

张莉娟, 徐铁民, 方蓬达, 等. 超细固体悬浮液进样 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的微量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 147 - 153.

ZHANG Li - juan, XU Tie - min, FANG Peng - da, et al. Determination of Trace Elements in Soil by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Ultrafine Slurry Sampling[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 147 - 153.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201712190195】

# 超细固体悬浮液进样 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的微量元素

张莉娟, 徐铁民\*, 方蓬达, 魏双

(中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300172)

**摘要:** 固体进样技术应用于土壤样品测量领域, 一直受制于样品粒径的限制, 无法应用在配有气动雾化器的分析仪器上。本文系统研究了土壤样品超细粉碎技术, 在乙醇介质下, 数分钟内将其粉碎至微米级, 经此制成的固体悬浮液直接进行电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定, 可以避免气动雾化器的堵塞。标准物质测定表明, 样品粒径为  $6.8\mu\text{m}$  时, 固体悬浮液进样仍然存在干扰, 通过在固体悬浮液中加入少量氢氟酸和硝酸, 对固体悬浮液进行改性, 减小了固体悬浮液中固体颗粒粒径, 从而减少了样品粒径的影响, 可用 ICP-MS 测定土壤中锂铍钒铬镍铜锌铷锶镉铯钡铅等 13 个微量元素。经国家一级标准物质验证, 本方法的最大相对误差在 10.5% 左右, 多数元素的相对误差小于 5%, 相对标准偏差(RSD) 小于 5.4% (镉元素除外), 满足了 DZ/G 0130—2006 质量控制要求。

**关键词:** 超细固体悬浮液; 气动雾化器; 电感耦合等离子体质谱法; 土壤; 微量元素

**要点:**

- (1) 土壤样品采用超细粉碎技术, 进行干碎、水介质中粉碎、无水乙醇介质中粉碎的实验, 在无水乙醇介质中的粉碎效果最好。
- (2) 在固体悬浮液中加入少量氢氟酸和硝酸进行改性, 减小了固体悬浮液中固体颗粒粒径, 应用 ICP-MS 准确测定了土壤中的 13 个微量元素。

中图分类号: O657.63; S151.93

文献标识码: B

固体进样技术是最好的绿色环保检测技术之一, 是分析化学的一个发展方向, 具有制样过程简单、分析速度快、污染小等优点。将固体样品制成悬浮液进样, 相比于固体直接进样技术, 不但结合了固体直接进样和液体进样的优点, 还具有操作简便、高含量样品易于稀释、可以直接使用标准物质水溶液作为校准曲线、避免了标样来源困难等优点, 此方法是解决固体进样的有效方法之一<sup>[1-2]</sup>。目前悬浮液进样技术大多应用在石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)分析方面<sup>[3-10]</sup>, 在原子荧光光谱方面也有

报道<sup>[11-12]</sup>。早期的固体悬浮液进样技术在电感耦合等离子体发射光谱/质谱(ICP-OES/MS)方面的应用多数是将固体悬浮液注入电热蒸发器上<sup>[13-16]</sup>, 再将样品蒸气导入 ICP-OES/MS 进行测定。近年来, 固体悬浮液进样结合流动注射进样技术再进行 ICP-OES/MS 测定的报道也很多<sup>[17-19]</sup>。

上述研究无论采用什么检测技术, 都回避了带有气动雾化器的分析仪器, 可能是由于样品粒度限制以及常规雾化器的孔径只有几十微米, 极易造成雾化器堵塞, 导致了固体悬浮液很少能引入气动雾

