重现性及标准值 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn
GSS-5-1	114.2234	47.34967	131.5531	512.9245	509.9684
GSS-5-2	112.5182	37.49359	145.7868	535.7005	539.0237
GSS-5标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39
GSS-7-1	356.7601	271.0575	103.7182	209.8054	211.5175
GSS-7-2	389.6416	269.8198	102.1897	158.6854	152.2763
GSS-7标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17
GSD-9-1	75.3460	34.2642	32.5424	87.7245	104.5085
GSD-9-2	61.6612	28.8594	28.1203	74.4585	80.8811
GSD-9标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
GSS-5-1	0.5017	0.9855	596.0855	556.2652	591.2788

GSS-5-2	0.4386	0.7326	612.6762	566.0071	603.1716
GSS-5标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	552±44	552±44	552±44
GSS-7-1	0.1282	0.13668	13.4063	12.1060	13.0826
GSS-7-2	0.1891	0.18199	15.1262	13.7318	14.9581
GSS-7标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	14±4	14±4	14±4
GSD-9-1	0.3039	0.3986	23.5967	20.4920	22.6438
GSD-9-2	0.2182	0.2719	26.2237	23.9490	25.7495
GSD-9标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	23±4	23±4	23±4

### 3.3.1 微波消解

#### 3.3.1 检出限

在仪器最佳工作参数条件下，对样品空白溶液平行测定 7 次，计算其标准偏差 (SD)，并以 3SD 所对应的浓度为检出限，详细数据见表 20。

表 20 检出限测试数据

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
1	0.02177	0.00189	0.0025	0.01091	0.02003	0.02046	0.11873
2	0.0221	0.00201	0.00238	0.01144	0.02071	0.01987	0.11943
3	0.02318	0.00251	0.00261	0.01019	0.02105	0.01991	0.11593
4	0.02217	0.00195	0.00232	0.0105	0.02076	0.02135	0.11996
5	0.02307	0.00259	0.00273	0.011	0.0202	0.02041	0.11664
6	0.02362	0.00176	0.00353	0.01069	0.0197	0.0208	0.12131
7	0.02247	0.0022	0.00302	0.01113	0.02002	0.02098	0.11725
ave.	0.02262571	0.00213	0.00272714	0.01083714	0.02035285	0.02054	0.11846428
SD	0.00067500	0.00031680	0.00042464	0.00041536	0.00049056	0.00054564	0.00193922
D.L. /ug/L	0.00202500	0.00095042	0.00127393	0.00124608	0.00147 170	0.00163694	0.00581767
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>200</sup> Hg	<sup>202</sup> Hg	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.00006	0.00078	0.00022	0.00029	0.03687	0.03273	0.07671
2	0.00012	0.00077	0.00027	0.00034	0.03609	0.03126	0.07527
3	0.0001	0.00079	0.00026	0.00032	0.03516	0.03057	0.07606
4	0.00013	0.00078	0.00026	0.00033	0.03553	0.03179	0.07658
5	0.00006	0.00066	0.00031	0.00031	0.0361	0.03154	0.07535
6	0.00014	0.00086	0.00026	0.00033	0.03658	0.0304	0.07605
7	0.00009	0.00097	0.00028	0.00034	0.0357	0.0322	0.07642
ave.	0.0001	0.00080142	0.00026571	0.00032285	0.03600428	0.03149857	0.07606285
SD	0.00003214	0.00009476	0.00002699	0.00001799	0.00059550	0.00083875	0.00057019
D.L. /ug/L	0.00009643	0.00028430	0.00008097	0.00005398	0.00178652	0.00251627	0.00171058

### 3.3.2 样品测试数据

对每个标样的三个平行样进行测试，详细数据见表 21、22、23。

表 21 微波消解测量值 GSS-5 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
1	116.928111	40.6140307	153.466038	513.472236	498.185423	445.36
2	128.939379	45.6214884	170.146377	551.133316	533.093395	439.40
3	140.708642	48.5039506	166.331111	593.671111	578.476049	499.99
ave.	128.858710	44.9131565	163.314509	552.758888	536.584956	442.36
标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39	412±24
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>202</sup> Hg	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.62109320	1.17616509	0.21104	620.731284	568.310857	605.147744
2	0.61741991	1.16920897	0.20307	605.858551	555.240019	592.324544
3	0.67916296	1.21157037	0.22058	654.126419	607.973333	646.850864
ave.	0.63922536	1.18564814	0.21155	626.905418	577.174736	614.774384
标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	0.29±0.04	552±44	552±44	552±44

表 22 微波消解测量值 GSS-7 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
1	435.327102	294.525332	113.399163	142.863994	142.400885	183.89
2	417.052098	291.541481	112.172592	146.040493	148.305679	56.34
3	433.803439	300.802457	112.167321	144.368059	142.852579	97.17
ave.	428.727547	295.623090	112.579692	144.424182	144.519714	/
标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17	4.8±1.9
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>202</sup> Hg*	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.51229463	0.34172651	28.10	9.05908509	8.28166994	9.01174372
2	0.42267407	0.37194814	22.99	16.3940271	15.2312345	16.4433185
3	0.39720393	0.34472973	24.92	16.4829508	15.1711154	16.5478845
ave.	0.44405754	0.35280146	25.34	13.9786877	12.8946733	14.0009822
标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	61±8	14±4	14±4	14±4

表 23 微波消解测量值 GSD-9 (单位: mg/kg)

