

ICP-MS 测定海洋沉积物重金属微波消解条件的正交试验优化

刘 瑶^{1,2}, 刘 瑾^{1,2}, 孙玲玲^{1,2}, 孙 萱^{1,2}, 宋金明^{1,2,3,4}

(1. 中国科学院 海洋研究所 所级公共技术中心, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 海洋大科学中心, 山东 青岛 266071; 3. 青岛海洋国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 4. 中国科学院 海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 准确测定海洋沉积物中重金属元素的含量, 对于健康海洋的监测、维护和治理具有重要的指导意义。本文报道了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 同时测定海洋沉积物中铜、锌、铅和镉四种元素微波密闭消解条件的正交试验优化结果。运用正交试验法, 选取 $L_{16}(4^5)$ 正交表, 按五因素四水平安排试验, 研究不同酸体系和配比下, 以及不同微波消解条件下沉积物样品的消解效果。经极差分析及方差分析后, 得到海洋沉积物样品在称样量为 0.05 g 左右(精确到 ± 0.0001 g)情况下, 最佳消解条件为 HNO_3 (体积分数 69%)用量 6.0 mL、 H_2O_2 (体积分数 30%)用量 3.0 mL、 HF (体积分数 49%) 用量 3.0 mL、第三步程序消解温度 190 °C、保温时间 15 min。结果表明, 正交优化后的方法准确度高, 对三种有证海洋沉积物标准物质的测试均在标准值范围内; 回收率好, 各元素回收率在 91.52%~107.55%之间; 精密度高, 重复性好, 重复性的相对标准偏差为 1.29%~8.21%; 方法检出限低, 各元素方法定量下限为 0.005~0.057 $\mu\text{g/g}$ 。该方法准确可靠, 满足海洋沉积物样品中铜、锌、铅和镉等元素含量准确测定的测试需求。

关键词: 正交试验优化; 微波消解; 重金属; 海洋沉积物; ICP-MS 测定

中图分类号: 0657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2021)04-0106-08

DOI: 10.11759/hyxx20200824003

重金属是近海环境中的重要污染物, 不仅毒性大, 而且残留时间长, 易被生物富集^[1], 还可通过海洋水生生物经食物链向上转移传递至人体, 不仅危害近海海域的生态系统, 也严重影响人类的生命健康^[2-4]。海洋沉积物作为海洋生态系统的重要组成部分, 重金属的源或汇, 是海洋环境中重金属污染的指示剂^[5-6]。准确测定海洋沉积物中重金属元素的含量, 对于海洋环境的监测及管理具有重要的指导意义。

常用于海洋沉积物中微量元素含量检测的仪器主要有原子荧光光谱, 原子吸收光谱, 电感耦合等离子体原子发射光谱, X 射线荧光光谱, 电感耦合等离子体质谱等, 其中电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有谱线相对简单, 灵敏度高, 检出限低, 精密度好, 干扰少, 重现性好, 动态线性范围快, 可同时进行多元素快速分析, 分析效率高等优点^[7-8], 已成为重要的无机元素分析工具, 近年来得到了非常快速的发展, 在微量及痕量金属元素分析中得到了广泛的应用。

样品前处理是获得准确分析结果的前提, 前处理造成的试验误差可占整体试验误差的 60%以上。微波消解具有操作方便、密闭体系不易引入污染、溶样时间短、消解能力强等优点^[9-10], 已在食品分

析、环境检测等领域得到了广泛的应用。海洋沉积物样品成分复杂, 以硅酸盐为主, 同时还含有氧化物和有机质, 一元酸无法将沉积物彻底消解, 必须使用多元酸的组合。常用的酸消解体系主要包括 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$, $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-H}_2\text{O}_2$ ^[11-13]等。对于微波法消解沉积物, 消解酸的种类选取、酸用量、微波消解温度和保温时间对元素溶出效率影响都较大, 但是目前国内报道多是考虑因素单独对试验结果的影响或几种常规试验方案的简单比较法, 尚缺乏系统性的研究。

对于这种多因素(m)、多水平问题(n), 试验方案

收稿日期: 2020-08-24; 修回日期: 2020-10-09

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA23050501); 山东省重大科技创新工程专项项目(2018SDKJ0504-1)

[Foundation: Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No. XDA23050501; Key Science and Technology Innovation Program supported by Shandong Province, No.2018SDKJ0504-1]

作者简介: 刘瑶, 女(1987—), 硕士, 工程师, 山东烟台人, 主要从事海洋化学分析研究, 电话: 0532-82898809, E-mail: liuyao@qdio.ac.cn; 宋金明(1964—), 通信作者, 博士, 研究员, 研究方向: 海洋环境, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

有 n^m 种搭配, 工作量巨大又繁琐。正交试验法利用统计学原理, 合理设计正交试验表, 以尽量少的试验保持试验的均衡性和准确性, 找出各因素主次关系, 得到最佳试验方案以及最优试验结果^[14]。因此, 本文将微波消解与 ICP-MS 结合, 以海洋沉积物中铜、锌、铅和镉四种重金属元素的含量为研究对象, 通过正交设计试验, 研究不同酸体系和配比下, 以及不同微波消解条件下沉积物样品的消解效果, 以获取最佳消解条件, 使样品得到快速并彻底的消解, 提升检测结果质量, 建立 ICP-MS 同时测定 4 种重金属元素的方法, 并将该方法用于胶州湾海洋沉积物的测定, 这将为海洋沉积物样品中重金属含量的科学评价提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICP-MS ICap Qc 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); ETHOS UP 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); Milli-Q Direct 8 超纯水系统(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 美国 Millipore 公司); MS105Du 电子天平(感量 0.01 mg, Mettler-Toledo 公司)。

本方法测定用水为超纯水, HNO_3 、 H_2O_2 、 HF 、 HClO_4 为优级纯; 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 国家一级标准物质 GBW07314、GBW07333、GBW07334(国家海洋局第二海洋研究所)。试验所用塑料器皿均由

(1+1) HNO_3 溶液浸泡 48 h, 用超纯水清洗 3 次, 烘干, 备用。

1.2 标准曲线的绘制

将混合标准储备液用 2% 稀硝酸溶液稀释成浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准母液, 而后将标准母液稀释浓度为 0、0.5、1.0、2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 测定后绘制标准曲线。

1.3 实验方法

1.3.1 前处理方法

本试验选取国家一级标准物质 GBW07314 作为试验样品。准确称取 0.05 g 左右(精确到 $\pm 0.0001 \text{ g}$) 干燥的海洋沉积物样品于特氟龙消解罐中, 试样尽量放置于罐底部, 罐壁不要沾有样品。沿罐壁加入不同消解液, 使消解液和样品混合均匀, 放置过夜预消解。将消解罐转移至微波消解仪中, 按预设的消解程序进行消解。消解完全后, 待消解罐内冷却后取出, 将消解罐转移至赶酸仪, 开盖后, 加入 0.5 mL 高氯酸, 于 180 $^\circ\text{C}$ 加热赶酸。当消解液剩至黄豆大小颗粒时停止加热, 加入 1 mL (1+1) 硝酸溶液微热浸提, 冷却后将消解液转移至 25 mL 容量瓶中, 用 2% 稀硝酸溶液定容至标线。

1.3.2 仪器测定条件

ICP-MS 测定的工作参数如表 1 所示, 依次对 1.2 中各浓度标准溶液进行测定, 绘制标准曲线, 各元素的线性方程和相关系数如表 2 所示。

表 1 ICP-MS 测定的工作参数

Tab.1 Working parameters of the ICP-MS

RF 功率/W	采样深度/mm	冷却气流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	辅助气流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	载气流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	He 流量/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	测量模式	$(^{140}\text{CeO}/^{140}\text{Ce})/\%$
1 550	5	14.0	0.8	1.02	0.49	He KED	<0.02

表 2 各元素的线性方程、相关系数

Tab.2 Linear equation and correlation coefficient of each element

元素	线性方程	相关系数	质量数
Cu	$f(x) = 21\ 174.321x + 71.961$	0.999 7	63
Zn	$f(x) = 4\ 217.312x + 1\ 060.461$	0.999 6	66
Pb	$f(x) = 147\ 783.784x + 253.441\ 1$	0.999 9	208
Cd	$f(x) = 8\ 579.394x + 1.004$	0.999 9	114

