

乔磊, 叶永盛, 李鹰, 等. 固体直接进样 – 电热蒸发电感耦合等离子体质谱联用分析土壤中的重金属元素[J]. 岩矿测试, 2020,39(1):99 – 107.

QIAO Lei, YE Yong – sheng, LI Ying, et al. Determination of Heavy Elements in Soils by Electrothermal Vaporization – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Direct Solid Injection[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(1):99 – 107.

【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201907170107】

固体直接进样 – 电热蒸发电感耦合等离子体质谱联用分析土壤中的重金属元素

乔磊¹, 叶永盛¹, 李鹰¹, 付永强¹, 周建光², 俞晓峰¹
(1. 聚光科技(杭州)股份有限公司, 浙江 杭州 310000;
2. 浙江大学, 浙江 杭州 310000)

摘要: 为解决高基质土壤样品中痕量重金属元素检测前处理操作繁琐、样品易二次污染或损失等问题,本文建立了采用固体直接进样 – 电热蒸发 – 车载电感耦合等离子体质谱定量分析环境现场土壤样品中 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素的分析方法。该方法采用高温电热蒸发石墨炉作为原子化器,样品称量后经梯度升温选择性蒸发,再结合双通道伴热传输石英管、两路氦气在线稀释、ICP – MS 瞬时扫描、基体匹配外部校正等策略,有效解决了土壤直接进样过程中传输效率低、基体效应大的问题。在优化的仪器条件下,按照实验方法称取 20mg 土壤标准物质 GBW07401、GBW07406、GBW07407、GBW07430 和 GBW07456 建立外部校正曲线,样品中 7 种元素的标准曲线线性相关系数 ≥ 0.999 ;并按照实验方法测定了杭州市滨江区两处田间土壤样品中 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb,相对标准偏差(RSD) < 7%,相对误差 < 5%,检出限为 1.2 ~ 32.0ng/g,回收率为 91.0% ~ 113.0%。该方法是一种有实用价值的现场样品分析技术,适合现场中大批量土壤样品的分析监测。

关键词: 土壤; 双通道石英管; 在线稀释; 伴热传输; 电热蒸发; 车载电感耦合等离子体质谱联用
要点:

- (1) 建立了土壤固体粉末无需消解直接进样车载 ETV – ICP – MS 多元素分析方法。
- (2) 解决了样品传输效率低、基体效应大等问题。
- (3) 实现了环境现场土壤中重金属元素在线检测。

中图分类号: O657.63; S151.93 文献标识码: A

随着工业化发展,土壤重金属污染问题频繁爆发,这些重金属往往会通过食物链富集到人体和动物体中,危害人畜健康;受污染的表层土还易在风力、水力作用下进入大气和水体中,导致大气污染、水体污染等其他生态问题。土壤重金属的准确检测,对于全面、系统地了解土壤环境中重金属的迁移、转化以及提出有效的整治方法具有重要的指导意义。但与传统大气、水污染相比,土壤污染更具有

隐蔽性和累积性,因此如何快速、准确地响应土壤重金属污染已成为环境监测和分析测试部门一项重要任务^[1-5]。

土壤中重金属元素分析方法主要有 X 射线荧光光谱法^[6-7]、原子荧光光谱法^[8-9]、原子吸收光谱法^[10-11]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP – OES)^[12-13]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP – MS)^[14-15]等。这些方法通常将采集的土壤样品密

收稿日期: 2019 – 07 – 17; 修回日期: 2019 – 09 – 07; 接受日期: 2019 – 10 – 21
基金项目: 国家重点研发计划项目“重大科学仪器设备开发”(2017YFF0108203); 杭州市重大科技创新项目“基于质谱技术的全自动重金属智能分析系统研制”(20182011A25)
作者简介: 乔磊,硕士,应用工程师,主要从事质谱应用技术开发。E – mail: qiaolei0023@163.com。

封运回分析实验室,采用高温熔融将样品转换成玻璃片,或酸消解将样品中重金属转入溶液后测定其中含量,这些方法准确度虽较高,但整个过程前处理复杂繁琐,耗时耗力,不利于大批量土壤样品的分析和难以在线响应土壤环境污染问题;且常消耗大量试剂和酸,易带来试剂污染或样品损失等问题。因此,建立快速、高效、绿色的前处理技术和分析方法,对大批量现场土壤样品中重金属的准确监测与污染的有效防治有着重要的意义^[16]。

近些年来,电热蒸发(ETV)与 ICP-MS 联用技术因进样效率高、耗样量少、无需复杂样品前处理,且待测元素的蒸发与电离过程是分步进行,受到众多分析学者青睐^[17-23]。例如, Hsu 等^[24]采用悬浮物辅助 ETV-ICP-MS 分析了道路扬尘中 Pd、Rh、Pt 和 Au 贵金属元素,该方法准确度高、精密度好,所有元素检出限都在 0.9 ng/g 以下; Sadiq 等^[25]通过改进装置,以持续溶液雾化进样方式来维持 ICP 炬焰稳定,将植物样品进样量由 4 mg 增至 8 mg,并准确定量分析了糯米粉中 Cr、As、Cd、Pb、Al 和 Hg 元素; Gois 等^[26]利用 ETV-ICP-MS 技术分析了煤灰中 Br 和 Cl 非金属元素,元素干扰小,定量限分别达到了 0.03 $\mu\text{g/g}$ 和 7 $\mu\text{g/g}$; 王樊等^[27]采用固相萃取 ETV-ICP-MS 联用技术快速定量分析了环境水样中 Cr(Ⅲ)、Cu(Ⅲ)、Cd(Ⅲ)和 Pb(Ⅲ),相比于传统的价态分析,该方法具有操作更简便、分析速度更快且无记忆效应等优点; Henn 等^[28]采用溶液和固体两种校正法并结合 ICP-MS 动态反应池技术,准确定量了煤矿中 As、Sb、Se 和 Te 等多元素。由此可见,ETV-ICP-MS 已成为一种有广阔应用前景的超痕量分析技术并被广泛应用于生物、材料、地质等多个领域。

