

# 电感耦合等离子体质谱测定灌木枝叶中微量元素的样品预处理方法研究

林伟龙<sup>1</sup>, 王正海<sup>1,2,\*</sup>, 王 娟<sup>1</sup>, 蒋丽怡<sup>1</sup>, 范朝焰<sup>3</sup>

- (1. 中山大学地球科学与地质工程学院, 广东 广州 510275;  
2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275;  
3. 中国科学院边缘海地质重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301)

**摘要:** 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定植物样品中微量元素的关键技术是消除植物样品的有机基体效应, 本文通过预处理方法中的酸消解体系、称样量和消解方式消除其影响。以国家标准物质灌木枝叶组合样(GBW07603)为材料进行研究, 对比分析了硝酸-过氧化氢、硝酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-过氧化氢 3 种酸溶体系的消解效果, 以确定最佳酸溶体系, 进而定量研究 2 种称样量(50 mg 和 100 mg)和 3 种消解方式(密封高压二次消解、密封高压一次消解、微波消解)的消解效果, 并以 In 作为内标采用 ICP-MS 测定微量元素含量。结果表明: 硝酸-氢氟酸-过氧化氢酸溶体系的消解效果最好; 50 mg 的测定值更接近于参考值; 微波消解法的测定值明显偏低, 而密封高压二次消解法是灌木枝叶样品预处理的有效方法。

**关键词:** 灌木枝叶; 微量元素; 酸溶体系; 称样量; 消解方式; 电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O657.63      **文献标识码:** A

植物体内微量元素的分布特征对环境修复及矿产勘查具有指示意义<sup>[1-4]</sup>。近年来植物样品中微量元素测试的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[6]</sup>、中子活化分析法(NAA)<sup>[7]</sup>和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[8]</sup>。由于 ICP-MS 检出限低, 能够实现多元素同时分析, 预处理流程较为简单, 具有其他测试方法无法比拟的优势, 已成为地球化学、宇宙化学和环境研究领域元素和同位素分析最重要的技术之一。

利用 ICP-MS 测定植物样品中微量元素容易受到植物有机基体效应的影响, 主要通过样品预处理进行消除。植物样品的预处理主要考虑酸消解体系、样品称样量和消解方法的选择, 其中, 酸消解体系主要有硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢等组合<sup>[9-10]</sup>, 样品称样量主要采用 1 mg 到 1.5 g 不等<sup>[11-12]</sup>, 而消解方法主要有干法灰化、敞开式电热板消解、密封高压湿法消解和微波消解 4 种类型<sup>[13]</sup>。由于干法灰化法在高温下硒、砷、镉、铅、汞

等元素容易挥发, 对环境样品的测试分析影响很大<sup>[14]</sup>, 而电热板消解法操作频繁、试剂消耗大, 开放的实验体系容易带入污染<sup>[15]</sup>, 因此, 这两种方法不适合植物样品的预处理。

本文以国家标准物质灌木枝叶组合样(GBW07603)为材料, 应用 ICP-MS 测定其中的微量元素, 定性分析了硝酸-过氧化氢、硝酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-过氧化氢 3 种酸溶体系的消解效果, 在确定效果最佳的酸溶体系的基础上, 对比研究 2 种样品称样量(50 mg 和 100 mg)和 3 种消解方式(密封高压二次消解、密封高压一次消解、微波消解)的消解效果, 旨在寻求灌木枝叶预处理的最优条件, 为建立更加精确的生物地球化学研究元素测试技术提供支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

X-series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。

收稿日期: 2014-08-23; 修回时期: 2015-06-25; 接受时期: 2015-07-03  
作者简介: 林伟龙, 硕士研究生, 从事生物地球化学研究。E-mail: linwlong@hotmail.com。  
通讯作者: 王正海, 副教授, 主要研究方向为遥感生物地球化学和综合成矿预测。E-mail: wzhenh2008@sina.com。

MUL 9000 超纯水处理装置,ETHOS ONE 微波消解/萃取系统(意大利 Milestone 公司),DHG - 9123A 台式鼓风干燥箱(上海一恒公司),数字控制温电热板(北京莱伯泰科公司)。

1.2 标准样品和主要试剂

生物成分分析标准物质(灌木枝叶,GBW07603):中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

采用美国 Inorganic Ventures 公司的 MSP - 10PPM 作为多元素标准溶液,利用 2% 的硝酸分别稀释至 1、5、10、20、50、100 ng/mL 以备用。

其他实验试剂:硝酸(BV - Ⅲ级,北京化学试剂研究所);氢氟酸(BV - Ⅲ级,北京化学试剂研究所);30% 过氧化氢(优级纯,北京化学试剂研究所);实验用水均为超纯水。

实验所用玻璃容器均在 50% 的硝酸中浸泡 48 h 以上,用超纯水冲 4 ~ 6 遍,晾干,备用。所使用的聚四氟乙烯溶样器每次试验后均分别用一次 50% 盐酸和 50% 硝酸低温浸煮 24 h,再以二次 50% 盐酸和 50% 硝酸浸煮,用超纯水冲 4 ~ 6 遍,晾干,备用。

1.3 样品预处理

实验的样品预处理主要包括称样、酸溶、定容 3 个步骤,如果酸消解体系中含氢氟酸则需增加赶酸的步骤。密封高压二次消解法、密封高压一次消解法和微波消解法 3 种方法的实验条件列于表 1,操作步骤如下,其中称样量和酸消解体系根据设计进行实验。

(1)密封高压二次消解法

在聚四氟乙烯内罐中称取定量样品,加入定量指定酸,密封于不锈钢外套后置于干燥箱中,在 190℃ 温度下加热,24 h 后取出。如加有氢氟酸,则需在电热板上 130℃ 蒸发至干,加入少量硝酸再次蒸干以确保去除氢氟酸。冷却之后加入超纯水、内标和硝酸,再次封闭于不锈钢外套中,在干燥箱中以 190℃ 加热 12 h,最后将溶液用 2% 硝酸定容至 100 mL 以备用。

(2)密封高压一次消解法

在聚四氟乙烯内罐中称取定量样品,加入定量指定酸,密封于不锈钢外套后置于干燥箱中,在 190℃ 温度下加热,24 h 后取出。如加有氢氟酸,则需在电热板上 130℃ 蒸发至干,加入少量硝酸再次蒸干以确保去除氢氟酸。冷却之后加入超纯水、内标和硝酸,于电热板上保持 130℃ 温度 3 h,最后将溶液用 2% 硝酸定容至 100 mL 以备用。

(3)微波消解法

称取定量标准样品置于微波专用聚四氟乙烯消解罐中,加入定量指定酸并置于微波消解仪中,设置 15 min 升温至 210℃,保温 30 min,再自然降温。采用阶梯式升高加热功率的方法,可以避免因反应过于剧烈而使压力骤升。如加有氢氟酸,则将消解罐在电热板上 130℃ 蒸发至干,加入少量硝酸再次蒸干以确保去除氢氟酸。冷却后加入超纯水、内标和硝酸,于电热板上保持 130℃ 温度 3 h,最后将溶液用 2% 硝酸定容至 100 mL 以备用。

2 结果与讨论

2.1 酸消解体系的选择

采用硝酸 - 过氧化氢、硝酸 - 氢氟酸、硝酸 - 氢氟酸 - 过氧化氢 3 种酸消解体系进行对比研究。由于相同溶剂不同比例的酸用量对消解效果具有一定影响<sup>[16]</sup>,本实验选用了 2 mL 硝酸 - 1 mL 过氧化氢、1 mL 硝酸 - 1 mL 过氧化氢、1 mL 硝酸 - 1 mL 过氧化氢 - 0.5 mL 氢氟酸、1 mL 硝酸 - 1 mL 过氧化氢 - 0.3 mL 氢氟酸、1 mL 硝酸 - 0.5 mL 氢氟酸、1 mL 硝酸 - 0.3 mL 氢氟酸 6 种不同的溶剂组合进行实验,对比硝酸、过氧化氢和氢氟酸不同组合及比例下植物样品的消解效果。该实验消解方式采用密封高压二次消解法和微波消解法进行,以定容效果进行定性比较。

不同酸消解体系的消解效果列于表 2,相同的消解体系,即使各酸比例不同,密封高压二次消解法和微波消解法的消解效果基本一致,其中,硝酸 - 过氧化氢消解体系定容后均有白色不溶物,硝酸 - 氢氟酸消解体系定容后溶液基本澄清透明,硝酸 -

表 1 三种消解方式的实验条件

Table 1 Experimental conditions of three digestion methods

方法	仪器装置	溶样装置	反应温度(℃)	溶样总时间(h)	反应压力
密封高压二次消解法	台式鼓风干燥箱	钢套 - 10 mL 聚四氟乙烯罐	190	53	高压
密封高压一次消解法	台式鼓风干燥箱	钢套 - 10 mL 聚四氟乙烯罐	190	24	高压
微波消解法	微波消解/萃取系统	70 mL 微波专用罐	210	1	高压

过氧化氢-氢氟酸消解体系定容后溶液均澄清透明,溶样效果最好。研究表明,灌木枝叶中含有较高纤维含量,白色沉淀主要是 Si、Al、Ti 的难溶氧化物,氢氟酸的引入有利于打开硅的晶格,使晶格中的 Si、Al、Ti 充分溶解,释放其吸附的 Be、Ti、Sb、U 和稀土元素<sup>[17]</sup>,前人相关研究也表明氢氟酸或氟硼酸的引入有利于植物样品的完全消解<sup>[18]</sup>。因此,本实验选用硝酸-过氧化氢-氢氟酸消解体系进行下一步研究。

表2 不同酸消解体系的消解效果对比

Table 2 A comparison of the dissolution effect with different acid digestion system

消解体系	GBW07603(灌木枝叶)的消解效果	
	密封高压二次消解法	微波消解法
2 mL 硝酸-1 mL 过氧化氢	白色沉淀	白色沉淀
1 mL 硝酸-1 mL 过氧化氢	白色沉淀	白色沉淀
1 mL 硝酸-1 mL 过氧化氢-0.5 mL 氢氟酸	澄清透明	澄清透明
1 mL 硝酸-1 mL 过氧化氢-0.3 mL 氢氟酸	澄清透明	澄清透明
1 mL 硝酸-0.5 mL 氢氟酸	基本澄清透明	基本澄清透明
1 mL 硝酸-0.3 mL 氢氟酸	基本澄清透明	基本澄清透明

2.2 称样量的确定

在前人的研究中,密封高压二次消解法、密封高压一次消解法和微波消解法所用称样量基本一致<sup>[9,19]</sup>,本实验结合现有投入应用的实验情况,以密封高压二次消解法消解样品,对 50 mg 和 100 mg 两种称样量进行研究,利用硝酸-过氧化氢-氢氟酸消解体系进行消解,定容后的溶液进行 ICP-MS 上机测试。

表3 的测试结果表明,两种称样量的测定值都基本与标准值一致;但随着称样量的增加,100 mg 的样品消解不如 50 mg 的样品消解完全,测定结果普遍偏低,主要因为称样量增加导致基体效应增大,这一结论与前人研究相吻合<sup>[12]</sup>。值得注意的是,前人研究认为称样量过小会影响取样的代表性,导致部分元素分析结果偏低<sup>[20]</sup>,而本实验采用的国家标准样品为固态近粉末状,样品均匀,因此不出现这一问题。针对本实验的灌木枝叶样品,称样量为 50 mg 较为适合。

2.3 消解方式的选择

根据消解方法流程,实验过程选用 50 mg 称样量,密封高压一次消解法和密封高压二次消解法均选用 1 mL 硝酸-0.2 mL 过氧化氢-0.1 mL 氢氟酸的酸消解体系,微波消解法选用 7 mL 硝酸-0.4 mL

表3 不同称样量对元素测定的影响

Table 3 Effect of sampling weight on element determination

元素 (所用同位素)	GBW07603 标准值 (μg/g)	测定值(μg/g)	
		称样量 (50 mg)	称样量 (100 mg)
Sc(45)	0.32 ± 0.04	0.334	0.285
V(51)	2.4 ± 0.4	2.30	2.18
Co(59)	0.41 ± 0.05	0.457	0.440
Ni(60)	1.7 ± 0.3	1.42	1.14
Cu(65)	6.6 ± 0.8	6.06	5.91
Rb(85)	4.5 ± 0.6	3.87	3.79
Sr(88)	246 ± 16	292.8	280.5
Ba(137)	18 ± 2	18.5	18.1
Sm(147)	0.19 ± 0.02	0.192	0.193
Eu(153)	0.039 ± 0.003	0.040	0.038
Hf(178)	(0.15)	0.04	0.03
Th(232)	0.36 ± 0.04	0.339	0.318
U(238)	(0.12)	0.116	0.115