为降低质谱干扰对测定的影响, 将 ICP-MS 调至 He KED 模式进行测定。其中同质异位素 ^{111}Cd 受到 Zr、Mo 的干扰, ^{114}Cd 只受到 Sn 的干扰, 但是由于

沉积物样品中 Cd 的含量很低, Zr 的含量远远高于 Cd, 所以我们采用 ^{114}Cd , 并扣除干扰校正方程 $C(\text{Cd}) = C(^{114}\text{M}) - 0.027 \times C(^{118}\text{Sn})$ 。

1.3.3 正交试验设计

HNO₃、HF、HClO₄ 和 H₂O₂ 的多种组合均为常用的酸消解体系。高氯酸具有极强的氧化性，但是由于微波消解是密闭高压消解体系，高氯酸在微波消解试验中禁止使用，以免温度和压力控制不好发生爆炸。氢氟酸具有极强的腐蚀性，能够溶解沉积物中的硅酸盐，从而释放晶格中的金属元素；浓硝酸由于氧化性强，主要用于消解沉积物样品中的有机质；加入 H₂O₂ 可以进一步提高溶液的氧化性。因此，微波实验中选择 HNO₃-H₂O₂-HF 混合液进行海洋沉积物的消解，该试验的微波消解条件如表 3 所示。

影响海洋沉积物消解效果的因素除了选用酸的

表 3 微波消解程序

Tab.3 Conditions for microwave digestion of samples

升温程序	温度/°C	升温时间/min	保温时间/min
第一步	120	7	3
第二步	160	5	3
第三步	优化确定	5	优化确定
第四步	冷却结束	—	—

种类，还有酸的用量、消解温度及保温时间等。本试验运用正交试验法，选取 L₁₆(4⁵)正交表，按五因素四水平安排试验(表 4)。以各元素含量测试结果作为衡量微波消解效果的客观指标，优选最佳条件。每一条件下均做 3 次重复，计算平均值。正交试验结果见表 5。

表 4 微波消解正交试验因素与水平

Tab. 4 Factors and levels used in orthogonal array design

水平	因素				
	A(HNO ₃ 体积/mL)	B(HCl 体积/mL)	C(HF 体积/mL)	D(温度/°C)	E(保温时间/min)
1	3.0	1.0	1.0	170	15
2	4.0	2.0	2.0	180	20
3	5.0	3.0	3.0	190	25
4	6.0	4.0	4.0	200	30

表 5 微波消解正交试验方案和试验结果(n = 3)

Tab. 5 Orthogonal test scheme and results of microwave digestion (n = 3)

实验号	试验因素					含量/(μg·g ⁻¹)			
	A	B	C	D	E	Cu	Zn	Pb	Cd
1	1	1	1	1	1	26.76	82.90	20.42	0.20
2	1	2	2	2	2	29.20	83.03	19.07	0.18
3	1	3	3	3	3	32.76	90.26	24.01	0.24
4	1	4	4	4	4	27.81	82.36	22.82	0.22
5	2	1	2	3	4	33.23	85.66	22.61	0.25
6	2	2	1	4	3	30.81	80.21	20.13	0.21
7	2	3	4	1	2	31.39	84.34	22.74	0.22
8	2	4	3	2	1	33.96	89.97	23.06	0.25
9	3	1	3	4	2	31.44	90.96	27.23	0.26
10	3	2	1	3	1	31.45	84.31	22.53	0.19
11	3	3	4	2	4	30.93	86.48	24.42	0.20
12	3	4	2	1	3	30.16	88.78	24.27	0.22
13	4	1	4	2	3	32.77	84.39	27.23	0.24
14	4	2	3	1	4	36.92	89.79	28.35	0.26
15	4	3	2	4	1	37.35	91.24	22.82	0.27
16	4	4	1	3	2	33.86	84.42	24.90	0.23