对于环境现场土壤中痕量重金属直接进样分析还少有报道,本实验依托移动车载 ICP-MS 技术,在前人工作基础上建立了无需消解即可实现环境现场土壤中 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素在线检测方法,样品无需运回实验室消解,大大缩短了样品分析时间。本方法采用自行研制的石墨样品舟和高温电热蒸发石墨炉作为原子化器,样品经固体自动进样器直接进入其中灰化、蒸发和原子化,再结合双通道伴热传输石英管、两路氩气在线稀释技术,确保称样量可达 20 mg 而 ICP 不熄炬;并对杭州市两处农田土壤样品中 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 浓度进行了检测,以期对环境现场土壤重金属检测提供一种技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

移动车载电感耦合等离子体质谱仪[EXPEC 7000,聚光科技(杭州)股份有限公司];固体直接进样系统[ETV 1000,聚光科技(杭州)股份有限公司],配置横向加热石墨炉、全自动固体进样器、热解图层石墨管和石墨样品舟,最大称样量可达 20 mg;十万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];HP-306DN 电热板(Smartlab);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

Li、Co、In、Ba、Ce、U、Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素单标储备液(1000 mg/L):购于中国计量科学研究院;实验室用水为 MU4100P 超纯水仪制备的高纯水(上海森康实业有限公司),电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$;电子级硝酸、氢氟酸(上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 样品采集与保存

选取土壤地球化学标准物质 GBW07401、GBW07406、GBW07407、GBW07430 和 GBW07456(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制),这些标准物质中所测元素浓度范围覆盖较广:Cr(62 ~ 410 $\mu\text{g/g}$)、Cu(21 ~ 390 $\mu\text{g/g}$)、Zn(97 ~ 680 $\mu\text{g/g}$)、As(13 ~ 220 $\mu\text{g/g}$)、Cd(0.08 ~ 4.3 $\mu\text{g/g}$)、Hg(0.032 ~ 0.46 $\mu\text{g/g}$)和 Pb(14 ~ 314 $\mu\text{g/g}$)。

实际土壤样品:根据土壤重金属采样技术,依据 HJ/T 166—2004《土壤环境监测技术规范》,采集了杭州滨江和下沙区田间两处土壤作为实际样品。

所有粉末标准样品和实际土壤样品在使用前先玛瑙研钵研磨,过 300 目筛,105℃鼓风干燥烘箱中干燥 2 h 后称量纸包装^[16,29]。一部分用于高压密闭消解溶液 ICP-MS 测试,一部分采用固体直接进样分析。

1.3 样品分析方法

在土壤直接进样-电热蒸发车载电感耦合等离子体质谱分析样品前,用 10 ng/mL 调谐液(Li、Co、In、Ba、Ce 和 U)对 ICP-MS 工作参数进行优化,使得低、中、高质量端元素均达到最佳灵敏度和稳定性,同时保证氧化物产率(CeO^+/Ce^+)和双电荷产率($\text{Ba}^{2+}/\text{Ga}^+$)比值均小于 2%,优化后仪器参数见表 1^[30]。保存仪器参数将溶液雾化进样系统换成固体进样系统,整个固体进样土壤蒸发流程如图 1 所示:土壤粉末样品置于石墨样品舟中并由自动进样装置载入石墨管,采用低温灰化除掉样品中有机质干扰,再根据分析元素梯度升温,将样品中元素选

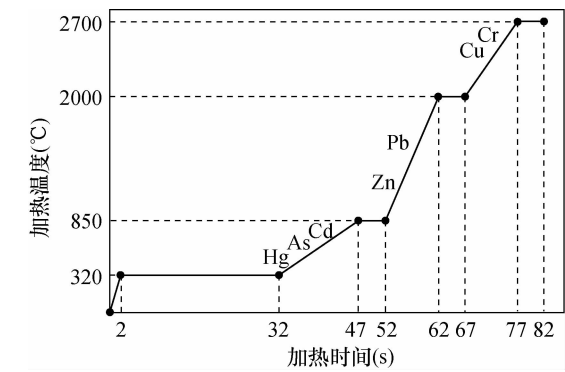


图1 石墨炉分析土壤样品加热程序

Fig.1 Heating procedure for graphite furnace analysis of soil samples

择性蒸发并传输至 ICP - MS 中进行检测^[31]。实验利用标准土壤样品 GBW07456 对固体进样载气流速、灰化温度、蒸发温度和蒸发时间进行了优化,优化后的仪器参数见表 1^[32]。