注:“标准值”一列中,括号内的数值为参考值。本实验涉及元素检测下限为(0. x ~ x) ng/g,准确度均优于 5%。

过氧化氢-0.2 mL 氢氟酸的酸消解体系。样品预处理后通过 ICP-MS 进行测试,获得稀土元素等 27 种微量元素含量。

由表4 的测量结果可知,密封高压二次消解法的实验结果比较理想,80% 以上的元素误差小于 5%;密封高压一次消解法也得到较好的效果,Sr 的结果相对较好,而 Ni、La、Gd、Ho 测定值明显偏低,认为是一次高压未能使目标元素完全溶解。相比于密封高压的消解方式,微波消解法处理的大部分元素的测定值比标准值低,认为是该方法消解时间较短、氢氟酸和过氧化氢未能与样品充分反应所导致的。孙德忠等<sup>[21]</sup>对植物中的微量元素进行测定,认为密封高压二次消解法略优于一次消解法,其实验过程中钢套所带来的 Ni 污染在本实验中得到了很好的解决。总体来说,密封高压二次消解法的效果稳定,测定值与参考值接近,适用于本实验室的测试环境。

3 结论

本文针对 ICP-MS 的测试要求开展了灌木枝叶样品预处理关键技术的研究,定性或定量对比了不同酸消解体系、样品称样量以及消解方式下的消解效果。研究表明:硝酸-氢氟酸-过氧化氢酸溶体系的消解效果最好;50 mg 称样量的测定值更接近于标准值;微波消解法的测定值明显偏低,而密封高压二次消解法的溶样效果较好,是灌木枝叶样品预处理的有效方法。此项研究确定的最佳预处理流程已经作为本实验室的常用方法投入使用,实现了植物

表 4 三种消解方法测试结果对比

Table 4 Analytical results of three digestion methods

元素 (所用同位素)	GBW07603 标准值 (μg/g)	测定平均值(μg/g)		
		密封高压 二次消解法	密封高压 一次消解法	微波消解法
Sc(45)	0.32 ±0.04	0.383	0.295	0.138
V(51)	2.4 ±0.4	2.29	2.24	1.32
Co(59)	0.41 ±0.05	0.468	0.444	0.800
Ni(60)	1.7 ±0.3	1.71	1.16	31.36
Cu(65)	6.6 ±0.8	5.96	5.87	4.19
Zn(66)	55 ±4	52.0	52.4	36.2
Rb(85)	4.5 ±0.6	3.72	3.71	2.03
Sr(88)	246 ±16	285.7	276.6	116.0
Y(89)	0.68 ±0.02	0.909	0.861	0.351
Cs(133)	0.27 ±0.02	0.249	0.249	0.127
Ba(137)	18 ±2	17.8	17.6	9.9
La(139)	1.25 ±0.06	1.124	1.078	0.521
Ce(140)	2.2 ±0.1	2.19	2.12	1.05
Pr(141)	(0.24)	0.261	0.251	0.124
Nd(146)	1 ±0.1	1.01	0.97	0.50
Sm(147)	0.19 ±0.02	0.192	0.190	0.097
Eu(153)	0.039 ±0.003	0.0389	0.0389	0.0186
Gd(157)	(0.19)	0.181	0.173	0.094
Th(159)	0.025 ±0.003	0.0279	0.0257	0.0118
Dy(163)	(0.13)	0.148	0.144	0.073
Ho(165)	(0.033)	0.0315	0.0273	0.0125
Yb(172)	0.063 ±0.009	0.0683	0.0727	0.0361
Lu(175)	(0.011)	0.0113	0.0109	0.0037
Hf(178)	(0.15)	0.051	0.087	0.035
Pb(208)	47 ±3	48.2	48.2	28.8
Th(232)	0.36 ±0.04	0.328	0.326	0.181
U(238)	(0.12)	0.116	0.119	0.070

注:“标准值”一列中,括号内的数值为参考值。本实验涉及元素检测下限为(0. x ~ x) ng/g,准确度均优于 5%。

样品中微量元素的精确测定。

本研究中以控制变量法逐一检验了酸消解体系、样品称样量和消解方式对植物样品 ICP – MS 测试预处理的影响,测量结果真实可靠,为相关的实验测试研究提供了参考。针对的实验对象为灌木枝叶样品,消解效果较好,准确度较高,而针对植物的根、茎等其他部位的样品的预处理方法仍有待进一步展开研究。

4 参考文献

[1] 陈杨,蒙梦平,宋慈安. 植物对土壤中微量元素的吸收与转移及对生物地球化学异常形成的影响——以广西盐田岭锡石硫化物矿床为例[J]. 地球与环境, 2012,40(2):208 – 218.  
Chen Y, Meng M P, Song C A. Absorption and Transfer of Microelements in Soil by Plants and Their Influence on the Formation of Biogeochemical Anomalies as

Exemplified by the Yantianling Cassiterite-Sulfide Deposit, Guangxi [J]. Earth and Environment, 2012, 40 (2):208 – 218.

[2] 汪秀芳,陈圣宾,宋爱琴,等. 植物在硅生物地球化学循环过程中的作用[J]. 生态学杂志,2007,26(4):595 – 600.  
Wang X F, Chen S B, Song A Q, et al. Roles of Plants in Biogeochemical Cycling of Silicon[J]. Chinese Journal of Ecology, 2007, 26(4):595 – 600.

[3] 苗莉,徐瑞松,朱照宇,等. 河台金矿矿山土壤 – 植物系统微量元素地球化学和生物地球化学特征[J]. 地球与环境, 2008, 36(1):64 – 71.  
Miao L, Xu R S, Zhu Z Y, et al. Geochemical and Biogeochemical Characteristics of Trace Elements in the Soil-Plant System in the Hetai Gold Field, Guangdong Province[J]. Earth and Environment, 2008, 36(1):64 – 71.

[4] Farjandi F, Faiziev A, Fozilov M, et al. The Application of Biogeochemistry for Gold Exploration in the Masjed-Daghi, Julfa, NW Iran [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2013, 6(5):1435 – 1446.

[5] 汪雨,刘晓端. 高分辨连续光源原子吸收光谱法测定植物中的磷[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2):113 – 118.  
Wang Y, Liu X D. Determination of Phosphorus in Plants Using High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2):113 – 118.

[6] 王松君,常平,王璞珺,等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定野生葡萄籽中多元素的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1):151 – 154.  
Wang S J, Chang P, Wang P J, et al. Determination of Trace Elements in Natural Grapestone by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(1):151 – 154.

[7] 黄景清,钟红海,吕惠萍,等. 金矿区植物地化效应的中子活化分析方法研究[J]. 分析测试学报, 1998, 17(2):55 – 58.  
Huang J Q, Zhong H H, Lü H P, et al. On the Plant Geochemical Effect in Gold Mining Areas by Neutron Activation Analysis[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1998, 17(2):55 – 58.

[8] 黄晓纯,刘昌弘,张军,等. ICP – MS 测定蔬菜样品中重金属元素的两种微波消解前处理方法[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3):415 – 419.  
Huang X C, Liu C H, Zhang J, et al. Two Microwave Digestion Pretreatment Methods for Determination of Heavy Metals in Vegetable Samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3):415 – 419.