1.4 正交实验设计

数据通过 SPSS 19.0 软件^[15]进行正交设计极差分析和方差分析。

2 结果与讨论

2.1 极差分析

从表 6 中极差 *R* 结果可知, 对于 Cu 元素, 五因素对试验指标的影响依次为 HNO₃ 用量>HF 用量>H₂O₂ 用量>消解温度>保温时间, 即 $A_4>C_3>B_3>D_3>E_1$; 对于 Zn 元素, 五因素对试验指标的影响依次

为 HF 用量>HNO₃ 用量>H₂O₂ 用量>保温时间>消解温度, 即 $C_3>A_3>B_3>E_1>D_3$; 对于 Pb 元素, 五因素对试验指标的影响依次为 HNO₃ 用量>HF 用量>保温时间>H₂O₂ 用量>消解温度, 即 $A_4>C_3>D_3>B_1>E_3$; 对于 Cd 元素, 五因素对试验指标的影响依次为 HF 用量>HNO₃ 用量>H₂O₂ 用量>消解温度>保温时间, 即 $C_3>A_4>B_1>D_4>E_1$ 。综合四因素对试验指标各元素的整体影响, 微波消解的最佳条件为 $A_4B_3C_3D_3E_1$, 即 HNO₃ 用量 6.0 mL、H₂O₂ 用量 3.0 mL、HF 用量 3.0 mL、第三步程序消解温度 190 °C、保温时间 15 min。

表 6 正交试验的极差分析结果/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Tab. 6 The results of orthogonal array design

	Cu					Zn				
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
k_1	29.133	31.050	30.458	31.308	32.513	84.638	85.978	83.329	86.453	87.279
k_2	32.348	32.228	32.485	31.583	31.473	85.045	84.509	87.178	85.794	85.688
k_3	30.995	32.975	33.770	32.958	31.625	87.633	87.906	90.245	86.336	85.910
k_4	35.225	31.448	30.988	31.853	32.090	87.460	86.383	84.024	86.193	85.899
<i>R</i>	6.093	1.925	2.782	1.650	0.888	2.995	3.398	6.916	0.659	1.591
	Pb					Cd				
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
k_1	21.580	24.373	21.296	23.945	22.889	0.205	0.238	0.209	0.225	0.229
k_2	22.135	23.446	22.193	22.519	23.485	0.233	0.211	0.230	0.216	0.223
k_3	24.613	22.571	25.663	24.439	23.910	0.218	0.231	0.253	0.229	0.228
k_4	25.825	23.763	25.001	23.250	23.869	0.250	0.225	0.214	0.235	0.226
<i>R</i>	4.25	0.32	3.71	1.92	0.38	0.205	0.238	0.209	0.225	0.229

2.2 方差分析

正交试验的极差分析法直观形象、简单易懂, 但是极差分析不能把试验过程中的试验条件的改变(因素水平的改变)所引起的数据波动与试验误差所引起的数据波动区分开来, 也无法对因素影响的重要程

度(显著性)给出精确的定量估计。因此, 为弥补直观分析的不足, 必须对试验结果做方差分析, 本实验选择离方差和最小者做为误差项^[16]。

对 Zn 离子的实验结果进一步进行正交试验方差分析, 结果见表 7。

表 7 Zn 正交试验结果方差分析表

Tab. 7 Variance analysis of Zn orthogonal test results

因素	III 型平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
校正模型	183.016a	12	15.251	65.858	0.003
截距	118 869.801	1	118 869.801	513 305.544	0.000**
<i>A</i>	29.660	3	9.887	42.692	0.006**
<i>B</i>	18.277	3	6.092	26.309	0.012*
<i>C</i>	120.247	3	40.082	173.085	0.001**
<i>E</i>	4.235	3	1.412	6.095	0.086
<i>D</i> (误差)	0.695	3	0.232		
总计	119 053.511	16			
校正的总计	183.710	15			

根据以上方法,对 Cu、Pb、Cd 也进行方差分析,计算 *P* 值,结果见表 8。

表 8 Cu、Zn、Pb、Cd 四元素正交试验结果方差分析表
Tab. 8 Variance analysis of orthogonal test results of Cu, Zn, Pb and Cd

<i>P</i> 值	Cu	Zn	Pb	Cd
<i>A</i>	0.009	0.006	0.011	0.013
<i>B</i>	0.163	0.012	0.160	0.072
<i>C</i>	0.042	0.001	0.014	0.011
<i>D</i>	0.332	—	0.169	0.064
<i>E</i>	—	0.086	—	—

注:“—”为对应元素方差分析中的误差。

从表 8 可以看出,*A*(HNO₃ 用量)对 Cu 和 Zn 的影响极显著(*P*<0.01),对 Pb 和 Cd 影响显著(*P*<0.05);*C*(HF 用量)对 Zn 的影响极显著,对其他三元素的影响显著,*B*(H₂O₂ 用量)除对 Zn 的影响显著外,对其他三元素影响不大;而 *D*(消解温度)和 *E*(保温时间),对实验结果影响不大。因此,因素 *A* 和 *C* 为主要影响因素,因素 *B*、*D*、*E* 为次要因素,各因素的主次顺序为 *A*>*C*>*B*>*D*>*E*,即 HNO₃ 用量、HF 用量、H₂O₂ 用量、第三步程序升温温度和消解时间。

按照方差分析的观点,只需要对显著影响的因素选择最佳水平,而其他对试验结果影响较小的因素,则可根据成本、时间、收益等方面的统筹考虑选择适当的水平,因此在本试验中,各因素最佳条件为 *A*₄*B*₃*C*₃*D*₃*E*₁,这与前面直观极差分析的结果

表 10 海洋沉积物标准物质的检测结果

Tab. 10 Analytical results for reference materials of marine sediments

元素	GBW07314					GBW07333			GBW07334		
	标准值/ (μg·g ⁻¹)	测试值/ (μg·g ⁻¹)	SD/ (μg·g ⁻¹)	RSD/ %	回收率/ %	标准值/ (μg·g ⁻¹)	测试值/ (μg·g ⁻¹)	回收率/ %	标准值/ (μg·g ⁻¹)	测试值/ (μg·g ⁻¹)	回收率/ %
Cu	31±4	33.34	1.34	4.0	107.6	29.1±1.1	28.54	98.1	20.7±1.4	19.82	95.8
Zn	87±2	87.33	1.13	1.3	100.4	114±6	117.20	102.8	90.4±4.3	93.17	103.1
Pb	25±4	22.88	0.89	3.9	91.5	29.0±1.6	30.03	103.6	16.8±2.1	16.85	100.3
Cd	0.20±0.04	0.21	0.018	8.2	105.0	0.28±0.03	0.27	96.4	0.25±0.03	0.26	104.0

实验结果表明,各元素的测定结果均在标准值范围内,并且 RSD 相对标准偏差在 1.29%~8.21%之间,说明该方法的准确性高,重复性好,用正交试验获得的沉积物微波消解条件是正确的。为验证方法的广谱性,又分别选取两种不同海域的海洋沉积物(GBW07333 黄海海洋沉积物、GBW07334 南海海洋

一致。

2.3 方法的准确度

2.3.1 方法定量下限

选取一个空白样品进行空白试验,对这一个样品平行测定 10 次,得到标准偏差 *S*,方法检出限 MDL=*S*·*t*(*n*-1, 0.99) (其中 *t*(6, 0.99)=3.143),方法定量下限 MQL=3MDL^[17]。表 9 给出了方法空白和方法定量下限结果,可见 Cu、Zn、Pb、Cd 四种元素的方法空白依次为 0.024~0.253 ng/mL,方法定量下限依次为 0.005~0.057 μg/g。

表 9 Cu、Zn、Pb、Cd 四种元素的方法空白和方法定量下限

Tab. 9 Blanks and method quantification limits for Cu、Zn、Pb and Cd elements

元素	Cu	Zn	Pb	Cd
空白/(μg·L ⁻¹)	0.141	0.253	0.064	0.024
MQL/(μg·g ⁻¹)	0.038	0.057	0.020	0.005