收稿日期: 2017-12-19; 修回日期: 2018-04-23; 接受日期: 2018-06-11

作者简介: 张莉娟, 高级工程师, 从事岩石矿物的光谱分析。E-mail: zhanglij19@163.com。

通信作者: 徐铁民, 硕士, 教授级高级工程师, 长期从事岩石矿物分析研究。E-mail: xutml@163.com。

化器中直接进行测量。这方面的研究在农业领域报道相对较多,在土壤检测方面报道则很少,主要的原因还是受样品粒径的限制。Rafael等<sup>[20]</sup>将甜味剂制成固体悬浮液,直接用ICP-OES测定13种微量元素,回收率在90%~110%之间,相对标准偏差(RSD)小于5%。Geovani等<sup>[21]</sup>、Fábio等<sup>[22]</sup>分别将乳制品和木薯淀粉制成含酸的悬浮液,利用FAAS直接测定钙、镁和铁、镁,分析效果得到了标准物质验证。毛雪飞等<sup>[23]</sup>则对农产品领域固体悬浮液进样技术相关进展进行了评述。周享春等<sup>[24]</sup>以土壤悬浮液脉冲进样、峰面积积分测量方式,回避了样品粒径的影响,每次进样量200~500 $\mu$ L,用FAAS准确测定土壤中的铬。张军焯等<sup>[25]</sup>在研究碳化硼悬浮液在雾化进样过程中发现,粒子在传输过程中大粒径影响小粒径的传输效率,当碳化硼颗粒粒径小于2.0 $\mu$ m时,粒径对颗粒蒸发的影响远比其对传输效应的影响显著。Xiang等<sup>[26]</sup>用ICP-MS法通过对比固体悬浮液直接雾化进样(SS-ICP-MS)和固体悬浮液注入电蒸发器中(SSETV-ICP-MS)测定纳米二氧化钛中的锌、砷、锑、汞、硅,当样品粒径在50 $\mu$ m时两者的测定结果相近;当样品粒径在1 $\mu$ m左右时,只有SSETV-ICP-MS获得准确结果。这也说明样品粒径在几十纳米时,通过直接固体悬浮体进样,利用ICP-MS测定不存在干扰。

从现有固体悬浮液进样技术研究进展来看,样品粒度仍然是该项技术成功的关键因素。本文利用超细粉碎技术,将土壤样品粉碎至微米级,研究其固体悬浮液直接进样,ICP-MS测定土壤中的微量元素的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

BT224S型电子天平(德国赛多利斯仪器有限公司)。

FRITSCH P7型行星式碎样机(德国飞驰公司),70mL碳化钨研磨罐,10mm、5mm、3mm碳化钨研磨球。

KQ3200型超声波清洗机(昆山超声仪器有限公司)。

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),配耐氢氟酸雾化器。主要工作条件为:射频功率1350W,雾化气流量0.85L/min,冷却气流量15.0L/min,辅助气流量0.75L/min,采样锥孔径1.2mm,截取锥孔径1mm,扫描方式为跳

峰,积分时间1s,进样时间15s。

### 1.2 材料和主要试剂

氢氟酸、硝酸、盐酸:MOS级。

无水乙醇:优级纯。

### 1.3 实验样品和分析方法

#### 1.3.1 样品来源和粉碎

本文选取国家一级土壤标准物质进行实验。

称取10g已碎至200目的土壤样品,放入装有碳化钨研磨球的研磨罐中,10mm、5mm、3mm研磨球按照1:12:14配比,研磨球与样品体积比约为2:1,加入约20mL乙醇。碎样机工作条件为:转速850r/min,时间5min。样品粉碎后,低温烘干,混匀,放入干燥器中备用。

#### 1.3.2 固体悬浮液制备

纯固体悬浮液的制备:称取0.1000g样品(1.3.1节)于塑料容量瓶中,加入0.5%六偏磷酸钠,用水稀释定容至100mL,在超声波振荡器中振荡20min,该悬浮液可以稳定4h以上。

加酸固体悬浮液的制备:称取0.1000g样品(1.3.1节)于塑料容量瓶中,加入酸若干mL,用水稀释定容至100mL,在超声波振荡器中振荡20min,备用。

#### 1.3.3 校准工作曲线配制

标准溶液校准工作曲线配制:分别将微量元素混合标准溶液在5%硝酸介质下,逐级稀释,配制成1 $\mu$ g/L、10 $\mu$ g/L、50 $\mu$ g/L的标准溶液,备用。

标准物质固体悬浮液校准工作曲线配制:按照1.3.2节方法,选取国家一级标准物质GBW07401~GBW07406、GBW07423~GBW07430配制成固体悬浮液,备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超细粉碎实验结果

将已碎至200目的土壤样品放入碎样机中,分别进行干碎、水介质下粉碎、无水乙醇介质下粉碎实验,粉碎结果列于表1。由于采用了高速样品粉碎技术,无论是干法、湿法和非水介质,样品粉碎效率大大提高,但是,在干法碎样过程中,微小的样品颗粒往往带有电荷和具有较大的表面张力,会形成再团聚,造成样品粒径偏大。湿法粉碎则克服了这一缺点。在乙醇介质下,其溶液的表面张力比水还要小,并且样品被粉碎过程中能够迅速渗透到颗粒裂隙中,避免了颗粒再团聚现象,提高了粉碎效率,其粉碎的效果最好。从三种碎样方法样品粒度分布在

75%、85%、98%对应粒径结果来看,乙醇介质粒径变化最小、分布最窄,水介质次之,干法最大。

表1 土壤样品粉碎实验结果

Table 1 Grinding test of soil sample

粉碎条件	土壤样品累积占比对应的粒径( $\mu\text{m}$ )			平均粒径( $\mu\text{m}$ )
	75%	85%	98%	
干磨	20.7	33.8	54.3	14.1
水介质	6.93	9.46	17.5	4.58
乙醇介质	4.13	4.97	6.76	3.08

## 2.2 纯固体悬浮液进样实验结果

将土壤标准物质 GBW07407 和 GBW07455 制备成固体悬浮液,采用标准溶液绘制校准工作曲线,直接进样,ICP-MS 测定结果见表 2。实验结果表明,所有元素的测定值都比认定值明显偏低,这说明即使将样品粒径粉碎至  $10\mu\text{m}$  以下,直接进行固体悬浮液进样仍然存在极大的“干扰”。

表2 土壤固体悬浮液进样测定结果(标准溶液为校准工作曲线)

Table 2 Analytical results of soil slurry sampling (standard solution as a calibration curve)

元素	GBW07407			GBW07455		
	认定值( $\times 10^{-6}$ )	测定值( $\times 10^{-6}$ )	相对误差(%)	认定值( $\times 10^{-6}$ )	测定值( $\times 10^{-6}$ )	相对误差(%)
Li	19.5	7.11	63.5	31.0	11.5	62.8
Be	2.80	1.12	60.0	1.90	0.67	64.8
V	245	83.9	65.8	72.0	51.6	28.3
Cr	410	216	47.3	61.0	38.4	37.0
Ni	276	100	63.8	26.0	18.9	27.3
Cu	97.0	33.0	66.0	19.1	14.3	25.1
Zn	142	57.6	59.4	62.0	43.3	30.2
Rb	16.0	5.60	65.0	91.0	38.4	57.8
Sr	26.0	8.05	69.0	184	80.0	56.5
Cd	0.08	0.051	36.3	0.14	0.098	30.3
Cs	2.70	1.20	55.6	6.00	2.69	55.1
Ba	180	36.4	79.8	504	159	68.4
Pb	14.0	7.56	46.0	21.0	12.3	41.4

以标准物质固体悬浮液绘制校准工作曲线,进行土壤标准物质 GBW07426 和 GBW07430 测定,测定结果见表 3。与表 2 的测定结果相比,其相对误差明显降低,除了 GBW07426 中的 Sr 元素测定误差较大外,其余元素测定结果都能满足 DZ/G 0130—2006《地质矿产实验测试质量管理规范》的要求。

表3 土壤固体悬浮液进样测定结果(校准标准曲线为标准物质悬浮液)

Table 3 Analytical results of soil slurry sampling (standard substance slurry as a calibration curve)

元素	GBW07426				GBW07430			
	标准值( $\times 10^{-6}$ )	测定值( $\times 10^{-6}$ )	相对误差(%)	允许误差(%)	标准值( $\times 10^{-6}$ )	测定值( $\times 10^{-6}$ )	相对误差(%)	允许误差(%)
Li	36.0	40.9	13.5	15.3	51.0	51.1	0.10	14.4
Be	2.04	2.25	10.3	24.3	3.80	3.75	1.20	22.1
V	86.0	94.5	9.90	13.1	105	102	2.50	12.7
Cr	59.0	66.4	12.5	14.0	67.0	68.4	2.10	13.7
Ni	32.0	32.9	2.90	15.6	27.4	24.1	12.0	16.0
Cu	29.0	31.0	6.90	15.8	32.0	31.0	3.20	15.6
Zn	78.0	86.8	11.3	13.3	100	101	1.30	12.8
Rb	94.0	107	13.9	12.9	173	178	2.60	11.5
Sr	240	334	39.3	10.9	68.0	59.5	12.5	13.7
Cd	0.15	0.17	13.3	30.0	0.25	0.30	20.0	30.0
Cs	7.20	8.11	12.6	19.9	13.9	14.5	4.40	17.9
Ba	492	488	0.90	9.40	411	372	9.40	9.80
Pb	19.0	21.5	13.0	17.0	61.0	57.5	5.70	13.9

与溶液进样技术不同,固体颗粒直接进样在离子化行为上增加了固体颗粒分解的过程,而影响固体颗粒分解的最大因素是样品粒径的大小。样品粒径越大,所需要的分解能就越大,分解时间就越长,从而造成了测定过程中的“干扰”,导致土壤悬浮液直接进样的测定结果偏低。当然,在这一过程中,每个化学元素化学性质不同,其受影响程度也不同。当样品粒径足够小时<sup>[25]</sup>,在等离子炬的巨大能量下,这一因素可能影响很小或者可以忽略不计。而采用土壤标准物质悬浮液作为校准工作曲线,尽管可能受到粒度分布的限制而影响测定精度<sup>[27]</sup>,但是由于与悬浮体样品颗粒离子化行为相近,基本上克服了土壤颗粒在等离子体中分解、原子化、离子化过程中行为的差异,使得由于样品粒径引起的干扰可控。这也在另一方面说明了当样品粒径减小至几微米时,固体悬浮液进样技术可行,存在很大改进空间。

## 2.3 加酸的固体悬浮液实验结果

前面的实验表明,固体悬浮液进样仍然受限于样品粒径的大小,在目前机械粉碎无法满足实验要求的情况下,本实验尝试加入少量氢氟酸和硝酸进行实验。将土壤标准物质 GBW07407、GBW07455 制备成固体悬浮液,分别加入 0.5mL、1.0mL、2.0mL 氢氟酸和 2.0mL 氢氟酸 + 2.0mL 硝酸后制成固体悬浮液。以标准溶液作为校准工作曲线,测定前将悬浮液摇匀后立即进行测定,测定结果列于表 4。

表4 GBW07407和GBW07455固体悬浮液加入氢氟酸及氢氟酸+硝酸混合酸测定结果

Table 4 Analytical results of GBW07407 and GBW07455 solid slurry with hydrofluoric acid and hydrofluoric acid + nitric acid