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
1	85.2225331	33.6668139	34.8002454	81.4679921	90.6464408	187.28
2	86.1280649	32.3968488	35.3666174	91.9170359	102.287641	9.29
ave.	85.6752990	33.0318313	35.0834314	86.6925140	96.4670412	9.29
标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5	8.4±1.4
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>202</sup> Hg	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
1	0.29215513	0.33480608	/	27.4541801	24.8502110	26.2346588
2	0.33106351	0.35250123	/	27.8707607	25.1479049	26.5274938

ave.	0.31160932	0.34365365	/	27.6624704	24.9990580	26.3810763
标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	/	23±4	23±4	23±4

### 3.3.3 重现性及标准值

分别于不同日期消解三份土壤标样，并进行测试，详细数据见表 24。

表 24 重现性及标准值（单位：mg/kg）

元素	<sup>52</sup> Cr	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
GSS-5-1	128.86	44.91	163.31	552.76	536.76	/
GSS-5-2	115.88	35.91	147.06	482.11	484.64	442.36
GSS-5标准值	118±10	40±5	166±9	494±39	494±39	412±24
GSS-7-1	428.73	295.62	112.58	144.42	144.52	/
GSS-7-2	403.27	272.72	105.91	174.93	169.06	/
GSS-7标准值	410±35	276±23	97±9	142±17	142±17	4.8±1.9
GSD-9-1	85.67	33.03	35.08	86.69	96.47	/
GSD-9-2	86.47	32.56	34.89	80.52	85.41	9.29
GSD-9标准值	85±10	32±4	32±3	78±5	78±5	8.4±1.4
元素	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>202</sup> Hg	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
GSS-5-1	0.64	1.18	/	626.90	577.17	614.77
GSS-5-2	0.67	1.14	211.55	617.87	570.14	614.91
GSS-5标准值	0.45±0.09	0.45±0.09	0.29±0.04	552±44	552±44	552±44
GSS-7-1	0.44	0.35	/	13.98	12.89	14.00
GSS-7-2	0.47	0.26	25.34	14.74	13.09	13.96
GSS-7标准值	0.08±0.033	0.08±0.033	61±8*	14±4	14±4	14±4
GSD-9-1	0.31	0.34	/	27.66	24.99	26.38
GSD-9-2	0.37	0.44	/	27.84	25.08	27.05
GSD-9标准值	0.26±0.05	0.26±0.05	/	23±4	23±4	23±4

## 3.1 讨论

### 3.1.2 标准溶液

此次标液浓度梯度为 0、2、5、10、20、50ug/L，其中 Hg 浓度梯度为 0、0.5、1、2、5ug/L；对于样品溶液中含量低的元素，需采取低浓度梯度标液，如 0-5ug/L；

### 3.1.3 检出限

对样品空白溶液平行测试 7 次后，计算其标准偏差，以三倍标准偏差对应的浓度为检出限，王水回流法结果为各元素检出限在 0.00039~0.00201ug/L 之间，四酸消解结果为各元素检出限在 0.00004764~0.00253902ug/L 之间，微波消解结果为各元素检出限在 0.00005398~0.00581769ug/L 之间见表 4、表 12、表 20。

### 3.1.4 重现性

对标准样品 GSS-5、GSS-7、GSD-9 于不同时间不同方法进行消解，分别计算测试样品的结果并对比标准值（表 11、表 19 及表 24），发现：

1) 王水回流法：测定 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 六个元素，其中 Cr 整体测试结果偏低，Zn 需注意防止外界污染（否则通常会使测试结果偏高），其余元素测试结果与标准值吻合；

2) 四酸消解法：测定 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 六个元素，其中 Zn 需注意防止外界污染（否则通常会使测试结果偏高）；GSS-7 砖红壤中 Cd 测试结果明显偏大，其余元素测试结果与标准值较吻合；

3) 微波消解法：测定 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、As、Hg 八个元素，其中 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 与标准值吻合；GSS-5 土壤标样及 GSD-9 水系沉积物中 As 测试结果与标准值吻合，但 GSS-7 砖红壤中 As 测试结果明显异常（见表 22）；Cd 的测试结果整体偏大，考察 Mo、Zr 对其干扰，未发现明显干扰（见附录 A）；Hg 的测试结果整体偏低，且考察 W 对其干扰，未发现明显干扰（见附录 B）。

### 3.1.5 方法选择

王水回流法是部分消解，可能使 Cr 无法完全溶出导致测试结果偏低；

四酸消解法为全消解模式，除 GSS-7 中 Cd 测试结果偏大外，其余元素测试结果与标准值较吻合；

此外，上述两种方法采取电热板消解导致 As、Hg 可能在高温下挥发；

微波消解法为全消解，Hg 测试结果偏低，Cd 测试结果偏大，其余元素测试结果与标准值较吻合。

## 3.2 结论

以 3 种方法运用 ICP-MS/200 测定土壤中 8 大重金属元素结果表明 Cd 的测定适合王水回流法，Cr 的测定适合四酸消解及微波，As、Hg 的测定适合微波消解。ICP-MS/200 完全能够满足土壤中 8 大重金属元素的测定。

## 参考文献

- [1] NY/T 1613-2008 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法
- [2] GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- [3] GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法

[4] GB/T 17137-1997 土壤质量 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

[5] GB/T 17139-1997 土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法

[6] GB/T 22105.3-2008 土壤中总铅的测定

[7] EPA 3052 microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices