



于海月, 张淇, 卢兵, 等. 碱熔分解-电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定黑土地地表基质中 33 种元素[J]. 岩矿测试, 2025, 44(3): 460–468. DOI: [10.15898/j.ykcs.202411290248](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202411290248).
YU Haiyue, ZHANG Qi, LU Bing, et al. Determination of 33 Elements in Ground Substrate of Black Soil by ICP-MS/OES with Alkali Melting Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(3): 460–468. DOI: [10.15898/j.ykcs.202411290248](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202411290248).

碱熔分解-电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定黑土地地表基质中 33 种元素

于海月^{1,2}, 张淇^{1,2}, 卢兵^{1,2*}, 韩晨灏^{1,2}, 王桃源^{1,2}, 李明亮^{1,2}

(1. 中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150086;

2. 自然资源部哈尔滨黑土地地球关键带野外科学观测研究站, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要: 黑土样品中有机质含量较高, 通常在 3%~10% 之间, 采用敞口酸溶、微波酸溶、高压密闭酸溶、灰化法等传统的前处理方法并不能将样品完全消解, 而不同的元素需要采用不同的消解和测定方法, 导致实验耗时长, 操作过程复杂, 分析成本过高, 不适合多种元素同时测定。本文采用碳酸钠、四硼酸锂和偏硼酸锂作为混合熔剂分解样品, 并提出在酸提取剂中加入酒石酸的方法来提取样品, 利用电感耦合等离子体质谱法和发射光谱法(ICP-MS/OES)对黑土地地表基质中 33 种元素进行测定, 解决了传统分析方法不适合稀土等多元素同时测定和钽铌等元素易水解的问题。研究了不同提取体系对钽铌元素提取效果的影响, 确定了提取剂为 30mL 盐酸-10mL 100g/L 酒石酸是最佳比例。方法检出限为 0.01~41.04 $\mu\text{g/g}$, 测定结果能够满足土壤分析要求。采用不同种类的土壤标准物质对本方法进行验证, 各元素的测定值与标准值基本一致, 相对标准偏差(RSD)为 0.48%~4.36%, 相对误差(RE)为-5.23%~4.85%, 实际样品分析的相对标准偏差均在 0.16%~4.97% 之间。

关键词: 稀土元素; 钽; 铌; 电感耦合等离子体质谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法; 酒石酸; 碱熔; 黑土要点:

- (1) 为有效溶解有机质含量较高的样品, 选用高熔点且非氧化性的碳酸钠、四硼酸锂和偏硼酸锂作为熔剂。
- (2) 在酸提取剂中加入酒石酸与钽铌钨等易水解元素进行络合, 获得了较理想的提取效果。
- (3) 本文建立的方法与封闭酸溶法的测定结果基本一致, 并且操作更加简单。

中图分类号: O657.63; S151.9

文献标识码: B

黑土地是世界上最肥沃的土壤, 因其富含有机质而呈黑色, 故而得名^[1-3]。中国东北地区的黑土地作为世界三大黑土区之一, 是东北农业生产活动的主要载体, 其土壤环境质量严重影响着国家粮食产率^[4-5]。但是, 近年来由于全球自然环境变化和人类的高强度开发利用, 土壤酸化、耕作层变薄、有机质含量下降等问题日益突出^[6-8]。地表基质是地球表层孕育和支撑各类自然资源的基础物质, 在

0~2m 深度内具有环境指示意义的松散沉积物, 包括耕作层土壤、河流淤积层及风化残积物, 用于分析重金属迁移规律及生态风险^[9]。因此, 针对黑土地地表基质开展调查, 对于黑土保护与可持续发展具有极其重要的意义。

黑土地地表基质样品中有机质含量较高, 通常在 3%~10% 之间^[10], 常见的前处理方法如酸溶^[11]不能将其完全消解, 因此容易导致测试结果

收稿日期: 2024-11-29; 修回日期: 2025-03-21; 接受日期: 2025-04-07; 网络出版日期: 2025-04-21

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“战略性矿产勘查岩矿测试技术支撑(哈尔滨中心)”(DD20243204)

第一作者: 于海月, 硕士研究生, 助理工程师, 主要从事地质实验测试工作。E-mail: yuhaiyue@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 卢兵, 正高级工程师, 主要从事地质实验测试工作。E-mail: LUBING_007@163.com。

不准确,尤其是作为国家矿产资源重要组成部分的稀土及钽铌元素。目前,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)是主要的分析方法^[12-14],在地表基质调查分析中具有广阔的应用前景,但样品前处理方法的建立是应用ICP-OES和ICP-MS进行分析的关键^[15-16]。目前常见的样品前处理方法有敞口酸溶^[11]、微波酸溶^[17-19]、高压密闭酸溶^[20-21]、灰化法^[22]等,其中,酸溶法不能将有机质含量较高的黑土样品完全消解,不同的元素需要采用不同的消解方法和测定方法。例如,谢旭等^[23]用微波消解ICP-MS法测定黑土地表基质调查样品中的碘,杜贯新^[24]用ICP-MS法测定黑土中的重金属元素,均对已有的消解体系进行了优化改进,测试结果相对于传统方法更为准确,但其分析测试指标局限性较大,碘和重金属的测试需要采用不同的前处理方法,不适合多种类型元素的同时测试,导致实验室测试指标较多时,实验耗时长,分析成本高。灰化法虽然比较适合分解有机质含量较高的样品,但是在灰化过程中容易导致钾、铝等元素损失,也不适用于多种元素的同时测定^[25]。因此,研究一种简便、快速的黑土地表基质成分分析前处理方法是十分有必要的。

