

# 四种酸体系溶样法对电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中 16 种金属元素的影响

王云凤, 王江鱼

(甘肃省地矿局第四地质矿产勘查院, 甘肃酒泉 735000)

**摘要:** 敞开酸溶消解方法是测定水系沉积物中金属元素最常用的前处理方法之一, 消解时使用不同的酸体系对电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定有较大的影响。以水系沉积物标准样品为研究对象, 采用 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸、5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 盐酸、5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 过氧化氢、5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 高氯酸 4 种酸体系对样品进行溶解, 考察了其对 ICP-MS 测定 16 种金属元素(Li、Be、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Mo、Cd、Cs、Ba、W、Pb、Bi)结果的影响, 并对测定数据进行显著性分析。研究表明: 以 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 过氧化氢为消解介质, 16 种待测元素的回收率均在 75%~120%之内; 消解水系沉积物的样品时, 在 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸体系中加上氧化性强的物质可以提高消解效果。考虑到高氯酸中的 Cl 元素会影响 Cr 的测定, 实验最终选择硝酸-氢氟酸-过氧化氢体系进行消解。试验还考察了称样量对测定结果的影响, 并对测定数据进行了显著性分析, 最终选择称样量为 100 mg。在确定的实验条件下对水系沉积物标准物质中 16 种金属元素进行测定, 所得结果与认定值的对数差( $\Delta \lg C$ )均小于 0.13, 满足标准 DZ/T 0130.5—2006 的要求, Bi(认定值为 0.03~0.42  $\mu\text{g/g}$ )、Ba(认定值为 113~681  $\mu\text{g/g}$ )、Cd(认定值为 0.11~1.38  $\mu\text{g/g}$ )和 Pb(认定值为 23~102  $\mu\text{g/g}$ )的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )在 4.7%~53.0%之间, 其他元素的 RSD( $n=6$ )均在 4.0%~20.5%之间

**关键词:** 敞开酸溶; 水系沉积物; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 显著性分析; 硝酸-氢氟酸-过氧化氢

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)07-0063-06

由于电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有动态线性宽、多元素同时测定的优点<sup>[1-2]</sup>, 其已成为地球化学调查样品多元素分析中最重要的配套分析方法之一<sup>[3-6]</sup>。对于水系沉积物的前处理方法有敞开酸溶法、封闭压力酸溶法、碱熔法等, 但是根据大多数地质实验室的实际情况, 敞开酸溶法是应用的比较广泛的, 敞开酸溶法消解的体系有硝酸<sup>[7-8]</sup>、硝酸-盐酸<sup>[9-10]</sup>、硝酸-氢氟酸<sup>[11-12]</sup>、硝酸-盐酸-氢氟酸<sup>[13]</sup>和过氧化氢。在水系沉积物分析过程中, 样品前处理方法的选择不仅与元素本身的化学性质有关, 还要考虑到分析操作的难易程度、干扰, 这些直接影响测定的准确度、精密度、检出限等分析方法的评价指标。林伟龙等<sup>[14]</sup>在研究灌木枝叶中微量元

素的测定时对比分析了硝酸-过氧化氢、硝酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-过氧化氢的消解效果, 确定了硝酸-氢氟酸-过氧化氢最佳; 王君玉<sup>[15]</sup>等在研究地质样品的前处理时比较了盐酸-硝酸-氢氟酸、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸和盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸 3 种混合酸体系的消解效果, 确定了盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸体系最佳, 并且扩展了测试项目。

本文采用敞开酸溶法消解样品, ICP-MS 测定水系沉积物中 16 种金属元素(Li、Be、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Mo、Cd、Cs、Ba、W、Pb、Bi), 比较了硝酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-盐酸、硝酸-氢氟酸-过氧化氢、硝酸-氢氟酸-高氯酸 4 种酸体系对水系沉积物标准物质的测定结果并进行了显著性分析, 同时

收稿日期: 2016-02-29

作者简介: 王云凤(1984—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事岩石矿物化学分析; E-mail: 1259869674@qq.com

还进一步对称样量进行了考察。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

icap-Qc 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),其主要工作参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪主要工作条件

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数 Working parameter	数值 Value	工作参数 Working parameter	数值 Value
射频功率/W	1 550	采样锥(Ni)孔径/mm	1.0
反向功率/W	<8	截取锥(Ni)孔径/mm	0.7
冷却气(Ar)流量/(L/min)	14	测量模式	跳峰
辅助气(Ar)流量/(L/min)	0.8	扫描次数	20
雾化气(Ar)流量/(L/min)	1.10	驻留时间/s	5