- [9] 常平,王松君,甘树才,等.微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定植物灰分中微量元素[J].理化检验(化学分册),2008,44(12):1129-1132.  
Chang P, Wang S J, Gan S C, et al. ICP-MS Determination of Micro Amounts Elements in Plant Ash with Microwave Assisted Sample Digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis), 2008, 44(12): 1129-1132.
- [10] 施意华,杨仲平,宋慈安,等.电感耦合等离子体质谱法测定铜矿区20种植物中的金银[J].光谱学与光谱分析,2012,32(5):1387-1390.  
Shi Y H, Yang Z P, Song C A, et al. Determination of Gold and Silver in Twenty Plants from the Copper Mining Area by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(5): 1387-1390.
- [11] Dombovári J, Becker J S, Dietze H J. Multielemental Analysis in Small Amounts of Environmental Reference Materials with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000, 367(5): 407-413.
- [12] 李刚,高明远,诸堃.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J].岩矿测试,2010,29(1):17-22.  
Li G, Gao M Y, Zhu K. Determination of Micro-amount of Elements in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 17-22.
- [13] 刘亚轩,李晓静,白金峰,等.植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J].岩矿测试,2013,32(5):681-693.  
Liu Y X, Li X J, Bai J F, et al. Review on Sample Pretreatment Methods and Determination Techniques for Inorganic Elements in Plant Samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 681-693.
- [14] 钟闾桢,李明顺,唐文杰,等.矿区植物重金属元素测定的两种前处理方法比较[J].分析科学学报,2007,23(4):467-470.  
Zhong W Z, Li M S, Tang W J, et al. Comparison of Two Sample Pretreatment Methods for the Determination of Heavy Metals in Mineland Plants [J]. Journal of Analytical Science, 2007, 23(4): 467-470.
- [15] 藏吉良,李志伟,赵伟,等.风冷回流消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定植物样品中46个元素[J].岩矿测试,2012,31(2):247-252.  
Zang J L, Li Z W, Zhao W, et al. Determination of 46 Kinds of Elements in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Air-cooled Reflux Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 247-252.
- [16] 李春香,王玲玲,荆俊杰,等.微波消解/ICP-AES法同时测定中药中Cd、Hg、Pb含量[J].药物分析杂志,2009,29(3):433-436.  
Li C X, Wang L L, Jing J J, et al. Simultaneous Determination the Contents of Cd, Hg and Pb in Traditional Chinese Medicines by Microwave Digestion and ICP-AES [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2009, 29(3): 433-436.
- [17] 王小平,高伟健,项苏留.植物样品消解后残留颗粒物元素组成研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(2):348-352.  
Wang X P, Gao W J, Xiang S L. Study on the Characteristics and Compositions of Fine Particles Left in the Solution after Decomposition of Plant Samples [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(2): 348-352.
- [18] Sucharova J, Suchara I. Determination of 36 Elements in Plant Reference Materials with Different Si Contents by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Comparison of Microwave Digestions Assisted by Three Types of Digestion Mixtures [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576(2): 163-176.
- [19] 刘红,张清海,林绍霞,等.高压密封消解ICP-MS测定钩藤不同部位微量元[J].贵州科学,2013,31(6):34-38.  
Liu H, Zhang Q H, Lin S X, et al. Determination of Trace Elements in Different Parts of Uncaria Rhynchophylla by ICP-MS after Sealing Digestion [J]. Guizhou Science, 2013, 31(6): 34-38.
- [20] Ayrault S, Bonhomme P, Carrot F, et al. Multianalysis of Trace Elements in Mosses with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Biological Trace Element Research, 2001, 79(2): 177-184.
- [21] 孙德忠,安子怡,许春雪,等.四种前处理方法对电感耦合等离子体质谱测定植物样品中27种微量元素的影响[J].岩矿测试,2012,31(6):961-966.  
Sun D Z, An Z Y, Xu C X, et al. Determination of Si, Al and Other in Biological Samples by ICP-AES with Fusion with LiBO<sub>2</sub> after Dry Ashing [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6): 961-966.

# Sample Pretreatment Methods for Determination of Trace Elements in Plant by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

LIN Wei-long<sup>1</sup>, WANG Zheng-hai<sup>1,2\*</sup>, WANG Juan<sup>1</sup>, JIANG Li-yi<sup>1</sup>, FAN Chao-yan<sup>3</sup>

- (1. School of Earth Science and Geological Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;
- 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources and Geological Processes, Guangzhou 510275, China;
- 3. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China)

**Abstract:** The key of determining trace elements in plant by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is to eliminate the organic matrix effect. In this study, the improvement of acid digesting system, digestion method and sample weight has solved the matrix effect. Digestion results are evaluated by digesting Certified Reference Material (GBW07603) with  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  and  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ . Different sample weights, including 50 mg and 100 mg, and digestion methods including twice-sealed high pressure digestion, once-sealed high pressure digestion and microwave-assisted digestion are evaluated. Trace elements were analyzed by ICP-MS with In as the internal standard element. Experimental results show that  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$  is the best digestion reagent for plants and 50 mg sample has the least matrix effect. The trace element contents for microwave-assisted digestion are obviously lower than the real values. Twice-sealed high pressure digestion was an efficient method for digesting plants.

**Key words:** bush branche and leave samples; trace elements; acid digestion system; sampling weight; digestion method; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry