

石墨消解-ICP-MS 法测定土壤中八种 重金属元素

童 伟^{1,2}, 韩霁昌¹, 王欢元¹

(1. 陕西省土地工程建设集团, 陕西省土地整治工程技术研究中心, 国土资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 西安 710075;
2. 西安理工大学水利水电学院, 西安 710048)

摘要: 以国家标准物质 GBW07454 (GSS-25) 为标准土样, 采用 HNO₃-H₂O₂-HF 消解体系, 对比全自动石墨消解和红外消解两种前处理方法。选择 Sc、Rh、Lu 为内标元素, 建立一种应用电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 法测定土壤样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 八种重金属元素的方法。结果表明: 除 Hg 外, 石墨消解法的相关系数都在 3 个 9 以上, 该方法测定的试样中各元素的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 0.31%~7.32%, 回收率为 99.2%~103.3%, 相对偏差为 0.36%~9.14%。相比红外消解法, 石墨消解法具有加热均匀、消解时间短、样品污染小、操作简便、一次可处理大批样品等优势。同时, 利用建立的方法检测关中平原地区土壤样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 八种重金属元素含量。试样分析结果表明, 除 Hg 外, 关中平原地区土壤重金属含量均符合国家《土壤环境质量标准》中的二级标准。

关键词: 分析化学; 电感耦合等离子体质谱法; 石墨消解; 红外消解; 土壤; 重金属

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2016)13-1338-07

Determination of 8 heavy metal elements in soil by ICP-MS using graphite digestion

TONG Wei^{1,2}, HAN Jichang¹, WANG Huanyuan¹

(1. *Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, Ministry of Land and Resources of China, Shaanxi Province Land Reclamation Engineering Technology Research Center, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group, Xi'an 710075, China;*
2. *Institute of Water Resources and Hydro-Electric Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*)

Abstract: Graphite furnace digestion and infrared heating digestion pretreatment method were compared in this experiment by HNO₃-H₂O₂-HF digestion system using national standard substances GBW07454 (GSS-25) as the standard soil samples. The Sc, Rh and Lu were chosen as the internal standard elements and a method of using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to measure the heavy metals contents of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb was established. The results showed that the correlation coefficients of graphite furnace digestion method for all heavy metals were more than 0.999, except for Hg. Meanwhile, for graphite furnace digestion method, the relative standard deviation (RSD) was 0.31%-7.32%, and the recovery rate was 99.2%-103.3%, and the relative deviation was 0.36%-9.14%. Compared to the infrared heating digestion method, the graphite furnace digestion method proved to be uniform heating, rapid digestion, less pollution, simple operation and was suitable for the mass sample

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项 (201411008)

作者简介: 童伟 (1987—), 男, 工程师, 主要研究方向: 农业水土工程. E-mail: 757657721@qq.com

treatment. Besides, the Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb contents of soil samples in Guanzhong plain were measured in this experiment with the constructed method. Results indicated that the Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb contents of soil in Guanzhong plain met the secondary-rate standard of the National Soil Environmental Quality.

Key words: analytical chemistry; inductively coupled plasma mass spectrometry; graphite digestion; infrared digestion; soil; heavy metal

0 引言

土壤中重金属元素来源主要有自然和人为干扰输入两种途径^[1]。重金属可以在土壤中积累和在农作物内产生残留,并通过食物链进入人体,给人体健康带来潜在危害^[2-4]。重金属进入生物体内后,将与功能蛋白质结合,占据酶的活性位点,使之变性失活,导致生物体代谢紊乱^[5]。土壤重金属污染具有多源性、累积性和不易降解性,能够在土壤中长期存在^[6]。