碱熔法近年来得到不断发展,在样品分析中发挥了不可或缺的作用^[26-28]。碱熔法的熔样时间短,样品分解比较完全,而且能够分解一些难溶于酸的酸性氧化物及硅酸盐,是更适用于测定土壤样品中稀土等多元素及钽铌等易水解元素的前处理方法,但是由于强碱性熔剂(如过氧化钠、氢氧化钠)引入盐分较高,易堵塞喷雾器,溶液需高度稀释因而检出能力降低^[29-30],故在实际应用中无法满足同时测定多种成分的需求。因此,本文参考了国家标准方法《土壤和沉积物11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 974—2018)和前人研究^[31-32],选择碳酸钠、偏硼酸锂、四硼酸锂作为混合熔剂,该混合熔剂是具有高熔点的非氧化性熔剂,对样品有很强的分解能力,克服了传统的酸溶方法带来的有机质消解不完全的问题,并且采用浓盐酸与能抑制钽、铌元素水解的酒石酸为提取剂,确定最佳提取条件,利用ICP-MS法测定黑土地表基质样品中铈钴钽钨钼钨铀等稀有金属以及稀土元素共24种元素,同时利用ICP-OES法对样品中锰钛钡锶钾钙镁铝铁9种金属元素进行测定,拟为黑土地表基质调查提供一种快速、准确的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

1.1.1 电感耦合等离子体质谱仪

X Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)。工作条件为:射频功率1200W;冷却气流速15L/min;辅助气流速0.8L/min;雾化气流速0.79L/min;雾化器压力 2.5×10^5 Pa;驻留时间10ms。待测元素同位素分别为:²⁰⁹Bi、⁵⁹Co、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、⁸⁹Y、¹⁸¹Ta、¹⁷⁸Hf、¹⁸²W、⁹⁸Mo、²³²Th、²⁰⁵Tl、²³⁸U。

1.1.2 电感耦合等离子体发射光谱仪

Plasma 3000 电感耦合等离子体发射光谱仪(钢研纳克检测技术股份有限公司)。工作条件为:射频功率1250W;冷却气流速15L/min;辅助气流速0.2L/min;载气流速0.8L/min;检测器温度-40℃;光谱室温度38℃。待测元素分别为:Mn、Ti、Ba、Sr、K、Ca、Mg、Al、Fe。

1.2 实验样品和标准物质

选取不同有机质含量(3.57%、1.31%、2.6%)的土壤成分分析国家一级标准物质GBW07978、GBW07979、GBW07980(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)和采集自黑龙江省海伦市的黑土地地表基质样品(编号为S1、S2、S3、S4、S5)作为实验样品,共同作为本方法准确度与精密度的验证样品。采集后的样品经风干、研磨和过200目筛后使用。

1.3 标准溶液和主要试剂

多元素混合标准储备溶液:BWT30063-10-N-100(钇镧铈镨钆钕钐钷钹铽铈铉铊铋铋铋铋,各元素质量浓度分别为10mg/L);NCS148589(铈钴钽钨钼钨铀,各元素质量浓度分别为100μg/mL);BWJ4002-2016(铀,质量浓度为1000μg/mL),NCS141835(锰钛钡锶,各元素质量浓度分别为10mg/L);NCS148701(钾钙镁铝铁,各元素质量浓度分别为100μg/mL)。

在样品消解过程中,引入偏硼酸锂会导致溶液中盐基体影响较为严重,因此参考了国家标准方法《土壤和沉积物11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 974—2018)和前人研究成果^[33],在配制空白溶液和标准溶液时,采取与样品溶液相同的基体进行匹配,以降低基体效应。移取适量的多元素混合标准储备液,用与样品溶液相同的基体溶液逐级稀释成多元素混合标准溶液系列,

分别为混标 1、混标 2、混标 3。具体元素及浓度列于表 1。

表 1 标准溶液系列浓度

Table 1 Different concentrations of standard solution series.

混合标准储备 溶液编号	待测元素	浓度
混标 1	Bi, Co, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Ta, Hf, W, Mo, Th, Tl, U	0, 1, 2, 5, 10, 20, 50μg/L
混标 2	Mn, Ti, Ba, Sr	0, 0.1, 1, 2, 5, 10, 20mg/L
混标 3	K, Ca, Mg, Al, Fe	0, 1, 10, 20, 50, 100, 200mg/L

熔剂: 碳酸钠 (天津市光复科技发展有限公司)、四硼酸锂 (洛阳特耐实验设备有限公司)、偏硼酸锂 (上海麦克林生化科技股份有限公司)。

浸提剂: 酒石酸 (天津市科密欧化学试剂有限公司)、浓盐酸 (天津市风船化学试剂科技有限公司)。

1.4 实验方法

1.4.1 样品前处理

在铂金坩埚底部加入少量碳酸钠垫底, 称取 1.0g 碳酸钠、0.1g 四硼酸锂和 0.4g 偏硼酸锂混匀制成熔剂, 再依次向坩埚中加入约 1g 混合熔剂和 0.2g 样品 (精确至 0.0001g), 最后放入剩余的熔剂, 使其铺匀在混合物的表面。盖上坩埚盖, 将铂金坩埚置于马弗炉中, 升温至 1000℃, 保持 30min, 停止加热后立即将铂金坩埚置于已盛有 100mL 热水的烧杯中, 熔融物出现裂纹并逐渐与坩埚脱离, 洗出坩埚, 在烧杯中加入 10mL 100g/L 酒石酸和 30mL 浓盐酸, 待熔融物完全溶解, 将其转移至 500mL 容量瓶中, 定容, 待测。