2.3.2 准确度及精密度试验

本实验中,微波消解的最佳条件为 *A*₄*B*₃*C*₃*D*₃*E*₁,但是按此条件的试验在正交表的 16 次试验中并没有出现,因此需要用此条件,对本文选取的近海海洋沉积物标准物质 GBW07314 样品再次进行预处理及测定。平行测定 6 次,计算出 6 个平行样之间的标准偏差 SD 和相对标准偏差 RSD 值,进行精密度试验,结果如表 10 所示。

沉积物),采用本试验的最佳条件消解样品,结果表明,该方法适合上述所有海洋沉积物种类,各元素回收率为 91.52%~107.55%,回收率高,准确度好。

2.4 胶州湾表层海洋沉积物的测定

为验证所构建方法在实际样品测定中的应用效果,选取胶州湾 6 个站位的表层海洋沉积物样品,该

样品于2016年8月使用 Van Veen 采集器获取, 站位选取如图 1 所示。用正交试验获得的试验条件测定

沉积物样品中其中 Cu、Zn、Pb、Cd 四种元素的含量, 测定结果见表 11。

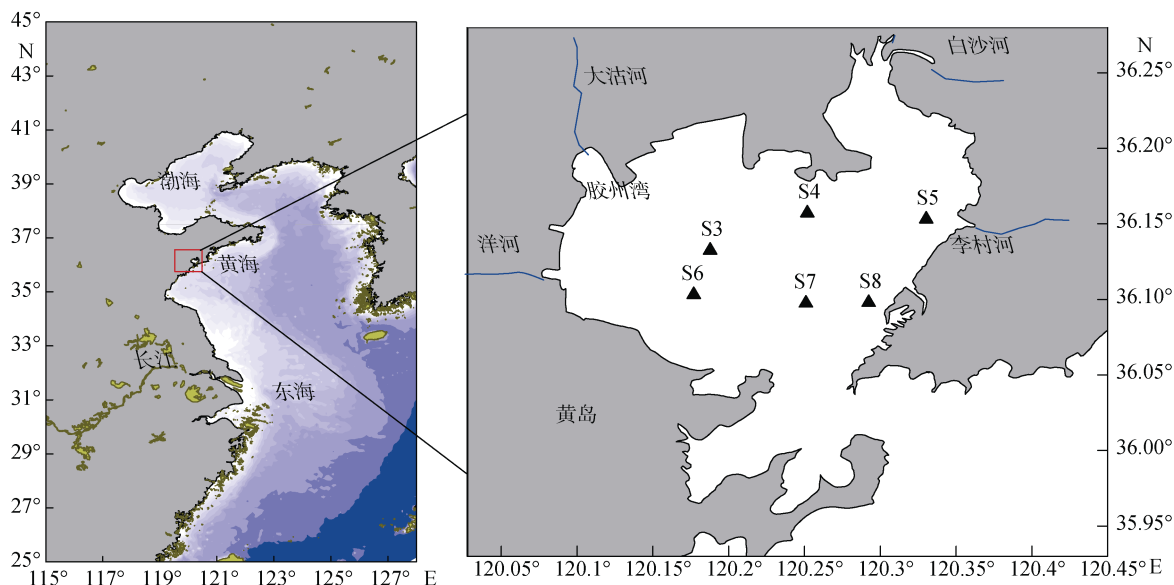


图 1 胶州湾采样站位分布, 三角形为表层沉积物

Fig. 1 Sampling stations in Jiaozhou Bay. The black triangle indicated six surface sediment sampling stations.

表 11 胶州湾表层海洋沉积物测定结果

Tab. 11 Analytical results for surface marine sediments of Jiaozhou Bay

元素	站位元素含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Cu	14.80	31.73	42.03	33.08	33.96	35.00
Zn	25.74	65.82	89.45	60.03	66.14	76.11
Pb	27.05	27.93	30.35	28.40	30.06	33.23
Cd	0.14	0.21	0.24	0.15	0.18	0.20

S3 站位中各元素含量普遍低于其他 5 个站位, 主要是因为 S3 站位靠近大沽河口, 作为胶州湾输砂量最大的河流, 其携带而来的粗颗粒物易在河口受突然下降的流速影响而沉降, 颗粒物粒径粗, 吸附弱; S5 站位各元素含量普遍偏高, 主要是因为其位于潮道、沿岸流和河口的交汇处, 水动力突然降低, 沉积物颗粒较细, 吸附强, 体现了粒径效应的主导^[18]。