表1 ETV - ICP - MS 仪器工作参数

Table 1 Parameters of ETV - ICP - MS

ETV 步骤	工作参数	ICP - MS	工作参数
灰化	320℃ :2s,保持 30s;	功率	1550W
升温步长	320 ~ 850℃ :15s,保持 5s; 850 ~ 2000℃ :10s,保持 5s; 2000 ~ 2700℃ :10s,保持 5s	冷却气流量	12L/min
石墨管	热解图层的石墨管	辅助气流量	1L/min
样品舟	热解图层的石墨舟	稀释气 b 流量	0.2L/min
载气流量	0.6L/min	采样深度	5mm
稀释气 a 流量 (伴热管路传输)	0.2L/min	采集方式	瞬时扫描

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 ETV 与 ICP 之间联接方式的影响

土壤高温蒸发进样,不仅会引入高基体效应,温

度较高的样品蒸汽还会在管路中冷凝造成信号损失,影响 ICP - MS 检测结果。有研究表明电热蒸发过程中约 75% 气溶胶会在 ETV 出口和管路传输过程中损失^[22]。为了减小分析土壤样品的基体效应和提高分析物传输效率,本工作设计开发了石墨管进出口两端可调气流量大小的蒸发炉体、样品蒸汽石英伴热传输通道(附有两位三通阀)和高基质消除的两路氩气在线稀释接口。石墨炉体和气流设计如图 2 所示,通过优化左右两端气流大小,当出口载气流速约小于进口端气流大小 65% 时,可明显降低气溶胶在 ETV 出口处沉积;高温石墨炉至 ICP - MS 之间通过 10cm 左右的石英管连接并置于精确温控的加热箱中(110℃)实现样品蒸汽伴热传输;伴热管路前段引入一路稀释气 a,气流通过质量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller)精确控制。当石墨炉灰化加热时,两位三通打开,将有机物蒸汽排至废气传输管中;当进行样品元素蒸发时,两位三通关闭,元素蒸气导入 ICP 中进行电离,并在 ICP 接口处再引入一路小气流量的稀释气 b,以降低 ICP 负载和减小基体效应^[33]。实验发现当“载气 + 稀释气 a + 稀释气 b”流量组合为“0.6 + 0.2 + 0.2L/min”时样品舟中粉末不会吹失,两位三通处没有样品吸附残留且采样锥上无明显积碳现象,元素具有较高的信号强度和稳定性,实验后期都采用此气流参数。

2.1.2 蒸发温度和蒸发时间对分析信号的影响

将土壤粉末样品置于石墨管样品舟中,通过电加热使得石墨管内壁产生高温辐射,石墨舟中样品蒸发常滞后于常规石墨管壁蒸发,因此蒸发温度和时间将对分析信号产生较大影响。重复称取 $20 \pm 0.01\text{mg}$ 标准土壤样品 GBW07456 对蒸发温度发时间进行考察,发现当蒸发温度 $>2600^\circ\text{C}$,蒸发时间 $\geq 5\text{s}$ 时分析元素蒸发信号强度可达较高值。如图 3 以沸点较高的 Cr 为例,考虑到较高的蒸发温度和加热时间会加速石墨管损耗,实验最终选择蒸发温度为 2700°C ,加热时间为 5s。实验结论与 Zhang 等^[34]报道一致。

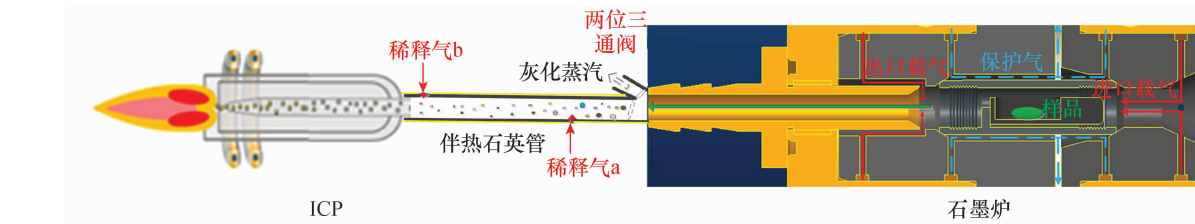


图2 石墨炉与 ICP - MS 连接示意图

Fig.2 Graphite furnace and ICP - MS connection diagram

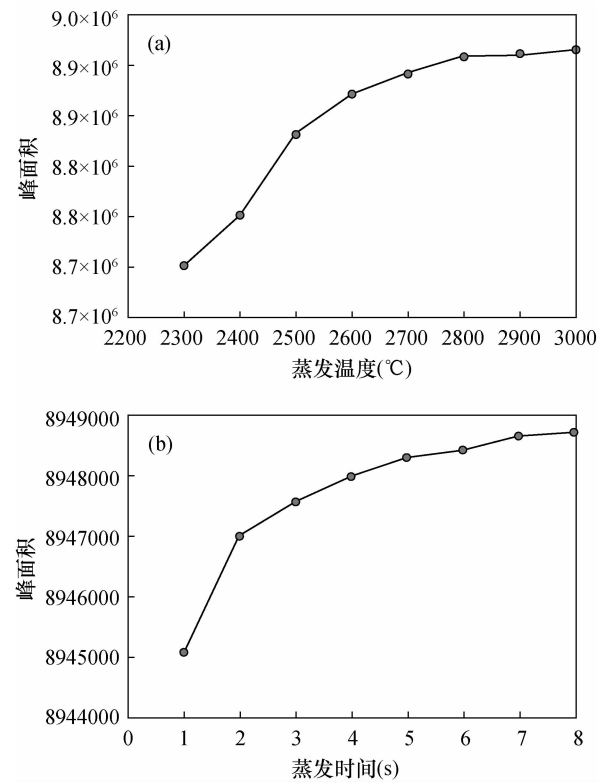


图 3 不同蒸发温度(a)和蒸发时间(b)对 Cr 元素影响
Fig. 3 Effect of (a) the evaporation temperature and (b) time on Cd signal