样品的前处理方法是土壤及沉积物中重金属含量准确测量的一个重要环节^[7-9],它直接影响测定结果的准确性、平行性。目前,主要采用电热板消解和微波消解两种前处理方法,其中微波消解具有省力、省时、污染少、准确度与精密度高等特点,但是微波消解仪器昂贵、实验成本高,且需人工赶酸,尚未得到广泛应用;电热板消解虽具准确度较高等特点,但操作繁琐、试剂消耗量大,且产生大量酸雾给操作者带来危害^[10-11]。DEENA 全自动石墨消解仪是一个为金属离子分析设计的样品全自动消解及前处理的仪器。它使用一个蠕动泵系统,一个 x - y 轴的定位系统和一个多头管位选择阀系统来传递消解样品所用的试剂。DEENA 可以对样品进行摇匀振荡,然后将其下降到石墨板内的样品位中加热,能量不易散失,加热效率高且均匀,消解、赶酸能同时进行,加热完成后上升冷却,最后 DEENA 通过液面传感器就能准确地进行定容。DEENA 的样品准备过程减少了大部分手动样品制备的程序并最大限度地减少了操作误差。DEENA 提供了 9 条试剂通道,其中包括一条特殊溶剂通道(如 KMnO_4),以防止交叉污染。3 个样品架,每个样品架设有能够放置 20 个特氟隆材质消解管的样品位。DEENA 因其加热均匀、消解时间短、样品污染小、操作简便、一次可处理大批样品等特点越来越受到关注。

目前,土壤中重金属的国标测定方法是原子荧光、原子吸收等。这些方法简便易行,但不能进行多元素的同时测定,分析周期较长,不能达到快速测定的目的,且无法满足超微量元素的检测要求。ICP-MS 能够同时快速检测多种微量元素,具有检出限低、分析速度快、线性范围宽、干扰少、精度高、可多元素同时分析等优势,在微量及痕量元素分析中已受到重视^[12-15]。

1 实验部分

1.1 仪器

7700e ICP-MS 仪(美国 Agilent 公司);DEENA 全自动石墨消解仪(美国 Thomas Cain 公司);LWY84B 型控温式远红外消煮炉(江苏正基仪器有限公司)。

1.2 标准物质与试剂

HNO_3 、 HF 、 H_2O_2 均为优级纯试剂;水为超纯水(18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

标准储备液 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (5% HNO_3 介质): 内含 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 元素(Agilent, Part# 5183-4688), 逐级稀释备用; Hg 标液: 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心 GSB 04-1729-2004)。

内标溶液 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (10% HNO_3 介质): ^{209}Bi 、 ^{73}Ge 、 ^{115}In 、 ^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{103}Rh 、 ^{175}Lu 、 ^{159}Tb 混合标准溶液 (Agilent, Part# 5188-6525), 使用时稀释 10 倍, 内标管在线加入。

调谐溶液 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (10% HNO_3 介质): ^{140}Ce 、 ^{90}Co 、 ^7Li 、 ^{204}Ti 、 ^{24}Mg 、 ^{89}Y 混合标准溶液 (Agilent, Part# 5185-5959)。

土壤成分分析标准物质: GBW07454 (GSS-25)。

1.3 样品采集与制备

样品取自陕西省宝鸡市扶风县、咸阳市杨凌示范区、武功县武功镇, 该地区属于陕西关中平原地区, 平均海拔 500 m, 冬小麦/夏玉米轮作是该地区主要粮食作物体系, 冬小麦一般在 9 月下旬至 10 月初进行播种, 次年 6 月中下旬收获, 玉米在小麦收获后及时播种, 当年 10 月左右收获。在该地区选取代表性农田, 按蛇形法采集土壤样品, 在 0~30 cm 土层采集 5 个分样 (刮去 2 cm 表土层), 对每个分样点采 0.5 kg 并充分混合缩分, 留 1 kg 作为该样点的混合样, 其中扶风县采集土样 16 个, 杨凌示范区采集土样 10 个, 武功镇采集土样 18 个, 共计 44 个。将采集土样带回实验室, 自然风干后去除植物残体、石砾等杂物, 充分混匀后用四分法保留 0.5 kg。将缩分后的土样按要求磨细, 通过 100 目孔径的尼龙筛, 用于土壤重金属含量的测定。

1.4 样品前处理方法

1.4.1 全自动石墨消解法

称取 0.2 g 左右经处理的土样 (精确到 0.000 2 g) 置于特氟隆消解管中, 加少量水润湿后加入 6 mL HNO_3 、2 mL H_2O_2 和 2 mL HF, 在 DEENA 全自动消解仪中于 80% 高度和 50% 强度下震动 10 s, 之后在 150℃ 消解 90 min。视消解情况可再加入 3 mL HNO_3 、1 mL H_2O_2 和 1 mL HF, 重复上述消解过程。待消解完全后, 冷却转移至 50 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀备用。对照样与以上试样平行处理。

1.4.2 红外消解法

称取 0.2 g 左右经处理的土样 (精确到 0.000 2 g) 置于石英消解管中, 加少量水润湿后加入 6 mL HNO_3 、2 mL H_2O_2 和 2 mL HF 混匀, 放置过夜, 按表 1 所设置的升温程序进行消解, 视消解情况可补加适量的混合酸, 加热, 如此反复, 溶液消解至透明。待消解完全后, 转移至 50 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀备用。对照样与以上试样平行处理。

表 1 红外消解程序

Tab. 1 Optimal procedure of infrared digestion

步骤	功率 P/W	控制温度 $\theta/^\circ\text{C}$	保持时间 t/min
1	2 000	90	10
2	2 000	150	10
3	2 000	260	150

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

通过使用 Agilent 公司提供的调谐液在仪器设置的 Tune 程序对仪器参数进行优化, 优化后工作参数如表 2 所示。在此工作条件下, ^7Li 、 ^{89}Y 和 ^{205}Ti 的灵敏度分别不低于 3 000、10 000 和 6 000, 氧化物含

量 ($^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$) < 1.5%, 双电荷干扰 ($^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$) < 3.0%.

表 2 仪器操作条件和数据采集参数

Tab. 2 Instrumental operating conditions and data acquisition parameters

仪器参数	优化数值	仪器参数	优化数值
RF 功率/W	1 500~1 600	雾化室温度/°C	2.0
采样深度/mm	8.0	峰型	3
载气/(L·min ⁻¹)	0.80	重复次数/次	3
补偿气/(L·min ⁻¹)	0.40	扫描/重复次数	100
等离子体气体/(L·min ⁻¹)	15.0	氦气/(mL·min ⁻¹)	4.5

2.2 干扰物消除

ICP-MS 的质谱干扰可分为同质异位素重叠干扰、双电荷离子干扰、多原子和加合物离子重叠干扰等^[16], 前两种干扰通过选择同位素和采用干扰校正方程得到消除和校正。实际样品中多原子和加合物离子重叠干扰比其他干扰更为突出, 主要来自于等离子体、样品本身及溶剂 (如 Ar、O、C 等等离子体背景分子离子干扰在任何样品分析中均存在)。许多多原子离子干扰是由形成的含 O 和 H 的多原子离子直接引起的, O 和 H 由溶液中的水蒸气解离产生。针对这样的干扰, 一是通过仪器上设计的可降温的雾化室, 减少进入等离子体中的水蒸气的量, 本实验操作过程中通过 Piltier 半导体保持雾化室的温度为 2°C, 减少了质谱干扰的产生; 二是仪器设有八极杆反应系统, 通过碰撞诱导解离 (collision induced dissociation, CID) 和动能歧视 (kinetic energy discrimination, KED) 两种方式减少干扰。由于分子、离子干扰物 (例如 ArO、ClO 等) 比待测离子的横截面积大, 所以和氦气的相互作用更频繁, 动能相对于待测离子显著降低, 这种能量的差异确保只有待测离子进入四级杆分析器, 从而大大减小这些干扰。

为消除基体效应、接口效应和信号漂移, 实验选择了 ^{45}Sc 、 ^{103}Rh 、 ^{175}Lu 元素为内标元素来校正基体效应和接口效应对测定结果的干扰。实验结果表明, 内标溶液有效地调节了因检测时间延长所导致的信号漂移, 对测定的 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 元素的基体干扰进行了有效补偿。在选择同位素时, 优先考虑丰度大、干扰少、检出限低的同位素, 如果存在质谱干扰, 可选择其他丰度的同位素。综合考虑以上因素, 本实验选用的同位素为 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb 。

2.3 标准曲线

以 5% HNO₃ 将 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 混合标准储备液逐级稀释为 0, 10, 30, 60, 100 mg·L⁻¹, 将 Hg 标准储备液逐级稀释为 0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mg·L⁻¹。在优化的仪器条件下, 采集空白及标准溶液系列, 由仪器自动绘制标准曲线和确定线性相关系数, 结果如表 3 所示。

表 3 标准曲线及相关系数

Tab. 3 Standard calibrations and correlation coefficients

元素	标准曲线方程	相关系数 (r)
Cr	$y=0.150 4x+1.070 5$	0.999 8
Ni	$y=0.073 5x+0.233 9$	0.999 9
Cu	$y=0.313 3x+0.406 1$	0.999 8
Zn	$y=0.035 0x+0.674 4$	0.999 7
As	$y=5.378 3 \times 10^{-4}x+2.966 7$	0.999 0
Cd	$y=0.001 9x+2.566 2 \times 10^{-4}$	0.999 3
Hg	$y=1.362 9 \times 10^{-4}x+1.509 5$	0.994 4
Pb	$y=6.964 2 \times 10^{-4}x+0.001 2$	0.999 1

由表3可知,除Hg元素外,其余元素的线性相关系数都在3个9以上,线性关系良好。

2.4 方法的准确度和精密度

按1.4节所述的两种方法处理和ICP-MS法测定标准土壤样品GBW07454(GSS-25),平行测定5次,测定结果如表4所示。土样前处理采用全自动石墨消解法,测定结果的平均值均在保证值范围内,红外消解法只有Cr和Zn在保证值范围内,其余元素Ni、Cu、As、Cd、Hg和Pb均不在保证值范围内,且均为偏小,原因可能是消解时温度过高,导致元素损失较大。全自动石墨消解法RSD在0.31%~7.32%,红外消解法RSD在1.38%~38.46%;全自动石墨消解法相对偏差在0.36%~9.14%,红外消解法相对偏差在2.18%~40.57%。同时,向样品溶液中加入一定量的标准溶液,测定并计算加标回收率,全自动石墨消解法回收率在99.2%~103.3%,红外消解法回收率在99.3%~101.2%。通过对比可知,全自动石墨消解-ICP-MS法在样品消解和测定的过程中准确度和精密度都比较高,方法准确可靠,符合痕量分析要求。

表4 方法准确度和精密度 ($n=5$)

Tab. 4 Accuracy and precision of proposed method ($n=5$)

元素	平均值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		RSD ($n=3$)/%		回收率/%		相对偏差/%		标准值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	GD	ID	GD	ID	GD	ID	GD	ID	
Cr	65±1.49	60±2.77	2.30	4.58	99.3	99.5	-1.70	-8.35	66±4
Ni	29±0.64	27±1.37	2.19	5.11	99.3	99.8	-2.63	-10.60	30±1
Cu	22.8±0.07	21.1±2.35	0.31	11.14	100.5	99.6	-3.52	-10.64	23.6±1.0
Zn	66±1.54	65±0.89	2.34	1.38	98.6	99.4	-0.36	-2.18	66±2
As	12.0±0.55	9.8±1.24	4.57	12.61	99.2	100.3	-6.74	-23.80	12.9±0.5
Cd	0.159±0.007	0.104±0.039	4.40	37.50	99.7	101.2	-9.14	-40.57	0.175±0.010
Hg	0.041±0.003	0.026±0.010	7.32	38.46	103.3	99.4	-4.65	-39.53	0.043±0.003
Pb	23±1.08	18±2.58	4.60	14.11	102.7	99.3	6.64	-16.86	22±1

注:GD、ID分别为全自动石墨消解法和红外消解法的简写

2.5 关中平原地区土壤样品的测定

用全自动石墨消解-ICP-MS法对关中平原地区土壤样品中的八种元素进行测定,测定结果如表5所示。

表5 关中平原地区土样分析结果 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Tab. 5 Analysis results of the Guanzhong Plain area samples ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