元素	GBW07407 固体悬浮液							
	0.5mL 氢氟酸		1.0mL 氢氟酸		2.0mL 氢氟酸		2.0mL 氢氟酸 + 2.0mL 硝酸	
	测定值 ( $\times 10^{-6}$ )	相对误差 (%)						
Li	20.2	3.59	19.5	0.00	19.3	1.03	20.1	3.08
Be	2.92	4.29	2.82	0.71	2.75	1.79	2.72	2.86
V	244	0.41	241	1.63	241	1.63	246	0.41
Cr	368	10.2	377	8.05	379	7.56	393	4.15
Ni	276	0.00	270	2.17	267	3.26	270	2.17
Cu	89.8	7.42	89.2	8.04	88.0	9.28	89.9	7.32
Zn	128	9.86	134	5.63	131	7.75	139	2.11
Rb	15.0	6.25	15.3	4.38	16.3	1.88	16.6	3.75
Sr	17.3	33.5	17.2	33.8	18.8	27.7	23.4	10.0
Cd	0.055	31.3	0.075	6.25	0.083	3.75	0.089	11.0
Cs	2.58	4.44	2.53	6.30	2.53	6.30	2.57	4.81
Ba	125	30.6	142	21.1	149	17.2	179	0.56
Pb	13.2	5.71	12.8	8.57	13.1	6.43	14.4	2.86
元素	GBW07455 固体悬浮液							
	0.5mL 氢氟酸		1.0mL 氢氟酸		2.0mL 氢氟酸		2.0mL 氢氟酸 + 2.0mL 硝酸	
	测定值 ( $\times 10^{-6}$ )	相对误差 (%)						
Li	29.2	5.81	27.8	10.3	28.6	7.74	29.3	5.48
Be	1.97	3.68	2.07	8.95	1.97	3.68	1.96	3.16
V	68.3	5.14	66.3	7.92	69.3	3.75	68.9	4.31
Cr	56.0	8.20	56.6	7.21	59.5	2.46	58.3	4.43
Ni	25.2	3.08	24.6	5.38	26.3	1.15	25.5	1.92
Cu	16.8	12.0	16.2	15.2	17.5	8.38	17.1	10.5
Zn	56.0	9.68	56.8	8.39	58.7	5.32	60.2	2.90
Rb	72.7	20.1	76.4	16.0	84.6	7.03	88.6	2.64
Sr	78.2	57.5	84.1	54.3	86.5	52.3	187	1.47
Cd	0.15	7.14	0.14	0.00	0.15	7.14	0.15	7.14
Cs	2.65	55.8	2.95	50.8	3.30	45.0	6.05	0.83
Ba	278	44.8	245	51.4	258	48.8	453	10.1
Pb	17.7	15.7	18.0	14.3	19.7	6.19	22.8	8.57

从表4的测定结果比较可以看出,GBW07407、GBW07455固体悬浮液加入0.5mL、1.0mL、2.0mL氢氟酸后,尽管加入2.0mL氢氟酸测定结果优于其他氢氟酸体积的测定结果,但三者结果的差异并不显著,除了Sr、Ba元素外,其相对误差能够满足质量监控要求,最大的可能是由于氢氟酸与样品表面发生部分反应,减小了固体颗粒粒径,所以酸量对各元素的测定影响并不十分明显。而加入2.0mL氢氟酸+2.0mL硝酸混合酸后,Sr、Ba的相对误差下降显著,能够满足测定要求。

以上实验说明,即使将土壤粉碎至微米级,也会因为颗粒物和化合物干粉分解能量不同,导致直接固体悬浮液进样的测定结果偏低。而加入少量氢氟酸和硝酸后,这些微米级悬浮物与酸反应后,使得大颗粒土壤形成细小的胶体颗粒,减少了固体颗粒物和化合物干粉在离子化过程中的差异,从而使测

定结果得到极大的改善。也就是说,随着粒径的降低,标准物质的检测结果就越接近于认定值,这与前人的工作是一致的。Xiang等<sup>[26]</sup>应用ICP-MS测定纳米二氧化钛中的锌、砷、锑、汞、硅,实验表明当二氧化钛粒径为50nm,采用固体悬浮液直接雾化进样和固体悬浮液注入石墨管中电蒸发两种进样方法测定的信号强度无明显差异。

#### 2.4 方法精密度

按照1.3.2节固体悬浮液制备方法,分别称取12份土壤标准物质GBW07407,加入2.0mL氢氟酸+2.0mL硝酸制成固体悬浮液。以标准溶液为标准校准曲线进行精密度实验,从精密度实验结果(表5)来看,加入硝酸+氢氟酸的固体悬浮液的测定结果相对稳定,除Cd元素因含量较低其相对标准偏差较高外,绝大多数元素的相对标准偏差都小于5.4%,测定结果与常规溶液方法差别不大。