2.1.3 灰化温度和灰化时间对分析信号的影响

本系统中,经 ETV 蒸发出的样品蒸汽进入 ICP 被高温电离时,需通过采样锥、截取锥和高真空的四极杆质谱仪,样品中少量有机质及其他基体可能在采样锥上沉积并影响信号的稳定性;同时气溶胶电离与传输等过程中的基体效应也会影响最终的定量结果^[35]。前人解决土壤中有机质干扰问题主要通过酸消解和干法灰化等排除^[36]。Cd 和 Hg 因沸点较低,分别为 760℃ 和 360℃ 左右,过高的灰化温度虽可较好除掉有机质,但往往也会伴随这两种元素损失。实验对不同灰化温度进行了优化,发现灰化温度 320℃、灰化时间 30s 时样品粉末为灰白色,无肉眼可见黑色有机物颗粒,且质谱中未检测到元素峰图。如图 4 所示,采用 320℃、30s 灰化条件和 2700℃ 蒸发温度对土壤标样 GBW07456 中 Cd 和 Hg 元素进行了考察,平行进样 6 次,灰化时间下无元素峰出现,表明此灰化温度下无元素损失。实验后期将此灰化条件下的蒸汽导入排废管中以降低 ICP 的负载和基体效应。

2.2 分析方法评价

2.2.1 重复性实验

本方法定量分析土壤中重金属元素一个重要前

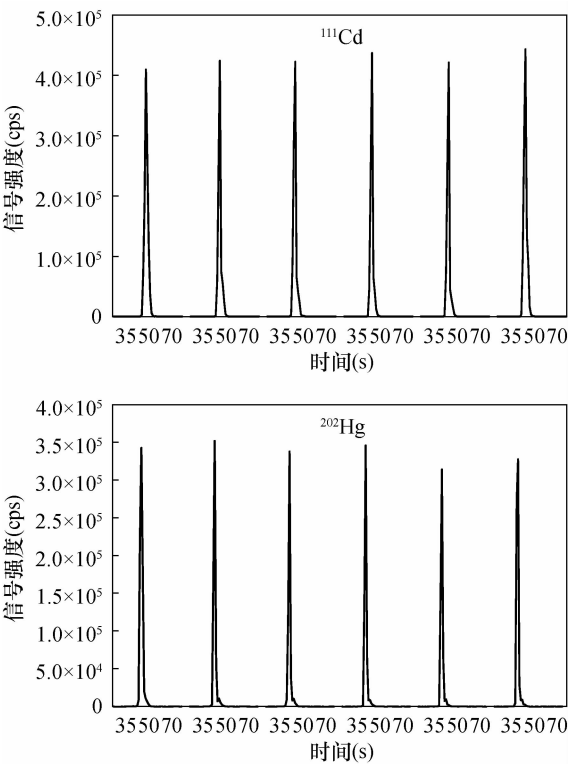


图 4 灰化和相应蒸发温度下 Cd 和 Hg 元素信号图
Fig. 4 Signal diagrams of Cd and Hg at ashing and evaporation temperatures

提是方法重复性满足分析需求,实验分别称取 $20 \pm 0.01\text{mg}$ 标准土壤样品 GBW07401、GBW07406、GBW07407、GBW07430 和 GBW07456,每 10min 进样一次,连续分析 5h 考察方法重复性。由表 2 可知,所有元素的峰面积相对标准偏差(RSD) $< 7\%$,表明元素蒸汽在管路传输过程中没有形成吸附造成记忆效应且载气流在设计的高温石墨炉腔体内没有湍流现象,证实该联用装置稳定性和方法重复性好。

2.2.2 标准曲线和检出限实验

标准溶液建立标准曲线用于分析土壤固体样品会存在基体效应,影响数据准确性。本实验称取相同质量标准土壤样品 GBW07401、GBW07406、GBW07407、GBW07430 和 GBW07456 粉末(20mg)于石墨样品舟中,以表 1 的仪器条件测定,绘制以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标的基体匹配的外部标准曲线,结果表明 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素的曲线线性 $r \geq 0.999$ 。用所建立的标准曲线连续测定空白样品舟 11 次,计算其峰面积标准偏差(σ),以标准偏差的 3 倍(3σ)作为检出限,与传统的酸消解、石墨炉原子吸收光谱法等相比,本方法具有更优的检出限($1.2 \sim 32.0\text{ng/g}$)^[29,37-38]。

表 2 方法重复性、校准方程和检出限 (n = 6)

Table 2 Method repeatability, correction equation and detection limit (n = 6)