元素	扶风 ($n=16$)		杨凌 ($n=10$)		武功 ($n=18$)	
	范围	平均值± 标准偏差	范围	平均值± 标准偏差	范围	平均值± 标准偏差
Cr	16.91~19.99	18.57±0.95	16.84~19.09	18.13±0.75	16.06~18.52	17.30±0.58
Ni	12.53~14.00	13.21±0.56	11.97~13.68	13.03±0.52	11.03~12.97	12.23±0.51
Cu	6.76~8.37	7.48±0.39	7.09~8.00	7.50±0.28	6.37~8.06	7.00±0.45
Zn	15.78~19.79	17.76±1.38	13.92~16.07	15.08±0.83	12.71~17.32	14.49±1.15
As	4.78~8.81	7.40±1.54	5.10~9.64	6.42±1.70	7.01~11.00	7.94±1.60
Cd	0.33~0.46	0.40±0.04	0.37~0.48	0.42±0.05	0.32~0.47	0.39±0.04
Hg	13.29~23.92	18.41±3.85	9.36~12.77	11.11±1.21	6.49~10.17	8.22±1.38
Pb	20.21~24.97	21.84±1.33	19.49~22.60	20.77±0.96	19.28~21.74	20.50±0.68

由于所取土样pH值均大于7.5,因此将《土壤环境质量标准》^[17]中二级标准的第3个等级标准

($\text{pH}>7.5$) 作为评价关中平原地区土壤重金属含量的标准。由表 5 可知, 除 Hg 外, 关中平原地区土壤重金属含量均符合《土壤环境质量标准》中的二级标准。因此, 在今后的农业种植中应尽量通过施用有机肥及秸秆还田等措施来提高土壤肥力, 减少化学肥料和农药的施用, 同时禁止城市垃圾的倾倒与堆放, 以避免重金属污染而影响农作物种植。

3 结论

实验结果表明, 采用 DEENA 全自动石墨消解仪, 选用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 体系消解土壤等成分复杂、难分解样品, 是一种高效的样品处理方法, 建立的 ICP-MS 法测定 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 八种重金属元素, 其线性关系、准确度、精密度、检出限均满足监测分析要求, 并且高效、快速, 可用于大量样品的多元素同时测定, 同时内标元素的加入补偿了基体效应和信号偏移。用该方法对关中平原地区土壤样品进行了测定, 结果表明, 除 Hg 外, 关中平原地区土壤重金属含量均符合《土壤环境质量标准》中的二级标准。

[参考文献] (References)

- [1] 俞佳, 戴万宏. 土壤重金属污染及其修复研究[J]. 环境科技, 2008, 21 (增 2): 79-81.
YU J, DAI W H. Research on soil heavy metal pollution and remediation[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 21(Suppl. 2): 79-81. (in Chinese)
- [2] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 东莞市农业土壤重金属的空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3496-3502.
CAI L M, MA J, ZHOU Y Z, et al. Multivariate geostatistics and GIS-based approach to study the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in the Pearl River Delta, China[J]. Environmental Science, 2008, 29(12): 3496-3502. (in Chinese)
- [3] 熊汉锋, 鲁菊华, 李倩, 等. 鄂州市蔬菜地土壤重金属污染评价[J]. 内蒙古环境科学, 2008, 20 (5): 36-39.
XIONG H F, LU J H, LI Q, et al. The soil heavy metal pollution assessment of vegetable land of Ezhou city[J]. Inner Mongolian Environmental Sciences, 2008, 20(5): 36-39. (in Chinese)
- [4] 罗娇赢, 张思冲, 辛蕊, 等. 哈尔滨市西郊菜地土壤重金属污染评价[J]. 中国农学通报, 2009, 25 (20): 279-282.
LUO J Y, ZHANG S C, XIN R, et al. Study on heavy metal pollution assessment of soil in west suburb of Harbin[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(20): 279-282. (in Chinese)
- [5] 洪法水, 王雪峰, 吴康, 等. 重金属离子对猪胰 α -淀粉酶活性影响的作用机理研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22 (12): 1979-1983.
HONG F S, WANG X F, WU K, et al. Mechanism of heavy metal ions on α -amylase activity from porcine pancreas[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, 22(12): 1979-1983. (in Chinese)
- [6] 林雯, 李吉跃, 栗娟. 广州市城市林地土壤重金属污染研究[J]. 广东林业科技, 2012, 28 (1): 25-29.
LIN W, LI J Y, SU J. Study on urban forest soil heavy metal pollutions in Guangzhou[J]. Guangdong Forestry Science and Technology, 2012, 28(1): 25-29. (in Chinese)
- [7] 陈皓, 何瑶, 陈玲, 等. 土壤重金属监测过程及其质量控制[J]. 中国环境监测, 2010, 26 (5): 40-43.
CHEN H, HE Y, CHEN L, et al. The monitoring process of heavy metals in soils and its quality control measures[J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(5): 40-43. (in Chinese)
- [8] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29 (1): 123-126.
LONG J H, TAN J, WU Y J, et al. A comparative study on the detection of heavy metal in soil with different digestion methods[J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(1): 123-126. (in Chinese)
- [9] 张芙蕖, 蒋晶晶. 三种土壤消解方法的对比研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (3): 132-134.
ZHANG F Q, JIANG J J. The comparison study on three methods of soil digestion[J]. Environmental Science and

