

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2013.12.022

微波消解 – ICP – AES/ICP – MS 测定沉积物中 23 种元素的方法研究及应用*

刘珠丽^{1,2} 李 洁^{1,2} 杨永强^{1**} 陈繁荣¹ 吴世军¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广州, 510640;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 建立了一种硝酸-氢氟酸-硼酸微波消解沉积物、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)联合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定沉积物中 23 种元素(Al、Fe、K、Mg、Na、Ca、Ti、P、Ba、Mn、V、Sr、Zn、Cu、Cr、Ni、Co、Pb、U、Mo、Tl、Cd 和 Ag)含量的分析方法。样品经该方法消解后无需蒸干、离心、过滤等操作,既简化了操作,又提高了实验准确性。多次采用该方法消解并测定加拿大标准物质 MESS-3,测定值与标准值吻合,重现性和稳定性好。用该方法对珠江广州段某站点沉积柱中元素进行分析测定,结果显示 Zn、Cu、Pb 和 Cr 的含量都远高于同区域其他研究结果,与污水处理厂污泥中重金属的含量相近,推测这些重金属主要来源于污水处理厂污泥。采用地质积累指数法对重金属的污染程度进行评价,结果表明,污染最严重的元素是 Cd 和 Ag,其次是 Cu 和 Zn,重金属元素污染程度顺序是 Cd > Ag > Cu > Zn > Pb > Mo > Cr > Ni > U > Co > V > Tl > Fe。

关键词 微波消解, ICP-AES, ICP-MS, 珠江广州段, 地质积累指数。

快速、准确地测定环境基质中元素含量(尤其是有害元素含量)的需求使得样品消解方法和仪器分析技术得到持续的发展和改进。样品的消解效率对采用等离子体技术测定多元素含量具有至关重要的影响^[1]。传统的湿法消解过程复杂,速度慢、能耗高,而且可能造成二次污染^[2]。微波消解法克服了传统湿法消解的缺点,具有能耗低、消解时间短、节省试剂等优点,得到了广泛的应用^[3-4]。然而,微波消解方法所用试剂不同(HNO₃^[5]、王水^[6]、HNO₃/HF^[2,7]、HNO₃/HCl/HF^[8]、HNO₃/H₂O₂/HF^[9]等),所能提取的目标元素含量也会不同(部分提取和全溶提取)。这导致不同实验室的数据难以互相比较和检验,因而基于这些数据的风险评价也会产生差异。部分微波消解方法消解后样品需要过滤,或者蒸干再加酸溶解^[10-11]后测定,这些步骤可能带来污染或者降低回收率。另一方面,经微波消解后同时测定几十种常量、痕量元素的研究鲜有报道^[3]。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)分析主量元素的同时还可以测定一部分微量元素。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)由于具有多元素同时分析、灵敏度高、检出限低等特点,成为目前痕量金属分析中一种主要的仪器^[12-13]。将 ICP-AES 和 ICP-MS 两种仪器联合使用,可对常量及微量元素进行准确测定。

本文使用硝酸-氢氟酸-硼酸混合酸和微波消解法对沉积物样品进行前处理,采用 ICP-AES 和 ICP-MS 同时测定消解溶液中 23 种常量和微量元素,旨在建立一种简便、高效、准确的测定沉积物、土壤样品中元素的方法。并采用该方法对珠江广州段某站点沉积柱样品进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验仪器

微波消解系统:微波消解仪(韶关明天环保公司,型号 WMX-III-B,最高功率 1300 W),配套容积 100 mL 的聚四氟乙烯材质消解罐。

2013 年 4 月 1 日收稿。

* 国家自然科学基金项目(40903047);中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-09)资助。

** 通讯联系人, Tel: 020-85290143; E-mail: yqyang@gig.ac.cn

ICP-AES 仪: Varian Vista-PRO 型 ICP-AES(CCD 全谱直读 ICP-AES) ,仪器的工作参数、分析精度、分析方法同文献 [14] .

ICP-MS 仪: 美国 Agilent 7700X 型 ,工作时 RF 功率 1550 W ,雾化室温度 2 °C ,采样深度 8.0 mm ,载气流量 0.95 L·min⁻¹ ,等离子体气流量 15 L·min⁻¹ ,辅助气流量 0.10 L·min⁻¹ ,重复次数 5 次 ,积分时间 1.0 s ,喷雾器泵转速 0.1 r·min⁻¹ ,光谱模式.