元素	峰面积的 RSD(%)					线性回归方程	相关系数	检出限 (ng/g)
	GBW07401	GBW07406	GBW07407	GBW07430	GBW07456			
Cr	6.32	5.49	3.59	6.44	5.44	$y = 1.21 \times 10^4 x + 4.32 \times 10^2$	0.9993	32.0
Cu	5.85	4.55	5.76	5.84	4.33	$y = 1.32 \times 10^4 x + 3.43 \times 10^2$	0.9992	11.7
Zn	5.73	6.32	5.03	3.85	4.21	$y = 1.67 \times 10^4 x + 4.47 \times 10^1$	0.9991	23.0
As	4.52	4.87	6.78	5.65	4.08	$y = 4.21 \times 10^3 x + 6.22 \times 10^2$	0.9990	19.0
Cd	3.43	5.31	6.80	4.74	4.87	$y = 3.22 \times 10^3 x + 4.33 \times 10^2$	0.9998	2.0
Hg	4.19	3.90	3.76	2.55	5.22	$y = 1.26 \times 10^3 x + 3.29 \times 10^2$	0.9996	1.2
Pb	4.83	3.32	6.51	5.69	4.60	$y = 2.22 \times 10^4 x + 2.21 \times 10^2$	0.9993	11.0

2.3 实际样品分析和方法比对

采用硝酸 - 氢氟酸密闭消解法和本方法(粉末直接进样)两种前处理方法对土壤样品进行处理,并结合 ICP - MS 进行测试,验证本方法的准确性,并以 GBW07456 标样作为过程监控样。具体消解流程如下:称取 0.1g 样品粉末于聚四氟乙烯(PTFE)消解罐中,加入几滴超纯水润湿样品,后依次加入 3mL 硝酸和 2mL 氢氟酸,放入不锈钢钢套中,旋紧盖子,置于烘箱中于 190℃ 加热 6h。冷却后,置于 115℃ 电热板上蒸至湿盐状,趁热加入 2mL 硝酸,加热溶解赶酸至湿盐状。待冷却后,将溶液转至聚乙烯瓶中,用 2% 硝酸稀释至 100g 上 ICP - MS 测试^[39]。由表 3 可知,GBW07456 测试值与认定值吻合度较高,验证了该酸消解方法可靠,测试数据准确性较高。

将实际土壤样品采用本方法固体直接进样电热蒸发 - 车载 ICP - MS 测试值与酸消解有效浓度进行了比较,由表 3 可知两种方法测试结果相对误差绝对值都在 5% 以内。同时实验对固体直接进样分析进行加标实验,三种样品的元素加标回收率都在 91.0% ~ 113.0%^[40]。由此可知,利用固体直接进样方法可准确测定土壤样品中 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素,方法无需消解和添加其他基体改进

剂,操作简单、快速、环保,可作为土壤重金属现场检测有效技术手段。

3 结论

根据土壤重金属污染现场快速检测需求,建立了环境土壤样品无需消解直接进样 - 电热蒸发 - 移动车载 ICP - MS 在线检测技术。本方法采用自行研制的高温电热蒸发石墨炉作为原子化器,结合双通道伴热传输石英管、两路氩气在线稀释技术和车载 ICP - MS 瞬时扫描技术进行检测,实现了环境现场土壤重金属直接定量分析。与传统的电热蒸发装置相比,本装置可实现 20mg 的样品进样量而确保 ICP 不熄炬,使样品取样量更具代表性,方法重复性好 (RSD < 7%),准确度高 (相对误差 < 5%),检出限为 1.2 ~ 32.0ng/g;Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素测试浓度与电热板酸消解 ICP - MS 测试结果相吻合。

土壤直接进样 - 电热蒸发车载 ICP - MS 因无需消解试剂和配套工具,避免了容器和试剂污染的危险,缩短实验流程,节省分析时间,是一种简便、快速、精确和有实用价值的分析技术,在实现土壤现场重金属快速检测方面将发挥重要作用。

表 3 土壤样品中重金属元素两种测试方法结果对比 (n = 3)

Table 3 Analytical results of elements in soil sample determined by two methods

元素	GBW07456			实际样品 1			实际样品 2		
	认定值 (μg/g)	本法测量值 (μg/g)	相对误差 (%)	认定值 (μg/g)	本法测量值 (μg/g)	相对误差 (%)	认定值 (μg/g)	本法测量值 (μg/g)	相对误差 (%)
Cr	92	94.2	2.39	45.3	46.7	3.09	36.7	38.0	3.54
Cu	54	52.8	-2.22	56.7	55.3	-2.47	87	86.3	-0.80
Zn	127	124	-2.36	143	138	-3.50	221	229	3.62
Cd	0.590	0.577	-2.20	0.117	0.120	2.56	0.086	0.090	4.65
Hg	0.116	0.118	1.72	0.032	0.033	3.13	0.051	0.053	3.92
As	13.3	13.6	2.26	17.7	18.2	2.82	33	34.1	3.33
Pb	41	42.1	2.68	54	56.3	4.26	187	195	4.28