- Management, 2008, 33(3): 132-134. (in Chinese)
- [10] 黄智伟, 王宪, 邱海源, 等. 土壤重金属含量的微波法与电热板消解法测定的应用比较[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2007, 46(增): 103-106.
HUANG Z W, WANG X, QIU H Y, et al. Comparison of microwave digestion and electric heating board digestion in determining heavy metals content in soils[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2007, 46(Suppl.): 103-106. (in Chinese)
- [11] 田娟娟, 杜慧娟, 潘秋红, 等. 电热板消解与密闭罐消解对土壤中 49 种矿质元素 ICP-MS 法检测的影响[J]. 分析测试学报, 2009, 28(3): 319-325.
TIAN J J, DU H J, PAN Q H, et al. Effects of electric heating board digestion and closed teflon vessel digestion on determination of 49 mineral elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(3): 319-325. (in Chinese)
- [12] 古小治, 章钢娅, 戴荣玲, 等. 密闭消解 ICP-AES 测定土壤及沉积物中主量和微量元素[J]. 分析实验室, 2008, 27(8): 17-20.
GU X Z, ZHANG G Y, DAI R L, et al. Determination of micro-elements and macro-elements in the soil and sediment by ICP-AES with airproof system[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(8): 17-20. (in Chinese)
- [13] 王晓晖, 张玉玲, 刘娜, 等. 微波消解-ICP-MS 测定土壤样品中的重金属离子[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1183-1187.
WANG X H, ZHANG Y L, LIU N, et al. Determination of heavy metal ions in soil by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(6): 1183-1187. (in Chinese)
- [14] 芮玉奎, 孔祥斌, 秦静. 应用 ICP-MS 检测不同种植制度土壤中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1201-1203.
RUI Y K, KONG X B, QIN J. Application of ICP-MS to detection of heavy metals in soil from different cropping systems[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(6): 1201-1203. (in Chinese)
- [15] 姚剑敏, 弓振斌, 李云春, 等. 海洋生物体中稀土元素的微波消解电感耦合等离子体质谱测定研究[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 473-477.
YAO J M, GONG Z B, LI Y C, et al. Determination of rare earth elements in marine organisms by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(4): 473-477. (in Chinese)
- [16] 王俊平, 马晓星, 方国臻, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 6 种痕量重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2827-2829.
WANG J P, MA X X, FANG G Z, et al. Determination of six heavy metals elements in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2827-2829. (in Chinese)
- [17] 国家环境保护局/国家技术监督局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
National Environmental Protection Agency/State Bureau of Technical Supervision. GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: China Standard Press, 1995. (in Chinese)