6 个站位沉积物样品中 Zn、Pb 和 Cd 的含量都低于 GB 18668—2002《海洋沉积物质量》第一类标准, 表明沉积物质量良好; S3、S4、S6 和 S7 样品中 Cu 含量低于《海洋沉积物质量》第一类标准, 但是 S5 和 S8 样品中 Cu 含量高于第一类标准, 低于二类标准, 表明存在着轻度污染, 可能跟这两个站位离生活区比较近有关系, 需要加强该海域沉积物中 Cu 含量的监测。

3 结论

本文研究了微波消解-电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 同时测定海洋沉积物中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 四种重金属元素的方法, 通过正交试验对微波预消解条件进行优化, 研究不同酸体系和配比下, 以及不同微波消解条件下沉积物样品的消解效果, 经极差分析及方差分析后, 得到了最优试验条件。微波消解的适宜条件为 HNO₃ 用量 6.0 mL、H₂O₂ 用量 3.0 mL、HF 用量 3.0 mL、第二步程序消解温度 190 °C 以及保温时间 15 min。各元素的标准曲线线性相关性好, 拟合系数均大于 0.999, 各元素方法定量下限为 0.005~0.057 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。对海洋沉积物标准物质 GBW07314、GBW07333 及 GBW07334 进行重复性试验的精密度和准确度考察, 各元素的测定结果均在标准值范围内, 回收率在 91.52%~107.55%之间, 且重复性相对标准偏差为 1.29%~8.21%, 方法准确度高, 重复性好, 能满足日常分析测试要求。

本文构建的微波消解 ICP-MS 测定海洋沉积物样品中 Cu、Zn、Pb、Cd 四种元素的测定方法, 效率高、操作简便、准确度高、精密度高、方法定量下限低, 且能多元素同时测定, 可为我国海洋沉积物的科学研究提供有力的技术支撑, 对于海洋环境的监测及管理具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] BIRCH G F. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments-A critical review[J]. *Sci. Total Environ*, 2017, 580: 813-831.
- [2] GRAEME K A, POLLACK Jr C V. Heavy metal toxicity, part I: Arsenic and mercury[J]. *Emerg. Med. Int.*, 1998, 1616: 45-56.
- [3] LAWRENCE A L, MASON R P. Factors controlling the bioaccumulation of mercury and methylmercury by the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus*[J]. *Environ. Pollut.*, 2001, 111: 217-231.
- [4] ZHUANG Wen, GAO Xuelu. Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: comparison among-typical marine sediment quality indices[J]. *PLoS One*, 2014, 9(4): e94145.
- [5] MACHADO A A D, SPENCER K, KLOAS W, et al. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity[J]. *Sci. Total Environ.*, 2016, 541: 268-281.
- [6] 宋金明, 段丽琴. 渤黄东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
SONG Jinming, DUAN Liqin. Environmental biogeochemistry of trace elements in the Bohai Sea, the Yellow Sea and the East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [7] 刘瑶, 宋金明, 孙玲玲, 等. 氢氧化镁共沉淀富集分离-ICP-MS 测定海水中的稀土元素[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(2): 303-309.
LIU Yao, SONG Jinming, SUN Lingling, et al. Determination of Trace Rare Earth Elements in Seawater by ICP-MS with Mg(OH)₂ Co-precipitation Treatment[J]. *Mar. Environ. Sci.*, 2019, 38(2): 303-309.
- [8] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 1-13.
LI Bing, YANG Hongxia. Principle and Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[M]. Beijing: The Geological Press, 2005: 1-13.
- [9] SANDRONI V, SMITH C M. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 468: 335-344.
- [10] 杨丽华. 基于微波消解/电感耦合等离子体质谱法测定土壤中全磷[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(9), 1136-1139.
YANG Lihua. Determination of Total Phosphorus in Soil by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. *J. Instrum. Anal.*, 2019, 38(9), 1136-1139.
- [11] FLORES E M, BARIN J S, PANIZ J N, et al. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination[J]. *Anal. Chem.*, 2004, 76(13): 3525-3529.
- [12] 杨妙峰, 刘海波, 陈成祥, 等. 电感耦合等离子体质谱同位素稀释法测定沉积物和茶叶标准物质中铅的研究[J]. *分析测试学报*, 2005, 3: 52-55.
YANG Miaofeng, LIU Haibo, CHEN Chengxiang, et al. Determination of Lead Content in Standard Materials of Lake Sediment and Tea by ID-ICP-MS[J]. *J. Instrum. Anal.*, 2005, 3: 52-55.
- [13] 孙秀敏, 雷敏, 李璐, 等. 微波消解-ICP-MS 法同时测定土壤中 8 种重(类)金属元素[J]. *分析试验室*, 2014, 33(10): 1177-1180.
SUN Xiumin, LEI Min, LI Lu, et al. Simultaneous determination of eight heavy metals elements in soil by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2014, 33(10): 1177-1180.
- [14] 张旭. 混合正交试验优化微波消解测定沉积物中重金属 Pb[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(22): 9-12.
ZHANG Xu. Optimization of Determination of Soil Heavy Metal Pb by Mixed Orthogonal Design[J]. *J. Anhui Agr. Sci.*, 2017, 45(22): 9-12.
- [15] 胡志洁. SPSS 11.5 软件在正交试验设计中的应用[J]. *医学信息*, 2007, 20(5): 737-740.
HU Zhijie. Application of SPSS11.5 software in orthogonal design[J]. *Med. Info.*, 2007, 20(5): 737-740.
- [16] 滕海英, 祝国强, 黄平, 等. 正交试验设计实例分析[J]. *药学服务与研究*, 2007, 8(1): 75-76.
TENG Haiying, ZHU Guoqiang, HUANG Ping, et al. Case analysis of orthogonal experimental design[J]. *Pharm. Care Res.*, 2007, 8(1): 75-76.
- [17] ZHU Y B, ITOH A, UMEMURA T, et al. Determination of REEs in natural water by ICP-MS with the aid of an automatic column changing system[J]. *J. Anal. At. Spectrom*, 2010, 25: 1253-1258.
- [18] LIU J, SONG J M, YUAN H M, et al. Trace metal comparative analysis of sinking particles and sediments from a coastal environment of the Jiaozhou Bay, North China: Influence from sediment resuspension[J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 315-326.