### 1.2 标准溶液和主要试剂

Li、Be、Cu、Mo、Ba、Bi、Cr、Mn、Zn、Cd、W、Co、Ni、Rb、Cs、Pb、Rh 的标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):1 000  $\mu\text{g/mL}$ ,介质为 1.0 mol/L 硝酸;地球化学标准物质 GBW07302a、GBW07305a、GBW07309,均由中国地质科学院廊坊地球物理地球化学勘察研究所研制,分别简称为 gsd-2a、gsd-5a、gsd-9。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化氢均为优级纯;实验用水均为去离子水,电阻率大于 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 1.3 实验方法

试样需经 105  $^{\circ}\text{C}$  干燥 2 h,准确称取 74  $\mu\text{m}$  筛后的 0.100 0 g 样品,置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯

中,用几滴水润湿,依次加入不同的酸体系,将聚四氟乙烯烧杯置于 200  $^{\circ}\text{C}$  电热板上加热 10 min 后关闭电源,放置过夜后再次加热至酸冒尽。趁热加入 10 mL 王水,在电热板上加热至溶液的体积剩余 2~3 mL,用大约 10 mL 水冲洗杯壁,微热 5 min 至溶液清亮并无黑色沉淀,取下冷却。将溶液转入 25 mL 有刻度带塞聚乙烯试管中,用水稀释至刻度,摇匀,澄清。移去 1 mL 上清液置于聚乙烯试管中,用体积分数为 3% 的硝酸稀释至 10 mL,摇匀,待上机测定。以 10  $\mu\text{g/L}$   $^{103}\text{Rh}$  为内标,在测定时样品溶液和内标溶液经三通在线加入,同时送入雾化器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸体系的选择

#### 2.1.1 对各元素回收率的影响

磷酸和硫酸因黏度太大,样品消解时间较长,且容易堵塞雾化器和严重腐蚀采样锥,会对 ICP-MS 仪器中样品的传送产生影响<sup>[16]</sup>,故实验不予采用。虽然高氯酸在消解样品时容易发生着火和爆炸<sup>[13]</sup>,但考虑到有行业工具书<sup>[17]</sup>采用高氯酸来消解样品,故实验选用硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢和高氯酸组合成 4 种酸体系,按实验方法对地球化学标准物质 gsd-2a、gsd-5a 和 gsd-9 进行测定,16 种金属元素的回收率见表 2。其中:酸体系 1 为 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 过氧化氢;酸体系 2 为 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 盐酸;酸体系 3 为 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸;酸体系 4 为 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸-2 mL 高氯酸。

表 2 四种酸体系消解法对水系沉积物标准物质中 16 种金属元素回收率的影响

Table 2 Effect of four acid system digest method on the recovery of sixteen metal elements in stream sediment CRM %

元素 Element	酸体系 1 Acid system 1			酸体系 2 Acid system 2			酸体系 3 Acid system 3			酸体系 4 Acid system 4		
	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9
Li	106.1	106.8	102.7	107.0	97.9	100.2	103.4	97.2	106.0	108.2	108.1	100.0
Be	88.6	93.0	87.4	87.7	88.1	86.9	89.2	87.0	92.1	90.9	95.3	87.2
Cr	90.6	96.2	88.2	70.4	77.5	72.2	85.0	83.3	81.1	72.6	78.2	70.0
Mn	93.5	90.6	89.9	97.2	85.1	89.6	95.3	85.1	95.0	97.9	92.8	89.8
Co	82.7	82.9	81.3	84.9	76.1	80.7	84.2	76.3	84.8	87.8	83.1	79.0
Ni	96.8	91.2	93.7	87.8	82.6	92.1	90.0	81.3	97.5	88.9	87.9	91.9
Cu	107.0	82.2	91.4	102.8	76.9	91.7	104.0	75.8	97.2	99.9	83.1	91.3
Zn	102.3	102.1	102.2	103.9	96.9	101.2	102.5	96.7	107.4	100.9	104.1	101.3
Rb	96.7	100.0	102.6	100.1	93.8	99.0	97.3	97.0	108.4	102.2	104.2	103.1
Mo	101.1	109.0	105.0	105.5	105.0	106.3	90.4	105.6	105.4	107.7	106.0	107.2
Cd	97.9	104.0	108.9	74.4	108.9	113.7	61.9	108.1	114.3	93.2	124.2	100.1
Cs	94.4	95.0	94.6	76.0	70.5	83.7	74.9	72.5	87.5	96.8	95.4	95.0
Ba	99.7	102.0	103.8	98.6	98.7	99.6	97.8	103.9	109.4	101.4	102.8	104.8
W	91.2	99.2	98.1	87.0	80.1	85.4	77.7	79.3	79.6	94.0	92.2	98.4
Pb	107.4	99.7	102.0	107.6	106.1	107.2	93.7	90.6	96.8	93.3	96.4	97.2
Bi	99.2	104.3	105.6	104.6	103.7	108.8	103.8	109.5	107.4	105.2	97.8	101.9