表5 精密度实验

Table 5 Precision test of the method

测量次数	Li	Be	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Cs	Ba	Pb
1	19.9	2.33	223	385	252	96.7	126	14.9	24.6	0.072	2.25	171	12.9
2	20.8	2.28	229	395	257	97.6	130	15.4	26.0	0.067	2.34	172	12.3
3	20.4	2.38	225	394	253	96.8	129	15.6	24.8	0.082	2.33	172	12.4
4	20.4	2.43	226	395	254	97.6	129	16.6	24.9	0.066	2.37	172	12.5
5	20.3	2.36	222	390	252	94.7	128	17.2	24.6	0.059	2.39	172	12.3
6	20.3	2.33	223	395	248	94.5	126	17.2	24.5	0.072	2.38	171	12.4
7	20.7	2.27	227	393	255	96.3	129	17.8	25.3	0.087	2.39	177	12.8
8	19.9	2.32	221	393	250	93.5	128	17.3	24.6	0.055	2.33	173	13.6
9	20.1	2.20	218	389	246	92.5	125	16.8	24.0	0.073	2.28	170	12.6
10	19.5	2.10	220	388	246	91.9	125	17.2	24.1	0.078	2.35	171	12.6
11	19.7	2.23	223	393	248	90.6	124	17.1	24.6	0.086	2.31	172	12.8
12	19.2	2.24	221	394	244	89.5	120	16.1	24.3	0.064	2.32	172	12.8
平均值( $\times 10^{-6}$ )	20.1	2.29	223	392	250	94.3	126	16.6	24.7	0.072	2.34	172	12.7
标准偏差( $\times 10^{-6}$ )	0.49	0.090	3.05	3.36	3.98	2.78	2.92	0.89	0.54	0.010	0.040	1.66	0.37
相对标准偏差(%)	2.43	3.89	1.37	0.86	1.59	2.95	2.31	5.35	2.19	14.19	1.84	0.97	2.92

固体悬浮液进样的测定精密度受样品粒度分布影响非常大,本实验的土壤样品粉碎后的粒度分布非常窄,使得精密度实验比较理想。同时也说明,经改性的固体悬浮液在进样过程的1~2min内,没有明显分层,样品传输干扰很小。

上述实验表明,经过在超细固体悬浮液中加入氢氟酸和硝酸,对固体悬浮液进行改性,减小了样品粒径,使得ICP-MS能准确测定土壤中的微量元素锂、铍、钒、铬、镍、铜、锌、铷、锶、镉、铯、钡、铅。

### 3 结论

由于采用了高速样品研磨机及优化的样品粉碎条件,实现了在数分钟内将土壤样品粉碎至微米级,加之固体悬浮液改性过程的操作简单,不需过多耗时,保持了固体悬浮液进样技术特有的优点,也使得该项技术更贴近实用性。

研究表明,即使将土壤样品粉碎至几个微米,固体悬浮液进样仍然存在干扰。通过对比不同标准校准曲线测定结果,显示在此粒径下,固体悬浮液进样技术的干扰是可控的,微米级粒径已经达到该项技术的“临界粒度”,经对固体悬浮液加入氢氟酸和硝酸改性,实际上减小了固体悬浮液中的固体颗粒粒径,实现了应用ICP-MS准确测定土壤中锂、铍、钒、铬、镍、铜、锌、铷、锶、镉、铯、钡、铅13个微量元素。这也说明了如果样品粒径达到纳米级时,则有可能实现固体悬浮液进样技术的突破。需要说明的是,在固体悬浮液中加入少量氢氟酸和硝酸后,产生了胶体悬浮体,有待于找到合适的分散剂以保证固体悬浮液较长期的稳定性。