1.4.2 电感耦合等离子体质谱分析

在使用 ICP-MS 进行元素检测的过程中, 由于

土壤样品基体复杂多变, 导致样品检测结果受基体效应影响较大, 因此选择低质量数的¹⁰³Rh 和高质量数的¹⁶⁸Re 作为内标元素, 以校正基体效应。

1.4.3 电感耦合等离子体发射光谱分析

针对 ICP-OES 存在的光谱干扰和非光谱干扰, 一般通过选择干扰少且信噪比高的分析谱线来降低光谱干扰。通过扫描标准溶液与空白溶液, 综合分析各元素谱线的强度、稳定性及干扰, 优化选择各元素的分析谱线参数, 测定波长为: Mn 257.610nm, Ti 334.940nm, Ba 455.403nm, Sr 460.733nm, K 766.490nm, Ca 315.887nm, Mg 285.213nm, Al 396.152nm, Fe 259.940nm。

2 结果与讨论

2.1 样品浸提条件的优化

为了获得更准确的分析结果, 选择了可以使更多元素以稳定可溶性形式存在的碱熔法, 但钽、钪元素较易水解^[34], 如果仅使用浓盐酸提取, 会致使测试结果不准确。因此, 为了解决这个问题, 在酸提取剂中加入一定量的酒石酸与易水解元素形成络合物来抑制水解, 达到较为理想的提取效果。

为了确定酒石酸的最佳用量, 选择盐酸用量递减、酒石酸用量递增的方式进行验证。分别选用了 4 种不同比例的提取剂: 40mL 盐酸、30mL 盐酸-10mL 100g/L 酒石酸溶液、20mL 盐酸-20mL 100g/L 酒石酸溶液、10mL 盐酸-30mL 100g/L 酒石酸溶液, 对熔融完成的三种地球化学调查样品标准物质 GBW07978、GBW07979、GBW07980 进行提取测试。以较易水解的钽、钪元素为例, 表 2 列出了在使用不同量的提取剂提取样品的条件下, 三种标准物质中钽、钪元素的测定值。由数据分析可知, 以 40mL 盐酸作提取剂时, 测定值较标准值整体偏低, 可能是由于此种情况下钽、钪水解较为严重; 另外在三种加入不同含量酒石酸的体系中, 30mL 盐酸

表 2 不同提取体系中土壤标准物质钽、钪元素的测定结果

Table 2 Analytical results of Ta and Hf in soil reference materials with different extraction systems.

标准物质 编号	Ta 含量 (μg/g)					Hf 含量 (μg/g)				
	标准值	40mL 盐酸 测定值	盐酸-酒石酸体积比			标准值	40mL 盐酸 测定值	盐酸-酒石酸体积比		
			3 : 1	1 : 1	1 : 3			3 : 1	1 : 1	1 : 3
GBW07978	1.26	0.99	1.24	1.16	1.11	8.3	7.01	8.21	8.0	7.9
GBW07979	1.27	1.03	1.26	1.19	1.15	7.3	6.35	7.23	6.96	6.82
GBW07980	2.63	2.01	2.55	2.45	2.36	7.9	6.15	7.83	7.66	7.45

-10mL 100g/L 酒石酸溶液体系的测试结果最接近标准值, 钽、钪元素的提取效果最好。因此, 本实验选择 30mL 盐酸-10mL 100g/L 酒石酸溶液作为提取剂。

2.2 标准曲线和方法检出限

分别对多元素混合标准溶液进行测定, 以各元素的质量浓度为横坐标, 对应的信号值为纵坐标绘制标准曲线, 所得标准曲线的相关系数均不小于 0.9990。另外, 对照样品实验方法连续平行测定空白样品 11 次, 以计算结果的 3 倍标准偏差为检出限, 33 种元素检出限为 0.01 ~ 41.04μg/g(表 3), 能够满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006) 的分析要求。

2.3 方法精密度和准确度

为了验证本方法的精密度和准确度, 按照实验方法对地球化学调查土壤标准物质 GBW07978、GBW07979、GBW07980 平行测定 11 次, 相对误差 (RE) 均在 -5.23% ~ 4.85% 之间, 说明该方法准确可靠; 各元素测定值的相对标准偏差 (RSD) 均在 0.48% ~ 4.36% 之间 (表 4)。说明该方法精密度和重现性较好, 适用于黑土土壤样品的批量分析。

2.4 实际样品分析

为验证本方法在实际工作中的可行性, 对黑龙江海伦地区黑土地地表基质 3 件样品 (S1、S2、S3) 平行测定 10 次, 各成分测定值的 RSD 均在 0.16% ~ 4.97% 之间, 小于 5%(表 5), 表明该方法精密

表 3 线性回归方程、相关系数和方法检出限

Table 3 Linear regression equation, correlation coefficient and detection limit of the method.

测定方法	元素	线性范围 (mg/L)	线性回归方程	相关系数 (R^2)	方法检出限 (μg/g)
ICP-MS	Bi	0.1	$y=40.351x+0.239$	0.9998	0.10
	Co	0.1	$y=0.015x-0.0055$	0.9996	0.03
	La	0.1	$y=0.0471x-0.102$	0.9999	0.10
	Ce	0.1	$y=0.0505x-0.1016$	0.9999	0.06
	Pr	0.1	$y=0.0741x-0.1802$	0.9999	0.01
	Nd	0.1	$y=0.0272x-0.0517$	0.9999	0.02
	Sm	0.1	$y=0.0259x-0.1029$	0.9997	0.02
	Eu	0.1	$y=0.0513x-0.028$	0.9998	0.01
	Gd	0.1	$y=0.0236x+0.0011$	0.9998	0.02
	Tb	0.1	$y=0.1101x-0.3521$	0.9999	0.01
	Dy	0.1	$y=0.0328x+0.0183$	0.9997	0.02
	Ho	0.1	$y=0.1182x-0.4174$	0.9999	0.01
	Er	0.1	$y=0.0395x+0.0808$	0.9999	0.01
	Tm	0.1	$y=0.121x-0.0324$	0.9997	0.02
	Yb	0.1	$y=0.0429x+0.0003$	0.9999	0.01
	Lu	0.1	$y=0.1457x-0.5858$	0.9999	0.01
	Y	0.1	$y=0.0347x+0.0356$	0.9998	0.06
	Ta	0.1	$y=0.0347x+0.0356$	0.9998	0.01
	Hf	0.1	$y=0.0003x+1.26\times10^{-6}$	0.9998	0.03
	W	0.1	$y=95.71x+1.0292$	0.9998	0.21
	Mo	0.1	$y=0.0227x-0.0021$	0.9999	0.02
	Th	0.1	$y=0.086x-0.0021$	0.9993	0.02
ICP-OES	Tl	0.1	$y=0.0451x-0.0121$	0.9997	0.01
	U	0.1	$y=0.1328x-0.0523$	0.9995	0.03
	Al ₂ O ₃	100	$y=7.484x+198.657$	0.9996	41.04
	TFe ₂ O ₃	100	$y=327.867x+47.898$	0.9998	37.59
	MgO	100	$y=139249.452x+31935.310$	0.9993	4.74
	CaO	100	$y=3914.427x+2990.342$	0.9992	17.76
	K ₂ O	100	$y=1875.342x+2452.084$	0.9994	38.52
	Mn	10	$y=34.057x+459.306$	0.9994	1.32
	Ti	10	$y=37.370x-644.631$	0.9994	2.46
	Ba	10	$y=541247.043x+1325.417$	0.9998	0.63
	Sr	10	$y=11023.809x+670.300$	0.9998	0.15

表 4 方法精密度和准确度测试结果

Table 4 Precision and accuracy tests of the method.

元素	GBW07978				GBW07979				GBW07980			
	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
Bi	0.38	0.37	-1.70	1.72	0.31	0.30	-4.81	2.91	301	301.66	0.22	1.14
Co	16	16.33	2.09	1.7	15.5	15.57	0.47	1.10	9.5	9.63	1.40	1.43
La	41	39.68	-3.22	0.86	37	37.48	1.29	0.90	55	57.52	4.58	1.18
Ce	82	80.74	-1.54	1.23	70	72.83	4.04	1.01	111	115.20	3.78	0.76
Pr	9.6	9.36	-2.47	1.08	8.5	8.44	-0.76	1.22	12.5	13.02	4.15	1.21
Nd	37	35.07	-5.23	1.53	33.2	34.04	2.54	0.56	45.9	47.05	2.51	0.94
Sm	7.1	7.12	0.22	2.14	6.3	6.27	-0.41	0.96	9.0	9.06	0.62	0.99
Eu	1.4	1.39	-0.86	1.56	1.4	1.41	0.60	1.37	1.27	1.23	-3.44	1.63
Gd	6.2	6.14	-0.92	1.32	5.8	5.99	3.35	1.72	8.0	8.06	1.07	1.17
Tb	1	1.03	2.51	2.03	0.94	0.91	-3.41	1.87	1.34	1.39	3.39	2.50
Dy	5.6	5.65	0.84	0.48	5.2	5.24	0.84	1.45	7.8	7.86	0.78	1.38
Ho	1.12	1.10	-1.78	1.51	1.04	1.05	1.16	1.64	1.55	1.57	1.33	0.97
Er	3.2	3.06	-4.39	1.95	2.9	2.95	1.80	0.73	4.6	4.82	4.8	1.14
Tm	0.51	0.52	2.57	1.37	0.46	0.47	2.27	2.34	0.75	0.77	2.09	1.17
Yb	3.2	3.35	4.80	1.78	2.9	2.94	1.30	1.17	5.1	5.06	-0.69	1.14
Lu	0.5	0.51	2.51	0.96	0.43	0.44	2.83	1.72	0.78	0.78	0.14	1.94
Y	29.9	30.05	0.51	0.78	28.6	28.63	0.12	1.08	43.7	45.49	4.09	1.11
Ta	1.26	1.27	0.57	1.88	1.27	1.26	-1.17	0.94	2.63	2.65	0.89	1.03
Hf	8.3	8.08	-2.65	1.20	7.3	7.23	-0.92	1.5	7.9	8.03	1.61	1.48
W	2.1	2.20	4.85	1.02	1.8	1.82	1.31	1.54	164	156.9	-4.33	1.38
Mo	0.68	0.65	-3.80	3.81	1.11	1.11	0.03	2.49	12.2	12.79	4.83	1.14
Th	13.6	13.53	-0.55	1.82	11.2	11.2	-1.05	1.30	23.9	24.58	2.83	0.99
Tl	0.73	0.74	1.96	1.56	0.58	0.60	4.50	1.69	2.13	2.11	-1.02	1.13
U	3.1	3.05	-1.68	1.43	2.1	2.08	-1.11	1.17	15.6	15.36	-1.55	0.85
Al ₂ O ₃	148400	143880	-3.05	1.27	132100	135064	2.24	1.71	127000	128578	1.24	0.79
TFe ₂ O ₃	51300	53188	3.68	2.93	49800	49198	-1.21	4.36	82900	85404	3.02	2.18
MgO	12400	11998	-3.24	3.21	20700	21485	3.79	3.89	9200	9441	2.62	1.76
CaO	13900	14023	0.88	1.69	21800	22191	1.79	1.68	11800	12137	2.86	1.89
K ₂ O	27200	27411	0.78	2.00	25100	25720	2.47	2.84	18300	17964	-1.84	2.05
Mn	923	908	-1.60	2.35	674	660	-2.38	1.48	1675	1740	3.86	2.47
Ti	4760	4742	-0.37	2.13	4570	4616	1.00	1.98	4100	4138	0.93	1.17
Ba	639	641	0.38	3.17	679	674	-0.79	4.28	255	248	-2.71	3.49
Sr	186	182	-2.40	2.51	151	154	1.82	2.70	26.3	26.45	0.55	1.69