由表 2 可以看出:除元素 Cr、Cd 和 Cs 之外其他的 13 种元素在不同消解酸体系中的回收率均在 75%~120% 之内,能够满足美国环境保护署(EPA)颁布的 ICP-MS 测定重金属的标准 EPA6020A 中加标回收率在 75%~125% 之间的要求。Cr 在用有盐酸和高氯酸存在的酸体系 2 和 4 处理后回收率会低于 75%,可能是由于在盐酸和高氯酸的体系中形成了低沸点  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  的挥发所造成的<sup>[18]</sup>;Cd 和 Cs 在由酸体系 2 和 3 处理时的回收率会低于 75%,其原因可能是这两种酸体系中缺少强氧化性酸,不能将样品完全分解所致。综上所述,仅有在采用酸体系 1 进行溶样时,16 种待测元素的回收率均满足要求。

### 2.1.2 显著性分析

对以上数据进行相关样本的差异显著性分析,结果见表 3。由表 3 可以看出:酸体系 2 和酸体系 3 之间的  $P$  值是 0.098,大于 0.05,说明这两种体系之间没有显著性差异,这表明盐酸在这个酸体系中发挥的作用不是很大;酸体系 1 和酸体系 3 的  $P$  值是 0.038,小于 0.05,说明他们之间有显著性差异,这表明过氧化氢在这个酸体系中发挥着相当大的作用;酸体系 3 和酸体系 4 的  $P$  值是 0.044,小于 0.05,说明他们之间存在显著性差异,这表明高氯酸在这个酸体系中发挥着重要作用;酸体系 1 和酸体系 4 之间不存在显著性差异, $P$  值是 0.918,大于 0.05,说明过氧化氢和高氯酸这两种酸对这 16 种金属元素测定的影响是一样的。考虑到过氧化氢和盐

酸的主要区别是过氧化氢的氧化性强而盐酸的氧化性较弱,高氯酸相对于盐酸的主要区别是高氯酸具有强氧化性和高沸点特性,且过氧化氢和高氯酸的共同特性是氧化性强,因此推知,在 5 mL 硝酸-5 mL 氢氟酸溶解酸体系中加入氧化性强的物质对 ICP-MS 测定水系沉积物样品中 16 种金属元素结果的改善极为有利。分析其原因可能是因为加入氧化性强物质的能够促进样品溶解,使得样品能够溶解完全。考虑到高氯酸遇热容易爆炸,比过氧化氢危险,且会对 Cr 的测定产生影响,最终实验选择酸体系 1 对样品进行处理。

表 3 四种酸体系消解法的显著性分析

Table 3 The significance analysis of four acid digest system

参数 Parameter	酸体系 1- 酸体系 3 Acid system 1- acid system 3	酸体系 2- 酸体系 3 Acid system 2- acid system 3	酸体系 4- 酸体系 3 Acid system 4- acid system 3	酸体系 4- 酸体系 1 Acid system 4- acid system 1
Z	-1.655	-1.655	-2.017	-0.103
P	0.038	0.098	0.044	0.918

## 2.2 称样量的选择

### 2.2.1 对各元素回收率的影响

文献[19]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的称样量是 0.250 0 g。实验在参考其称样量的基础上,在 50、100 和 250 mg 3 种称样量的条件下,按照实验方法进行测定,结果见表 4。

表 4 不同称样量对水系沉积物标准物质中 16 种金属元素回收率的影响

Table 4 Effect of sample mass on the recovery of sixteen metal elements in stream sediment CRM