4 参考文献

- [1] Legret M, Pagotto C. Heavy metal deposition and soil pollution along two major rural highways [J]. *Environmental Technology*, 2006, 27(3): 247–254.
- [2] 蔡美芳, 李开明, 谢丹平, 等. 我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(2): 223–230.
- Cai M F, Li K M, Xie D P, et al. The status and protection strategy of farmland soils polluted by heavy metals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(2): 223–230.
- [3] 骆永明. 中国土壤环境污染态势及预防、控制和修复策略[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(12): 27–31.
- Luo Y M. Trends in soil environmental pollution and the prevention – controlling – remediation strategies in China [J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2009, 31(12): 27–31.
- [4] 王玉军, 欧名豪. 徐州农田土壤养分和重金属含量与分布研究[J]. *土壤学报*, 2017, 54(6): 128–140.
- Wang Y J, Ou M H. Contents and distribution of soil nutrients and heavy metal elements in farmlands of Xuzhou [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(6): 128–140.
- [5] Rahman M U, Kazi T G, Shaikh H, et al. Fractionation of manganese in soil samples collected from the Lakhra Coal Field in Pakistan using two modes of atomic absorption spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(6): 258–263.
- [6] 李小莉, 张勤. 粉末压片 – X 射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素[J]. *冶金分析*, 2013, 33(7): 35–40.
- Li X L, Zhang Q. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream sediment and rock samples by X – ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(7): 35–40.
- [7] 殷惠民, 杜祯宇, 李玉武, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱仪和简化的基体效应校正模型测定土壤、沉积物中重金属元素[J]. *冶金分析*, 2018, 38(4): 1–10.
- Yin H M, Du Z Y, Li Y W, et al. Determination of heavy metal elements in soil and sediment by energy dispersive X – ray fluorescence spectrometer with simplified matrix effect correction model [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(4): 1–10.
- [8] 凤海元, 时晓露, 黄勤. 微波消解 – 氢化物发生原子荧光光谱法测定茶园土壤中的铅[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(1): 53–57.
- Feng H Y, Shi X L, Huang Q. Determination of lead in tea garden soil by hydride generation – atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(1): 53–57.
- [9] 李晋荣, 党晋华, 宋姗姗, 等. 双道原子荧光光谱法测定土壤中汞[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(3): 1–3.
- Li J R, Dang J H, Song S J, et al. Determination of mercury in soil by double – channel atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(3): 1–3.
- [10] 何锦强. 原子吸收光谱法测定土壤重金属含量实验[J]. *能源与环境*, 2018, 147(2): 87–88.
- He J Q. Determination of heavy metal contents in soil by atomic absorption spectrometry [J]. *Energy and Environment*, 2018, 147(2): 87–88.
- [11] 邓琴, 吴迪, 秦樊鑫, 等. 岩溶铅锌矿区土壤重金属污染特征[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(2): 248–254.
- Deng Q, Wu D, Qin F X, et al. Pollution characteristics of heavy metals in soil of lead – zinc mining in karst areas [J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(2): 248–254.
- [12] 吴峥, 熊英, 王龙山. 自制氢化物发生系统与电感耦合等离子体发射光谱法联用测定土壤和水系沉积物中的砷锑铋[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 533–538.
- Wu Z, Xiong Y, Wang L S. Determination of As, Sb and Bi in soil and stream sediment by a self developed hydride generation system coupled with inductively coupled plasma – optical emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 533–538.
- [13] 何恬叶, 张颖红, 胡子文. 微波消解 ICP – OES 法测定土壤样品中 22 种元素[J]. *分析试验室*, 2018, 37(1): 84–87.
- He T Y, Zhang Y H, Hu Z W. Determination of 22 elements in soil by ICP – OES with microwave digestion [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(1): 84–87.
- [14] 乐淑葵, 段永梅. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP – MS) 测定土壤中的重金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(3): 16–19.
- Le S K, Duan Y M. Determination of heavy metal elements in soil by ICP – MS [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(3): 16–19.
- [15] Ohno T, Muramatsu Y, Shikamori Y, et al. Determination of ultratrace ^{129}I in soil samples by triple quadrupole ICP – MS and its application to Fukushima soil samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 28(8): 1283–1287.
- [16] 吴永盛, 徐金龙, 庄姜云, 等. 微波消解 – 电感耦合等离子体质谱 (ICP – MS) 法同时测定土壤中 8 种重金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(4): 16–20.
- Wu Y S, Xu J L, Zhuang J Y, et al. Simultaneous determination of eight heavy metals in soil by microwave digestion – ICP – MS [J]. *Chinese Journal of Inorganic*

- Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 16 – 20.
- [17] Wu C H, Jiang S J, Sahayam A C. Using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry to determine S, As, Cd, Hg, and Pb in fuels [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 147(10): 115 – 120.
- [18] Scheffler G L, Makonnen Y, Pozebon D, et al. Solid sampling analysis of Mg alloy using electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(10): 2041 – 2045.
- [19] Borno F, Richter S, Deiting D, et al. Direct multi – element analysis of plastic materials via solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(5): 1064 – 1071.
- [20] Albená D, Peter B, Juergen H. Calibration possibilities and modifier use in ETV – ICP – OES determination of trace and minor elements in plant materials [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2009, 394(5): 1485 – 1495.
- [21] Yilmaz H C, Hattendorf B. A comparison of signal suppression and particle size distributions for ns – and fs – LA for metallic samples by LA – ETV – ICPMS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(10): 1980 – 1987.
- [22] 毛雪飞. 固体进样电热蒸发原子阱捕获光谱技术快速测定农产品中镉和汞的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- Mao X F. Study on Determination of Cadmium and Mercury in Agri – foods by Solid Sampling Electrothermal Vaporization Spectrometry Using Atomic Traps [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [23] Silva J S, Henn A S, Dressler V L, et al. Feasibility of rare earth element determination in low concentration in crude oil; Direct sampling electrothermal vaporization – inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(11): 7064 – 7071.
- [24] Hsu W H, Jiang S J, Sahayam A C. Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling [J]. Analytical Chimica Acta, 2013, 794(17): 15 – 19.
- [25] Sadiq N, Huang L, Kaveh F, et al. Solid sampling ETV – ICP – OES coupled to a nebulization/pre – evaporation system for direct elemental analysis of glutinous rice by external calibration with standard solutions [J]. Food Chemistry, 2017, 237(15): 1 – 6.
- [26] de Gois J S D, Pereira É R, Welz B, et al. Simultaneous determination of bromine and chlorine in coal using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and direct solid sample analysis [J]. Analytical Chimica Acta, 2014, 852(10): 82 – 87.
- [27] 王樊, 何蔓, 陈贝贝, 等. 二氧化钛涂覆中空纤维膜微萃取 – 电热蒸发 – 电感耦合等离子体质谱分析环境样品中痕量重金属 [J]. 分析化学, 2015, 43(9): 1313 – 1321.
- Wang F, He M, Chen B B, et al. TiO₂ – coated hollow fiber micro – extraction combined with electrothermal vaporization – inductively coupled plasma mass spectrometry for trace elements analysis in environmental water samples [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(9): 1313 – 1321.
- [28] Henn A S, Flores E M M, Dressler V L, et al. Feasibility of As, Sb, Se and Te determination in coal by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(8): 1384 – 1393.
- [29] 陈江, 姚玉鑫, 费勇, 等. 微波消解等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 25 – 28.
- Chen J, Yao Y X, Fei Y, et al. Determination of multi – elements in soil samples by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 25 – 28.
- [30] Lum T S, Leung K. Strategies to overcome spectral interference in ICP – MS detection [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(5): 1078 – 1088.
- [31] Frank V, Martín R, Luc M. Electrothermal vaporisation ICP – mass spectrometry (ETV – ICP – MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples—A review of real – life applications from the author’s lab [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2002, 374(2): 188 – 195.
- [32] Hanć A, Piechalak A, Tomaszewska B, et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in quantitative analysis and imaging of plant’s thin sections [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2014, 363(1): 16 – 22.
- [33] Kaveh F, Beauchemin D. Improvement of the capabilities of solid sampling ETV – ICP – OES by coupling ETV to a nebulisation/pre – evaporation system [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(8):

- 1371 – 1377.
- [34] Zhang Y F, Hu B. Determination of some refractory elements and Pb by fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with platform and wall vaporization [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 1 (6): 163 – 169.
- [35] Zhang S, He M, Yin Z, et al. Elemental fractionation and matrix effect in laser sampling based spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31 (2): 358 – 382.
- [36] 李世珍, 朱祥坤, 吴龙华, 等. 干法灰化和湿法消解植物样品的铜锌铁同位素测定对比研究 [J]. 地球学报, 2011, 32(6): 754 – 760.
- Li S Z, Zhu X K, Wu L H, et al. A comparative study of plant sample preparation by dry ashing and wet digestion for isotopic determination of Cu, Zn and Fe [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2011, 32(6): 754 – 760.
- [37] 刘珂珂, 霍现宽, 褚艳红, 等. 超声辅助 – 王水提取法在测定土壤中重金属元素的应用 [J]. 冶金分析, 2019, 39(1): 48 – 53.
- Liu K K, Huo X K, Chu Y H, et al. Application of ultrasonic – assisted aqua regia extraction in the determination of heavy metal elements in soil [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(1): 48 – 53.
- [38] 黄楚楚, 李青, 张国霞, 等. 上海市区大气颗粒物 ($PM_{2.5}$) 中铅、镉的分析测定和污染特征研究 [J]. 分析化学, 2016, 44(7): 1047 – 1052.
- Huang C C, Li Q, Zhang G X, et al. Analysis of pollution characteristics of cadmium and lead in atmospheric particulates ($PM_{2.5}$) of Shanghai downtown [J]. Analytical Chemistry, 2016, 44(7): 1047 – 1052.
- [39] Diegor W, Longerich H, Abrajano T, et al. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Analytical Chimica Acta, 2001, 431(2): 195 – 207.
- [40] 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 等. 2011 ~ 2012 北京大气 $PM_{2.5}$ 中重金属的污染特征与来源分析 [J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4054 – 4060.
- Zhou X M, Zheng N J, Li Y H, et al. Chemical characteristics and sources of heavy metals in fine particles in Beijing in 2011—2012 [J]. Environmental Science, 2017, 38(10): 4054 – 4060.

Determination of Heavy Elements in Soils by Electrothermal Vaporization – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Direct Solid Injection

QIAO Lei¹, YE Yong – sheng¹, LI Ying¹, FU Yong – qiang¹, ZHOU Jian – guang²,
YU Xiao – feng¹

(1. Focused Photonics Inc ooperation, Hangzhou 310000, China;