度较好。利用本方法和封闭酸溶法^[35]对两个实际样品(S4、S5)进行处理和测定,两种方法得到的稀土元素以及易水解元素钽、铪的测试结果基本一致(表 6)。以上结果均表明本方法能够满足实验室黑土土壤日常检测要求。

3 结论

采用碳酸钠、偏硼酸锂、四硼酸锂作为熔剂,减少了碱使用量并使样品完全消解。同时在浓盐酸提取剂中引入适量酒石酸,以抑制钽、铪、钨等元素的水解,建立了 ICP-MS 和 ICP-OES 相结合的分析方法,实现了黑土地地表基质中 33 种元素的同时测定。

该方法可检测的元素种类较多,方法的精密度、准确度、检出限均满足土壤样品分析要求,能够应用于实际土壤样品的检测。

该方法前处理简单快速,熔样只需 30min,与常规方法相比,缩短了样品处理时间,提高了工作效率,稀土等多元素测定结果较为准确,有效地解决了有机质难消解和钽铪元素易水解的问题,实现了黑土地地表基质中主量和微量元素的同时测定,为土壤样品的批量分析提供了思路。但本方法是基于黑土土壤样品,对其他类型样品(如褐土、红壤等)批量分析还需进一步验证。

表 5 黑土地地表基质样品中 33 种元素分析结果 (n=10)

Table 5 Analytical results of 33 elements in ground substrate samples of black soil (n=10).

元素	实际样品 S1		实际样品 S2		实际样品 S3		元素	实际样品 S1		实际样品 S2		实际样品 S3	
	测定值	RSD	测定值	RSD	测定值	RSD		测定值	RSD	测定值	RSD	测定值	RSD
	(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)		(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)	(μg/g)	(%)
Bi	2.89	0.16	0.24	3.74	0.17	2.36	Ta	0.91	2.19	1.08	2.13	1.57	1.17
Co	11.16	1.19	13.64	1.52	11.45	1.46	Hf	9.13	1.46	6.87	2.09	6.73	1.66
La	21.57	1.37	26.71	2.17	25.24	1.86	W	0.87	3.62	1.28	2.00	1.08	1.57
Ce	40.74	1.55	50.85	1.57	47.67	1.82	Mo	0.38	4.97	0.52	3.61	0.78	2.77
Pr	4.66	2.17	5.75	2.35	5.57	2.54	Th	5.48	2.42	8.90	1.10	6.17	1.62
Nd	17.39	1.37	21.03	2.00	20.67	1.32	Tl	0.40	2.49	0.55	1.92	0.46	2.70
Sm	3.05	2.55	3.75	1.93	3.86	2.28	U	1.36	2.00	1.58	2.00	2.52	1.63
Eu	0.70	2.40	0.83	1.63	0.86	2.20	Al ₂ O ₃	130291	1.57	131927	1.40	135236	1.15
Gd	3.17	2.17	3.75	2.85	3.88	2.38	TFe ₂ O ₃	52914	3.72	57903	2.55	47205	3.30
Tb	0.44	3.67	0.55	1.26	0.57	4.56	MgO	10160	3.26	11095	2.95	11263	2.11
Dy	2.38	2.26	3.20	2.18	3.17	2.25	CaO	9997	3.65	9990	2.61	11334	2.14
Ho	0.48	2.25	0.65	1.83	0.62	2.26	K ₂ O	28325	3.2	27825	2.35	29015	1.91
Er	1.31	1.99	1.83	2.03	1.72	2.46	Mn	1792	2.46	1134	2.29	2605	2.66
Tm	0.20	3.15	0.29	2.22	0.27	1.92	Ti	5331	1.58	5676	2.02	5905	1.84
Yb	1.31	1.77	1.92	1.70	1.72	1.93	Ba	863	2.52	686	2.53	968	2.95
Lu	0.21	1.35	0.30	2.01	0.26	2.28	Sr	143	1.73	140	2.59	197	2.21
Y	16.56	1.42	22.72	1.62	21.92	1.74							