### 4 参考文献

- [1] Bredy D V, Montalvo J, Glowacki J G. Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic absorption spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1974, 70(2): 448-452.
- [2] 邓勃. 电热原子吸收光谱分析中进样技术的进展(上)[J]. *现代仪器与医疗*, 2009, 15(5): 19.  
Deng B. Advance of sampling technique in electrothermal atomic absorption spectrometry (I) [J]. *Modern Instruments & Medical Treatment*, 2009, 15(5): 19.
- [3] Ryszard D, Agnieszka M, Magdalena O, et al. Development of sensitive determination method for platinum in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2015, 121(7): 18-24.
- [4] Peng Y, Wei G, Ping Z, et al. Heat-assisted slurry sampling GFAAS method for determination of lead in food standard reference materials [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015, 42(9): 78-83.
- [5] Husáková L, Urbanová I, Šafránková M. Slurry sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for direct beryllium determination in soil and sediment samples after elimination of SiO<sub>2</sub> interference by least-squares background correction [J]. *Talanta*, 2017, 175(1): 93-100.
- [6] 张换平, 王书红, 张盼, 等. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铜和铅的溶出率 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(9): 1078-1080.  
Zhang H P, Wang S H, Zhang P, et al. The dissolution rate of copper and lead in tea determined by suspension sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B)*

- Chemical Analysis), 2017, 53(9): 1078 – 1080.
- [7] Camila K A, Patricia M K B, Vanessa E A, et al. Determination of Cu, Cd, Pb and Cr in yogurt by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry: A case study for Brazilian yogurt [J]. Food Chemistry, 2018, 240(1): 268 – 274.
- [8] Daria G F, Vasilina V E, Vasilisa B B, et al. Determination of gold and cobalt dopants in advanced materials based on tin oxide by slurry sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 140(2): 14.
- [9] Rennan G O A, Nedio O, Roger T R, et al. Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2008, 77(1): 400 – 406.
- [10] 卢桂萍, 汪正, 邱德仁. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱分析进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(8): 2253 – 2259.
- Lu G P, Wang Z, Qiu D R. Research advance in slurry introduction for graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(8): 2253 – 2259.
- [11] 温晓华, 邵超英, 张琢, 等. 悬浮液进样氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷锑硒[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 460 – 464.
- Wen X H, Shao C Y, Zhang Z, et al. Determination of trace arsenic, antimony, selenium in soil samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with slurry sample introduction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(6): 460 – 464.
- [12] Pedro R A, Raul A G, Susana M, et al. Slurry sampling in serum blood for mercury determination by CVAFS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 1399 – 1403.
- [13] Lin M L, Jiang S J. Determination of As, Cd, Hg and Pb in herbs using slurry sampling electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2158 – 2162.
- [14] Wan H H, Shiuh J 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]. Analytica Chimica Acta, 2013, 794(10): 15 – 19.
- [15] Sadiq N, Beauchemin D. Optimization of the operating conditions of solid sampling electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the sensitive direct analysis of powdered rice [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 851(12): 23 – 29.
- [16] Chien C C, Shiuh J J, Sahayam A C. Determination of trace elements in medicinal activated charcoal using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with low vaporization temperature [J]. Talanta, 2015, 131(1): 585 – 589.
- [17] Wei N C, Shiuh J J, Yen L C, et al. Slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Ge, As, Cd, Sb, Hg and Bi in cosmetic lotions [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 860(2): 8 – 14.
- [18] Chia Y T, Shiuh J J, Sahayam A C. Determination of As, Hg and Pb in herbs using slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 192(1): 274 – 279.
- [19] Xue J S, Taic H D, Peng R G, et al. Determination of Nb and Ta in Nb/Ta minerals by inductively coupled plasmas optical emission spectrometry using slurry sample introduction [J]. Microchemical Journal, 2006, 84(12): 22 – 25.
- [20] Rafael A S, Nivaldo B, Solange C. Determination of elemental content in solid sweeteners by slurry sampling and ICPOES [J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 1264 – 1267.
- [21] Geovani C B, Geraldo D M, Sergio L C F. Slurry sampling and high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using secondary lines for the determination of Ca and Mg in dairy products [J]. Microchemical Journal, 2011, 98(2): 231 – 233.
- [22] Fábio A C A, Vinicius C C, Erik G P S, et al. Multivariate optimization of simple procedure for determination of Fe and Mg in cassava starch employing slurry sampling and FAAS [J]. Food Chemistry, 2017, 227(7): 41 – 47.
- [23] 毛雪飞, 刘霁欣, 王敏, 等. 固体进样元素分析技术在农产品质量安全中的应用 [J]. 中国农业科学, 2013, 46(16): 3432 – 3443.
- Mao X F, Liu J X, Wang M, et al. Applications of solid sampling analytical technologies of elements for quality and safety of agriproducts [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(16): 3432 – 3443.
- [24] 周享春, 黄春华, 吴爱斌. 脉冲悬浮体进样火焰原子吸收光谱法直接测定土壤中铬 [J]. 理化检验 (化学分册), 2001, 37(3): 97 – 98.
- Zhou X C, Huang C H, Wu A B. Direct FAAS determination of trace amounts of chromium in soil by pulse slurry sampling [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2001, 37(3): 97 – 98.