元素 Element	50 mg 称样量 Sample mass of 50 mg			100 mg 称样量 Sample mass of 100 mg			250 mg 称样量 Sample mass of 250 mg			%
	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9	gsd-2a	gsd-5a	gsd-9	
	Li	105.8	106.4	102.4	106.2	106.8	102.8	102.2	102.8	
Be	88.3	92.6	87.0	88.7	93.0	87.4	84.7	89.0	83.4	
Cr	80.3	95.8	77.9	80.7	96.2	78.3	76.7	92.2	74.3	
Mn	93.2	90.3	89.5	93.6	90.7	89.9	89.6	86.7	85.9	
Co	82.3	82.6	80.9	82.7	83.0	81.3	78.7	79.0	77.3	
Ni	96.5	90.8	93.3	96.9	91.2	93.7	92.9	87.2	89.7	
Cu	107.0	81.8	91.0	107.4	82.2	91.4	103.4	78.2	87.4	
Zn	101.9	101.7	101.8	102.3	102.1	102.2	98.3	98.1	98.2	
Rb	96.4	99.6	102.2	96.8	100.0	102.6	92.8	96.0	98.6	
Mo	101.2	108.7	104.7	101.6	109.1	105.1	97.6	105.1	101.1	
Cd	96.8	113.6	108.6	97.2	114.0	109.0	93.2	110.0	105.0	
Cs	93.6	94.7	94.2	94.0	95.1	94.6	90.0	91.1	90.6	
Ba	98.8	101.6	103.4	99.2	102.0	103.8	95.2	98.0	99.8	
W	90.9	98.9	97.8	91.3	99.3	98.2	87.3	95.3	94.2	
Pb	107.1	99.3	101.7	107.5	99.7	102.1	103.5	95.7	98.1	
Bi	98.9	103.9	105.2	99.3	104.3	105.6	95.3	100.3	101.6	

表 4 表明:称样量为 50 mg 和 100 mg 时,各元素回收率基本上都在 77%~115%之间;称样量为 250 mg 时,标准物质 gsd-9 中 Cr 的回收率低于 75%;称样量为 250 mg 时,各元素回收率相对于称样量为 50 mg 和 100 mg 普遍更偏离 100%。分析这可能是因为随着称样量的增加,基体效应也相应增加从而对测定结果造成了干扰<sup>[20]</sup>。

### 2.2.2 显著性分析

利用表 4 数据进行差异显著性分析,结果见表 5。由表 5 可见:50 mg 和 100 mg 显著性分析的 *P* 值为 0.094,大于 0.05,说明这二者之间没有显著性;250 mg 和 50 mg 之间的 *P* 值为 0.000,小于 0.05,这说明这两者之间有显著性差异,同理,250 mg 和 100 mg 有显著性差异。综上所述,实验选择称样量为 100 mg。

表 5 不同称样量的显著性分析

Table 5 The significance analysis with different sample mass

参数 Parameter	50 mg-100 mg	250 mg-50 mg	250 mg-100 mg
<i>Z</i>	-4.000	-4.650	-4.042
<i>P</i>	0.094	0.000	0.000

## 3 样品分析

在优化的实验条件下,分别对 3 种水系沉积物标准物质平行测定 6 次,计算各元素测量结果的平均值、相对标准偏差(RSD),并计算对数差(即测定结果与认定值比值的对数,负数表示测定结果低于认定值,正数表示测定结果高于认定值),结果见表 6。从表 6 可以看出对数差均小于 0.13,满足标准 DZ/T 0130.5—2006 的要求<sup>[21]</sup>。

表 6 水系沉积物标准物质中 16 种金属元素的测定结果

Table 6 Determination results of sixteen metal elements in stream sediment CRM

元素 Element	gsd-2a				gsd-5a				gsd-9			
	认定值 Certified/ ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 Found/ ( $\mu\text{g/g}$ )	对数差 $\Delta\lg C$	RSD ( $n=6$ )/ %	认定值 Certified/ ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 Found/ ( $\mu\text{g/g}$ )	对数差 $\Delta\lg C$	RSD ( $n=6$ )/ %	认定值 Certified/ ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 Found/ ( $\mu\text{g/g}$ )	对数差 $\Delta\lg C$	RSD ( $n=6$ )/ %
Li	63	66.9	-0.03	6.0	42	44.9	-0.03	7.9	30	30.8	-0.01	5.0
Be	6.7	5.9	0.05	6.5	2.5	2.33	0.03	8.3	1.8	1.67	0.03	5.4
Cr	25	23.2	0.03	12.0	68	65.4	0.02	9.5	85	82.5	0.01	6.3
Mn	218	204.0	0.03	6.5	917	831.4	0.04	7.9	620	557.6	0.05	4.4
Co	2.3	1.90	0.08	6.6	15.3	14.7	0.02	8.0	14.4	13.7	0.02	5.4
Ni	4.7	4.55	0.01	9.1	31	28.3	0.04	8.0	32	30.0	0.03	5.7
Cu	4.2	4.51	-0.03	12.9	118	97.0	0.09	8.2	32	29.3	0.04	5.3
Zn	39	40.8	-0.02	7.2	263	268.6	-0.01	6.8	78	87.5	-0.05	15.9
Rb	414	400.6	0.01	6.5	129	129.0	0.00	7.7	80	82.1	-0.01	6.3
Mo	1.10	1.23	-0.05	7.5	1.64	1.75	-0.03	7.4	0.64	0.72	-0.05	10.2
Cd	0.11	0.09	0.07	46.4	1.38	1.47	-0.03	8.3	0.26	0.28	-0.04	26.2
Cs	10.5	7.77	0.13	5.8	10.4	9.81	0.03	5.9	5.1	4.92	0.02	4.0
Ba	113	112.1	0.00	12.4	681	670.9	0.01	53.0	430	489.4	-0.06	4.7
W	6.1	6.62	-0.04	17.6	5.5	5.31	0.02	5.5	1.80	1.99	-0.04	20.5
Pb	35	38.1	-0.04	6.0	102	112.1	-0.04	35.0	23	25.8	-0.05	5.1
Bi	0.03	0.04	-0.08	27.5	0.30	0.34	-0.06	8.8	0.42	0.44	-0.02	5.8

## 参考文献:

[1] Beata Z, Katarzyna P, Barbara F, et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26 (12): 2373-2390.

[2] Premadas A. Cation exchange chromatographic group separation and ICP-AES determination of rare earth elements and yttrium in refractory minerals zircon, ilmenite, rutile, columbite-tantalite, garnet and silliminite [J].

Atomic Spectroscopy, 2003, 24(4): 149-158.

[3] 白金峰, 刘彬, 张勤, 等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的钒和铬[J]. 冶金分析, 2009, 29(6): 17-22.

BAI Jin-feng, LIU Bin, ZHANG Qin, et al. Determination of vanadium and chromium in geochemical sample by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision cell technology [J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(6) 17-22.

[4] 刘亚轩, 张勤, 黄珍玉, 等. ICP-MS 法测定地球化学样品中 As、Cr、Ge、V 等 18 种微量痕量元素的研究[J]. 化学世界, 2006(1): 16-20.

- LIU Ya-xuan, ZHANG Qin, HUANG Zhen-yu, et al. Study on determination of 18 trace elements including As, Cr, Ge, V in geochemical samples by ICP-MS[J]. Chemical World, 2006(1): 16-20.
- [5] 张勤, 刘亚轩, 吴健玲. 电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镓铟铊[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 21-27.  
ZHANG Qin, LIU Ya-xuan, WU Jian-ling. Simultaneous determination of gallium, indium and thallium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(1): 21-27.
- [6] 施意华, 杨仲平, 熊传信, 等. 蒸馏分离-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量钨和钼[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 350-354.  
SHI Yi-hua, YANG Zhong-ping, XIONG Chuan-xin, et al. Determination of trace rauthenium and osmium in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with distillation separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 350-354.
- [7] 孙颖, 陈玲, 赵建夫, 等. 测定城市生活污泥中重金属的酸的消解方法研究[J]. 环境污染与防治 (Environmental Pollution and Control), 2004, 26(3): 170-172.
- [8] 李景喜, 陈发荣, 杨春茹, 等. 有机溶剂辅助微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定多种原油中的微量金属元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 12-16.  
LI Jing-xi, CHEN Fa-rong, YANG Chun-ru, et al. Determination of trace metal elements in crude oils by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry assisted with organic solvent [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 12-16.
- [9] 李国刚, 齐文启, 刘新宇. 微波消化/ICP-AES 法测定固体废物中的多种元素[J]. 上海环境科学 (Shanghai Environmental Science), 1995, 13(3): 18-21.
- [10] 孙友宝, 马晓玲, 李剑, 等. 火焰原子吸收光谱法测定固体废弃物中的六价铬和总铬[J]. 环境化学 (Environmental Chemistry), 2014, 7(7): 1250-1251.
- [11] 马亮帮, 葛颖. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定固体沥青中微量金属元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 441-444.  
MA Liang-bang, GE Ying. Determination of trace metal elements in solid bitumen with microwave digestion by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 441-444.
- [12] 陆钧皓, 李登新. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电路板中金属含量的方法改进[J]. 环境工程 (Environmental Engineering), 2014, 32(增刊): 740-742.
- [13] 胡德新, 肖葵, 王向东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定高碳铬铁中硅锰磷[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 208-211.  
HU De-xin, XIAO Kui, WANG Xiang-dong, et al. Determination of silicon, manganese and phosphorus in high carbon-chrome iron by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 208-211.
- [14] 林伟龙, 王正海, 王娟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定灌木枝叶中微量元素的样品预处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 430-435.  
LIN Wei-long, WANG Zheng-hai, WANG Juan, et al. Sample pretreatment methods for determination of trace elements in plant by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 430-435.
- [15] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 等. 敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中 45 个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 440-445.  
WANG Jun-yu, WU Bao-cun, LI Zhi-wei, et al. Determination of elemental content in geological samples by one-time acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 440-445.
- [16] 陈玉红, 张华, 施燕支, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法同时测定塑料中的铅、镉、汞、铬、砷[J]. 环境化学 (Environmental Chemistry), 2006, 7(4): 520-523.
- [17] 岩石矿物分析编委会编著. 资源与环境调查分析技术: 岩石矿物分析第 4 分册 [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 807-809.
- [18] 王小如编著. 电感耦合等离子体质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 21.
- [19] 门倩妮, 刘玲, 温良, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定碳酸盐岩中 30 种痕量元素及干扰校正研究[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 420-423.  
MEN Qian-ni, LIU Ling, WEN Liang, et al. Determination of thirty trace elements in carbonate rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry and interference correction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 420-423.
- [20] 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 Gang, GAO Ming-yuan, ZHU Kun. 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.

- [21] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130. 5—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第 5 部分: 区域地球化学调查(1: 250 000) 样品化学成分分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [22] 宣肇菲, 徐少才, 房贤文, 等. 四种酸体系对微波酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定固体废物中 16 种金属

元素含量的影响[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 617-622.

XUAN Zhao-fei, XU Shao-cai, FANG Xian-wen, et al. Influence of four kinds of acid systems on determination of 16 metal elements in solid wastes by ICP-MS with microwave acid digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 617-622.

## Influence of four sample solution method with acid system on determination of sixteen metal elements in stream sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry

WANG Yun-feng, WANG Jiang-yu

(Fourth Institute of Geological and Mineral Exploration of Gansu Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Jiuquan 735000, China)

**Abstract:** The acid digestion in open environment is one of commonly used pretreatment methods for the determination of metal elements in stream sediment. The use of different acid systems has great influence on the determination results by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). With the certified reference material of stream sediment as research object, four acid systems were used to dissolve the sample, i. e., 5 mL HNO<sub>3</sub>-5 mL HF, 5 mL HNO<sub>3</sub>-5 mL HF-2 mL HCl, 5 mL HNO<sub>3</sub>-5 mL HF-2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and 5 mL HNO<sub>3</sub>-5 mL HF-2 mL HClO<sub>4</sub>. The influence of these four sample dissolution method on the determination of 16 metal elements (including Li, Be, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Cd, Cs, Ba, W, Pb and Bi) by ICP-MS was investigated. Moreover, the significance analysis was conducted based on the measurement data. The results showed that the recoveries of sixteen test elements were between 75% and 120% with 5 mL HNO<sub>3</sub>-5 mL HF-2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as digestion medium. During the digestion of stream sediment sample, the digestion effect could be improved by adding substance with strong oxidizing ability into 5 mL HNO<sub>3</sub>-5 mL HF system. Considering that the Cl in HClO<sub>4</sub> would influence the determination of Cr, the HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system was adopted. The effect of sample mass on determination results was also investigated. The significance analysis was also conducted based on the measurement data. Finally, 100 mg of sample was adopted. 16 metal elements in certified reference material of stream sediment were determined under the selected experimental conditions. The logarithm error ( $\Delta \lg C$ ) between the results and the certified values were all less than 0.13, which could meet the requirements for standard DZ/T 0130. 5—2006. The relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) for Bi (the certified value of 0.03-0.42  $\mu\text{g/g}$ ), Cs (the certified value of 113-618  $\mu\text{g/g}$ ), Cd (the certified value of 0.11-1.38  $\mu\text{g/g}$ ) and Pb (the certified value of 23-102  $\mu\text{g/g}$ ) were between 4.7% and 53.0%. The RSD ( $n=6$ ) of other elements were between 4.0% and 20.5%.

**Key words:** acid digestion in open environment; stream sediment; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); significance analysis; nitric acid-hydrofluoric acid-hydrogen peroxide