1.2 实验试剂

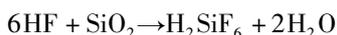
硝酸(65%)、氢氟酸(40%)、硼酸(均为优级纯 默克) ;标准溶液(Cd、Pb、Ag、U、Tl 和 Mo ,浓度均为 10 mg·L⁻¹ ,安捷伦) .实验用水: 超纯水(18.2 MΩ·cm ,赛多利斯) .

沉积物标准物质: 加拿大海洋沉积物标准物质 MESS-3.

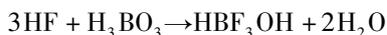
1.3 分析方法

1.3.1 消解体系的选择

由于硝酸的纯度高、溶解性高 ,在高温高压下几乎可以使有机物完全矿化 ,而且与分析仪器的基体一致 ,不会干扰对元素的测定. 因此 ,硝酸是沉积物消解方法中使用率最高的酸之一^[15] .氢氟酸是唯一能分解二氧化硅(SiO₂) 和硅酸盐的酸类 ,反应式如下:



但是氢氟酸是一种腐蚀性极强的酸 ,会破坏测定仪器并会干扰测定结果^[4] .硼酸能中和消解液中的氢氟酸 ,减少对仪器的损害 ,反应式如下:



研究表明 ,用适量 5% 饱和硼酸中和过量的氢氟酸后对 ICP 的测定没有影响^[16] ,因此 ,本文最终选定硝酸 - 氢氟酸 - 硼酸消解体系^[17] .

1.3.2 标准溶液的配制

ICP-AES: 用 USGS 标准 G-2 和中国国家标准 GSR-1、GSR-2、GSR-3、GSR-4、GSR-5、GSD-12 作为标准样 ,建立工作曲线. 拟测试的目标元素为: Al、Fe、K、Mg、Na、Ca、Ti、P、Ba、Mn、V、Sr、Zn、Cu、Cr、Ni 和 Co.

ICP-MS: 精密量取混合标准溶液 ,依次用高纯水稀释成质量浓度为 0.5、25、50、75、100 μg·L⁻¹ 的系列标准溶液. 拟测试的目标元素为: Pb、U、Mo、Tl、Cd 和 Ag.

1.3.3 样品消解

准确称取 0.1500 g 恒重的样品于 100 mL 消解罐中 ,加入 6 mL 浓硝酸和 1.5 mL 氢氟酸 ,轻轻摇匀后拧紧瓶盖 ,放入微波消解装置中消解 15 min. 常温下冷却后加入 8 mL 5% 的硼酸到消解罐中 ,待反应完全后 ,轻轻摇匀后拧紧瓶盖 ,继续消解 10 min. 消解完毕待自然冷却到室温后 ,将消解溶液转移到容量瓶中 ,稀释到标定体积待用. 同时做空白样用于质量控制.

珠江广州河段沉积物样品冷冻干燥后 ,在玛瑙研钵中研磨至 200 目以下 ,每个样品分别准确称取两份 ,一份放入烘箱在 110 °C 下烘至恒重 ,测定样品含水率 ,用于校正样品恒量; 另外一份样品直接采用上述消解方法消解后测定各元素含量 ,可避免因烘干造成易挥发元素的损失.

1.4 环境样品的采集

沉积柱样品的采样站点位于广州市黄埔区大吉沙岛与黄埔大桥之间(23°04′36″ N ,113°28′ E) 具体位置见图 1. 该柱样长 30 cm ,上部 20 cm 左右为泥 ,下部 10 cm 左右为砂 ,对泥质样品以 3 cm 厚度切割 ,共得到 7 个样品 ,砂质样品丢弃.

2 结果与讨论

2.1 标准物质分析

按照样品前处理步骤 ,分别做 4 份平行空白样和 5 份沉积物标准物质样 ,消解完成后再根据仪器要求稀释到相应倍数分别用 ICP-AES 和 ICP-MS 测定目标元素. 计算得出 5 次测定的平均值、相对标准偏

差 RSD 以及回收率. 结果见表 1、表 2.