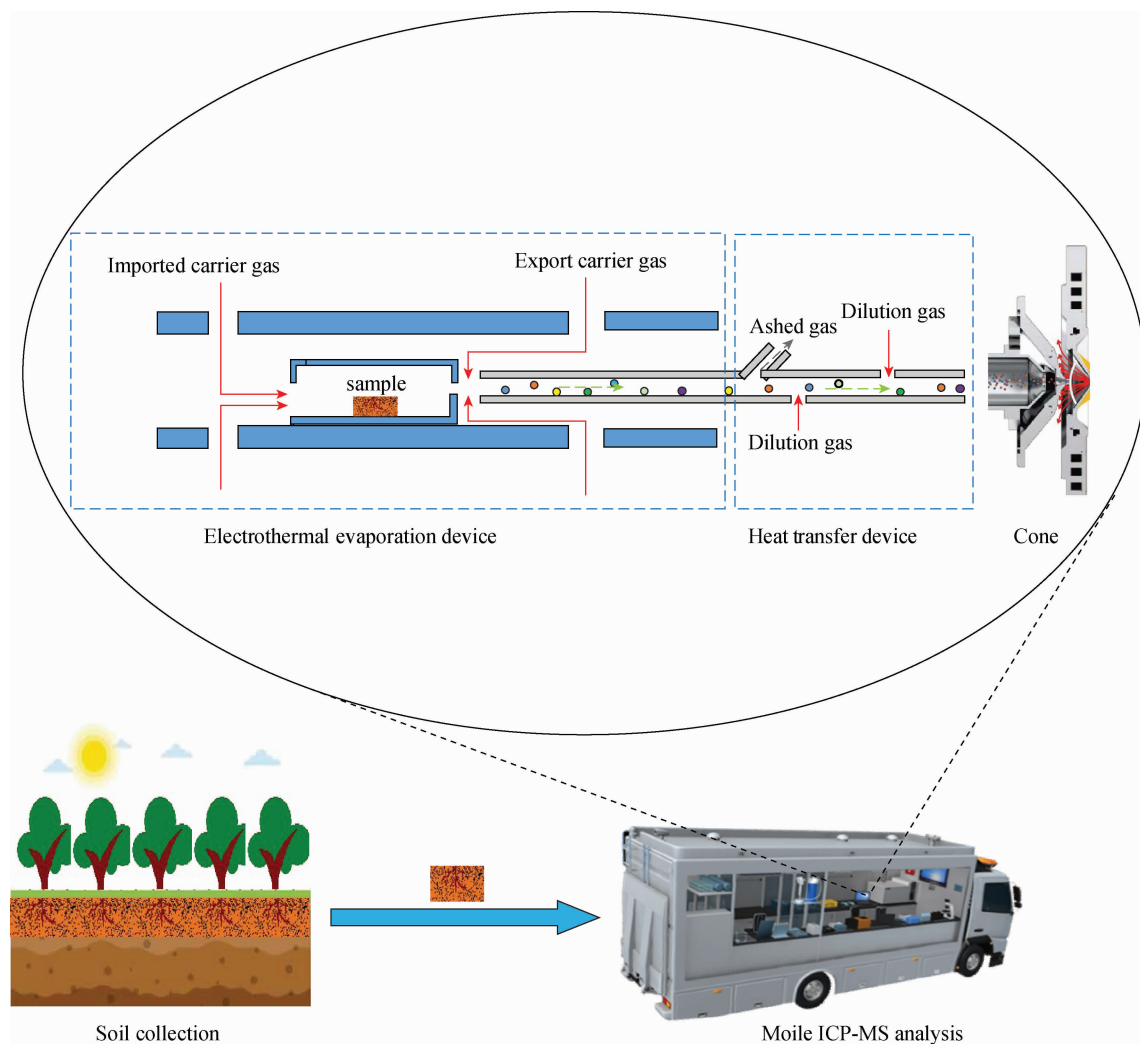
2. Zhejiang University, Hangzhou 310000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A multi – element analysis method for in – vehicle ETV – ICP – MS for direct injection of soil solid powder without digestion was established.
- (2) The problem of low sample transmission efficiency and large matrix effect was solved.
- (3) On – line detection of heavy metal elements in soil at the environmental site was realized.

ABSTRACT

BACKGROUND: Solid sampling electrothermal vaporization (ETV) – inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) allows for a quick analysis of elements at ultra – trace levels and it is possible to minimize the time – consuming sample preparation step which may lead to second contamination or loss of samples. However, the simultaneous introduction of analytical elements, matrix components and solvents into the ICP may cause the spectroscopic and non – spectroscopic interferences. Fortunately, the matrix pyrolysis and analyte vaporization are separated temporally, interferences from the matrix can be reduced from temperature programs. Also, the introduction efficiency of the elements can be enhanced by using bypass gas from the outside of the ETV unit.



OBJECTIVES: To establish a rapid, efficient, and green pre-treatment technique and analytical method for accurate determination of heavy metals in large-scale on-site soil samples.

METHODS: A high temperature electrothermal evaporating graphite furnace was used as the atomizer. After weighing, the sample was selectively evaporated by gradient heating, combined with two-channel heat transfer quartz tube, two-way argon online dilution, ICP-MS transient scanning, and matrix matching external correction, which effectively solved the problems of low transmission efficiency and a large matrix effect during direct soil sampling.

RESULTS: Under the optimized conditions, 20mg soil standard materials GBW07401, GBW07406, GBW07407, GBW07430 and GBW07456 were weighed to establish an external calibration curve. The linear correlation coefficient of the calibration curve of 7 elements in the sample was ≥ 0.999 . The method was used to determine Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb in two field soil samples from the Binjiang District of Hangzhou City, which yielded a relative standard deviation of $< 7\%$, relative error of $< 2.5\%$, and a detection limit of $1.2 - 32.0 \text{ ng/g}$, with recoveries of $91.0\% - 113.0\%$.

CONCLUSIONS: This method is a practical on-site sample analysis technology, suitable for the analysis and monitoring of large-scale soil samples in the field.

KEY WORDS: soil; double channel quartz tube; on-line dilution; heat transfer; electrothermal vaporization; mobile inductively coupled plasma-mass spectrometer