[25] 张军辉,汪正,杜一平,等. 悬浮液进样电感耦合等离子体发射光谱中颗粒的输运和蒸发行为[J]. 分析化学,2011,39(5):658-663.

Zhang J Y, Wang Z, Du Y P, et al. Transportation and evaporation behavior of suspension particle for slurry nebulization introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Chinese Journal of

Analytical Chemistry,2011,39(5):658-663.

[26] Xiang Q G, Hu B, Jiang C Z, et al. A comparison of slurry sampling electrothermal vaporization and slurry nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of trace impurities in titanium dioxide powder [J]. Journal of Mass Spectrometry,2006,41(10):1378-1385.

## Determination of Trace Elements in Soil by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Ultrafine Slurry Sampling

ZHANG Li – juan, XU Tie – min<sup>\*</sup>, FANG Peng – da, WEI Shuang

(Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300172, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The ultrafine slurry sampling technology of soil sample was studied. The experiments were carried out under the conditions of dry grinding, crushing in water medium, and crushing in anhydrous ethanol medium. The results showed the crushing effect in anhydrous ethanol medium was optimal.
- (2) By adding a small amount of hydrofluoric acid and nitric acid to modify the solid suspension, the size of the solid particles in the solid suspension was reduced, and 13 trace elements in the soil were accurately determined by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP – MS).

### ABSTRACT

**BACKGROUND:** Solid sampling technology applied in soil sample measurement has the limitation of sample size, and cannot be applied to the mainstream element analysis instrument.

**OBJECTIVES:** To determine the trace elements by smashing soil samples to micron scale by high – speed grinding technology and under the action of a dispersant.

**METHODS:** The ultra – fine grinding technology of soil samples was systematically studied. The sample was crushed to micron level in a few minutes in an ethanol medium. The prepared solid suspension was directly measured by ICP – MS, avoiding blockage of pneumatic atomizers.

**RESULTS:** The determination of the reference materials shows that the solid suspension still has interference when the particle size is 6.8 μm. By adding a small amount of hydrofluoric acid and nitric acid to modify the solid suspension, the solid particle size was reduced and thereby the impact of the sample size was reduced. The 13 trace elements of lithium, beryllium, vanadium, chromium, nickel, copper, zinc, rubidium, strontium, cadmium, cesium, barium and lead were successfully determined by ICP – MS. Accuracy experiment showed that the maximum relative error is 10.5% ± 3% and most of the elements have a relative error less than 5%. The precision experiment showed that most elements have a relative standard deviation (RSD) of less than 5.4%.

**CONCLUSIONS:** The determination results meet the requirements of DZ/G 0130—2006 ‘Test of Geology and Mineral Resources Quality Management Standards’.

**KEY WORDS:** ultrafine solid suspension; pneumatic atomizer; Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry; soil; trace elements