表 6 采用不同消解方法测定实际样品中钽铪和稀土元素分析结果对比

Table 6 Comparison of analytical results of Ta, Hf and rare earth elements in actual samples using different digestion methods.

元素	实际样品 S4		实际样品 S5		元素	实际样品 S4		实际样品 S5	
	本方法 (碱熔法)	封闭酸溶法	本方法 (碱熔法)	封闭酸溶法		本方法 (碱熔法)	封闭酸溶法	本方法 (碱熔法)	封闭酸溶法
	测定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)		测定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)
Ta	0.542	0.577	8.3	7.01	Gd	2.005	2.089	6.004	5.818
Hf	5.483	5.964	7.9	6.15	Tb	0.351	0.345	0.958	0.881
La	13.19	13.59	45.48	44.81	Dy	1.846	1.974	5.697	5.351
Ce	23.88	25.39	86.46	84.29	Ho	0.403	0.424	1.108	1.051
Pr	3.169	3.358	9.75	9.554	Er	1.151	1.214	3.219	3.154
Nd	12.59	13.02	37.07	36.31	Tm	0.203	0.21	0.504	0.499
Sm	2.334	2.46	6.89	6.731	Yb	1.345	1.379	3.182	3.185
Eu	0.588	0.633	1.31	1.269	Lu	0.213	0.234	0.499	0.485

Determination of 33 Elements in Ground Substrate of Black Soil by ICP-MS/OES with Alkali Melting Digestion

YU Haiyue^{1,2}, ZHANG Qi^{1,2}, LU Bing^{1,2*}, HAN Chenhao^{1,2}, WANG Taoyuan^{1,2}, LI Mingliang^{1,2}
(1. Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Harbin 150086, China;
2. Harbin Observation and Research Station of Earth Critical Zone in Black Soil, Ministry of Natural Resources, Harbin 150086, China)

HIGHLIGHTS

- (1) In order to effectively dissolve samples with high organic matter content, NaCO₃, LiBO₂ and Li₂B₄O₇ with high melting point and non-oxidizing properties were selected as fluxes.
- (2) Tartaric acid was added to the acid extraction agent and complexed with Ta, Hf, W and other easily hydrolyzable elements, and the ideal extraction effect was obtained.
- (3) The method established here is basically consistent with the determination results of the blocked acid solution method, and the operation is simpler.

ABSTRACT: The organic matter content in black soil samples is high, typically ranging from 3% to 10%. Traditional pretreatment methods such as open acid dissolution digestion, microwave acid dissolution and digestion, high-pressure closed acid dissolution and digestion, and ashing method cannot completely digest the sample, and different elements need to adopt different digestion and determination methods, resulting in long experiments, complex operation processes, high analysis costs, and are not suitable for the simultaneous determination of multiple elements. Sodium carbonate, lithium tetraborate and lithium metaborate were selected as mixed fluxes to digest the samples, and a method of adding tartaric acid to the acid extractor was proposed to extract the samples. 33 elements in the ground substrate of black soil were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry/optical emission spectrometry (ICP-MS/OES). The traditional method for analyzing black-soil samples is not suitable for the simultaneous determination of rare earth and other multiple elements, nor for elements prone to hydrolysis such as tantalum and hafnium, while ICP-MS/OES is suitable. The effects of different extraction systems on the extraction of tantalum and hafnium were studied, and the optimal ratio of 30mL of hydrochloric acid and 10mL of 100g/L tartaric acid was determined. On this basis, the detection limit of the samples was 0.01–41.04 μ g/g by the experimental method of control samples, and the results satisfied the requirements of soil analysis and detection. At the same time, different kinds of soil reference materials were selected for practical testing, and the measured values of each element were basically consistent with the standard values, with the relative standard deviations (RSDs) between 0.48%–4.36% and the relative errors between –5.23%–4.85%. In addition, to further verify the feasibility of the method, the relative standard deviations were all between 0.16%–4.97% when applied to actual samples.