Optimization of microwave digestion conditions for determination of heavy metals in marine sediments by ICP-MS

LIU Yao^{1, 2}, LIU Jin^{1, 2}, SUN Ling-ling^{1, 2}, SUN Xuan^{1, 2}, SONG Jin-ming^{1, 2, 3, 4}

(1. Analytical Center of Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 4. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Aug. 24, 2020

Key words: orthogonal experiment optimization; microwave digestion; heavy metals; marine sediments; ICP-MS determination

Abstract: Accurate determination of heavy metals in marine sediments is of great significance for monitoring, maintaining, and managing healthy oceans. In this paper, the orthogonal test results of microwave digestion conditions for the simultaneous determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) of copper, zinc, lead, and cadmium in marine sediments have been reported. Using the orthogonal test method, $L_{16}(4^5)$ orthogonal table was selected to study the digestion effect of sediment samples under different acid systems and ratios and under different microwave digestion conditions. After range analysis and variance analysis, the optimal digestion conditions were as follows: the added volume of HNO_3 , H_2O_2 , and HF were 6.0 mL, 3.0 mL, and 3.0 mL, respectively; the digestion temperature was 190°C , and the digestion time was set to 15 min. The results showed that the accuracy of the method after orthogonal optimization was high, and the test results of three certified marine sediment reference materials were all within the standard value range. The recovery rate was good, and the recovery rate of each element was 91.52%–107.55%; High precision and good repeatability, the relative standard deviation of repeatability was 1.29%–8.21%; Low detection limit of the method, the quantitative limit of each element was 0.005–0.057 $\mu\text{g/g}$. The method is accurate and reliable and can meet the requirements for accurate copper, zinc, lead, and cadmium determination in samples of marine sediments.

(本文编辑: 康亦兼)