KEY WORDS: rare earth elements; Ta; Hf; inductively coupled plasma-mass spectrometry; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; tartaric acid; alkali fusion; black soil

参考文献

- [1] 刘航, 李瑞红, 李胜荣, 等. 松辽平原典型黑土区不同土壤结构的古气候背景与黑土成因机制[J]. *地质通报*, 2024, 43(5): 766–778.
Liu H, Li R H, Li S R, et al. Paleoclimate background and genetic mechanisms of different soil structures in typical black soil areas of Songliao Plain[J]. *Geological Bulletin of China*, 2024, 43(5): 766–778.
- [2] 刘顺国, 徐英德, 裴久渤, 等. 以土壤普查成果助推黑土地科学保护与利用[J]. *土壤通报*, 2024, 55(4): 1185–1190.
Liu S G, Xu Y D, Pei J B, et al. Promoting the scientific protection and utilization of black soil through the third national soil survey results[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2024, 55(4): 1185–1190.
- [3] 高佳, 朱耀辉, 赵荣荣. 中国黑土地保护: 政策演变、现实障碍与优化路径[J]. *东北大学学报(社会科学版)*, 2024, 26(1): 82–89.
Gao J, Zhu Y H, Zhao R R. Black soil protection in China: Policy evolution, realistic obstacles and optimization paths[J]. *Journal of Northeastern University (Social Science)*, 2024, 26(1): 82–89.
- [4] 马婧萱, 崔晓丹, 梁强, 等. 东北典型黑土富硒区土壤与作物硒含量特征及影响因素——以海伦市为例[J]. *土壤*, 2024, 56(5): 1101–1110.
- Ma J X, Cui X D, Liang Q, et al. Characteristics and influencing factors of Se content of soil and crop in Se-rich areas of isohumols (mollisols) in Northeast China: A case study of Hailun[J]. *Soils*, 2024, 56(5): 1101–1110.
- [5] 马瑞, 田芷源, 赵艳, 等. 东北黑土典型水蚀区农田侵蚀与退化特征[J]. *水土保持学报*, 2024, 38(5): 71–81.
Ma R, Tian Z Y, Zhao Y, et al. Characteristics of erosion and degradation for farms and sin the typical water erosion area of the black soil region, Northeast China[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2024, 38(5): 71–81.
- [6] 司佳雪, 董鑫, 张晓晴, 等. 基于 CiteSpace 的国内外土壤污染治理研究进展和发展动态分析[J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 17–23.
Si J X, Dong X, Zhang X Q, et al. CiteSpace based analysis on research progress and development trend of global soil contamination control[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(9): 17–23.
- [7] Chai L, Zhou Y Q, Dong H K, et al. Soil contamination and carrying capacity across the Tibetan Plateau using structural equation models[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 337: 122640.
- [8] 王萌, 俞磊, 秦璐瑶, 等. 土壤环境基准的科学问题与研究方法: 以 Cd 为例[J]. *地学前缘*, 2024, 31(2): 147–156.

- Wang M, Yu L, Qin L Y, et al. Scientific issues and research methods of soil environmental standards: A case study on cadmium[J]. *Earth Science Frontiers*, 2024, 31(2): 147–156.
- [9] 陈龙, 郭海全, 尚晓雨, 等. 新乐市地表基质有机碳储量变化趋势及影响因素[J]. *黑龙江农业科学*, 2023(3): 34–40.
- Chen L, Guo H Q, Shang X Y, et al. Change trend and determinants of organic carbon storage in ground substrate of Xinle City[J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2023(3): 34–40.
- [10] 贾建丽, 于妍. 环境土壤学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2022: 258.
- Jia J L, Yu Y. Environmental soil science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2022: 258.
- [11] 唐碧玉, 张征莲, 谷娟平, 等. 四酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿中18种元素的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2024, 60(9): 857–864.
- Tang B Y, Zhang Z L, Gu J P. Determination of 18 elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry with four-acid digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2024, 60(9): 857–864.
- [12] Provete S C, Dalfior M B, Mantovaneli R, et al. Comparison of the performance of ICP-MS, CV-ICP-OES, and TDA AAS in determining mercury in marine sediment samples[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(50): 49229–49238.
- [13] Baghaliannejad R, Aghahoseini M, Amini K M. Determination of rare earth elements in uranium materials by ICP-MS and ICP-OES after matrix separation by solvent extraction with TEHP[J]. *Talanta*, 2021, 222: 121509.
- [14] 孙梦荷, 苏春风, 方迪, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法在稀土分析中的应用进展[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(9): 939–949.
- Sun M H, Su C F, Fang D, et al. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in rare earth analysis[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(9): 939–949.
- [15] Rito B, Almeida D, Coimbra C. Post-measurement compressed calibration for ICP-MS-based metal quantification in mine residues bioleaching[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 16007.
- [16] Morrison C, Sun H, Yao Y, et al. Methods for the ICP-OES analysis of semiconductor materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(5): 1760–1768.
- [17] 王树加, 郑巧清, 卢思, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤7种金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1336–1341.
- Wang S J, Zheng Q Q, Lu S, et al. Determination of seven metal elements in soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1336–1341.
- [18] 官迪, 陈山, 田发祥, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中镉、砷、汞、铅、铬含量[J]. *中国土壤与肥料*, 2024(1): 226–231.
- Guan D, Chen S, Tian F X, et al. Determination of cadmium, arsenic, mercury, lead and chromium in organic fertilizer by microwave digestion combined with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2024(1): 226–231.
- [19] 吴佳伦, 罗霜, 李思思, 等. 微波消解/石墨消解-ICP-MS测定土壤中的多种重金属[J]. *中国测试*, 2021, 47(5): 58–63.
- Wu G L, Luo S, Li S S, et al. Microwave digestion/graphite digestion-ICP-MS determination of multiple heavy metals in soil[J]. *China Measurement & Test*, 2021, 47(5): 58–63.
- [20] 王蕾, 于汀汀, 孙红宾, 等. 高压密闭酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定硼矿石中的硼[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(3): 468–475.
- Wang L, Yu T T, Sun H B, et al. Boron analysis in boron ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with sealed acid digestion at high pressure[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(3): 468–475.
- [21] 邵坤, 余滔, 龚大兴. 高压密闭消解-ICP-AES法测定沉积型稀土矿中La、Ce、Pr、Nd、Y、Nb、Zr[J]. *稀土*, 2024, 45(1): 87–94.
- Shao K, Yu T, Gong D X. Determination of La, Ce, Pr, Nd, Y, Nb and Zr in sedimentary rare-earth ore by ICP-AES with sealed digestion[J]. *Chinese Rare Earths*, 2024, 45(1): 87–94.
- [22] 郝志红, 刘彬, 杜雪苗, 等. 干法灰化-发射光谱法测定植物样品中B和Sn[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1437–1443.
- Hao Z H, Liu B, Du X M, et al. Determination of B, Sn in plant samples by emission spectrometry with dry ashing[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1437–1443.
- [23] 谢旭, 卢兵, 赵文志, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定黑土地表基质调查样品中碘[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(7): 980–985.
- Xie X, Lu B, Zhao W Z, et al. Determination of iodine in black soil surface matrix survey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with

- microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(7): 980–985.
- [24] 杜贯新. 松嫩黑土区西北部多流域黑土地地球化学及重金属累积特征[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
Du G X. The geochemical and heavy metal accumulation characteristics of black soil in the northwest of Songnen black soil region were studied[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2023.
- [25] 马树侠, 高明飞. 微波消解/湿法灰化-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定原油重油中6种金属元素的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2022, 58(4): 481–484.
Ma S X, Gao M F. Microwave digestion/wet ashing-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used to determine the contents of six metal elements in crude oil and heavy oil[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(4): 481–484.
- [26] 孙孟华, 朱永晓, 赵焯, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中锆铌钽和稀土元素[J]. *冶金分析*, 2024, 44(9): 35–44.
Sun M H, Zhu Y X, Zhao Y, et al. Determination of zirconium, niobium, hafnium, tantalum and rare earth elements in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2024, 44(9): 35–44.
- [27] 席秀丽, 安婷婷. 电感耦合等离子体发射光谱法测定高岭土中8项组分含量[J]. *分析仪器*, 2024(3): 25–30.
Xi X L, An T T. Determination of 8 components in kaolin by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Analytical Instrumentation*, 2024(3): 25–30.
- [28] 乔柱, 范广宇, 赵秀荣, 等. 碱熔酸浸-原子荧光光谱法检测铬铁矿中砷和铅[J]. *分析试验室*, 2023, 42(5): 613–617.
Qiao Z, Fan G Y, Zhao X R, et al. Detection of arsenic and lead in chromite by alkali fusion-acid dissolving atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2023, 42(5): 613–617.
- [29] 范俊楠, 张钰, 李国坡, 等. 基于不同前处理方式 ICP-MS 法测定土壤中 22 种金属元素[J]. *分析科学学报*, 2024, 40(4): 454–460.
Fan J N, Zhang Y, Li G P, et al. Determination of 22 metals in soil by ICP-MS based on different pretreatment methods[J]. *Journal of Analytical Science*, 2024, 40(4): 454–460.
- [30] 薛丁帅, 李文君, 王静, 等. 地质样品中钴、镍的分析进展[J]. *岩石学报*, 2023, 39(4): 1217–1232.
Xue D S, Li W J, Wang J, et al. Advances in analysis for cobalt and nickel in geological materials[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(4): 1217–1232.
- [31] 郭琳, 于汀汀, 孙红宾, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定铍矿石中的铍及主量元素[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 356–365.
Guo L, Yu T T, Sun H B, et al. Determination of beryllium and major elements in beryllium ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with lithium metaborate fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 356–365.
- [32] 袁润蕾, 李小辉, 于亚辉, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定有色金属矿中二氧化硅[J]. *现代化工*, 2024, 44(S2): 391–396.
Yuan R L, Li X H, Yu Y H, et al. Molten lithium metaborate-inductively coupled plasma emission spectrometry for determination of silicon dioxide in non-ferrous metal[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(S2): 391–396.
- [33] 甘黎明, 薛玉容, 黄云杰, 等. 碱熔-基体匹配-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定硬岩型锂矿中锂和铷[J/OL]. *中国无机分析化学 (2025-02-08)* [2025-04-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20250208.1534.009.html>.
Gan L M, Xue Y R, Huang Y J, et al. Determination of lithium and rubidium in lithium ore by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) with alkali melt and matrix matching[J/OL]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry (2025-02-08)* [2025-04-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20250208.1534.009.html>.
- [34] 夏传波, 成学海, 姜云, 等. 密闭酸溶-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法测定花岗岩伟晶岩中 32 种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 247–258.
Xia C B, Cheng X H, Jiang Y, et al. Determination of 32 trace elements in granite pegmatite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry and mass spectrometry with closed acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 247–258.
- [35] 程伟, 李志伟, 于亚辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铌、钽、锆、钨和 16 种稀土元素[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2020, 56(7): 782–787.
Cheng Y, Li Z W, Yu Y H, et al. Determination of Nb, Ta, Zr, Hf and 16 rare elements in granite pegmatite by inductively coupled plasma mass spectrometry with closed acid dissolution[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(7): 782–787.