图 1 珠江采样站位图

Fig. 1 Location of sampling sites in the Pearl River

表 1 标准物质 MESS-3 的 ICP-AES 测定

Table 1 Results of determination and spiked recoveries of standard material MESS-3 by ICP-AES

元素	单位	测量值					平均值	标准值	回收率/ %	RSD/ %
		1	2	3	4	5				
Al	mg·g ⁻¹	88.1	94.0	90.0	87.6	85.5	89.1	85.9	103.7	3.6
Fe		43.2	46.0	42.7	42.5	41.3	43.2	43.4	99.5	4.0
K		29.0	30.9	30.1	28.5	28.0	29.3	26.0*	112.7	4.1
Mg		18.4	19.5	18.9	18.4	17.8	18.6	16.0*	116.2	3.3
Na		15.9	17.2	16.4	15.9	15.4	16.2	16.0*	101.1	4.0
Ca		14.7	15.7	14.7	14.5	14.3	14.8	14.7	100.5	3.6
Ti		4.0	4.4	4.2	4.2	4.0	4.1	4.4	93.9	3.5
P		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2*	100.0	2.8
Ba	μg·g ⁻¹	976.0	1042.6	1012.3	986.4	959.8	995.4	—	—	3.3
Mn		311.4	334.1	336.7	315.6	315.5	322.7	324	99.6	3.7
V		246.7	262.7	243.1	246.0	237.6	247.2	243	101.7	3.8
Sr		136.2	145.1	136.4	133.0	133.3	136.8	129	106.0	3.6
Zn		156.9	166.2	162.1	157.8	156.1	159.8	159	100.5	2.6
Cu		32.4	34.9	34.0	32.4	31.9	33.1	33.9	97.7	3.8
Cr		95.4	103.0	100.5	96.6	93.8	97.8	105	93.2	3.9
Ni		42.6	51.5	54.0	47.9	44.5	48.1	46.9	102.5	9.8
Co		15.3	14.9	16.5	15.7	15.4	15.6	14.4	108.1	4.0

* 数值仅供参考(源自加拿大 MESS-3 沉积物标准物质说明书)。

表 2 标准物质 MESS-3 的 ICP-MS 测定

Table 2 Results of determination and spiked recoveries of standard material MESS-3 by ICP-MS

元素	测量值/(μg·g ⁻¹)					平均值	标准值	回收率/ %	RSD/ %
	1	2	3	4	5				
Pb	19.28	20.11	20.09	19.84	19.22	19.71	21.1	93.4	2.2
U	3.35	3.56	3.70	3.62	3.53	3.55	4*	88.8	3.7
Mo	2.87	2.76	2.92	2.71	2.74	2.80	2.78	100.6	3.2
Tl	0.84	0.81	0.97	0.94	0.86	0.88	0.90	97.8	7.7
Cd	0.25	0.26	0.25	0.24	0.24	0.25	0.24	103.8	3.3
Ag	0.20	0.21	0.20	0.20	0.18	0.20	0.18	111.1	6.0

注: * 数值仅供参考(源自加拿大 MESS-3 沉积物标准物质说明书)。

从表 1 可以看出, Al、Fe、K、Mg、Na、Ca、Ti、P、Ba、Mn、V、Sr、Zn、Cu、Cr、Ni 和 Co 的回收率都较好, 在

93.2%—116.2% 之间. 除 Ni 元素(9.82%) 外, 大部分元素的分析结果和标准值之间的相对标准偏差均较小, 在 2.6%—4.1% 之间. 从表 2 可以看出, Pb、U、Mo、Tl、Cd 和 Ag 的回收率在 88.8%—111.1% 之间, 相对标准偏差在 2.2%—7.7% 之间. 另外, 用 ICP-MS 对消解液中的 As 和 Se 也进行了测定. 虽然本方法未用盐酸作为消解液, 但由于海洋沉积物标准物质 MESS-3 盐分含量很高, 导致 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ 和 $^{77}\text{Se}^+$ 产生严重干扰, 使这两种元素的回收率超高(As 约为 190%, Se 则超过了 1000%). 前人用微波消解、ICP-MS 测定植物标准物质中的 As、Se 和 Co 时, 也发现了严重的光谱干扰, 导致回收率超高^[1].

由表 1 和表 2 数据可知, 采用微波消解、ICP-AES 与 ICP-MS 测定标准物质中 23 种元素, 光谱干扰低、精密度较高、重复性好.

2.2 环境样品分析

采用新建的方法对本研究所采集的 7 个沉积物样品中 23 种元素进行分析, 结果见图 2.

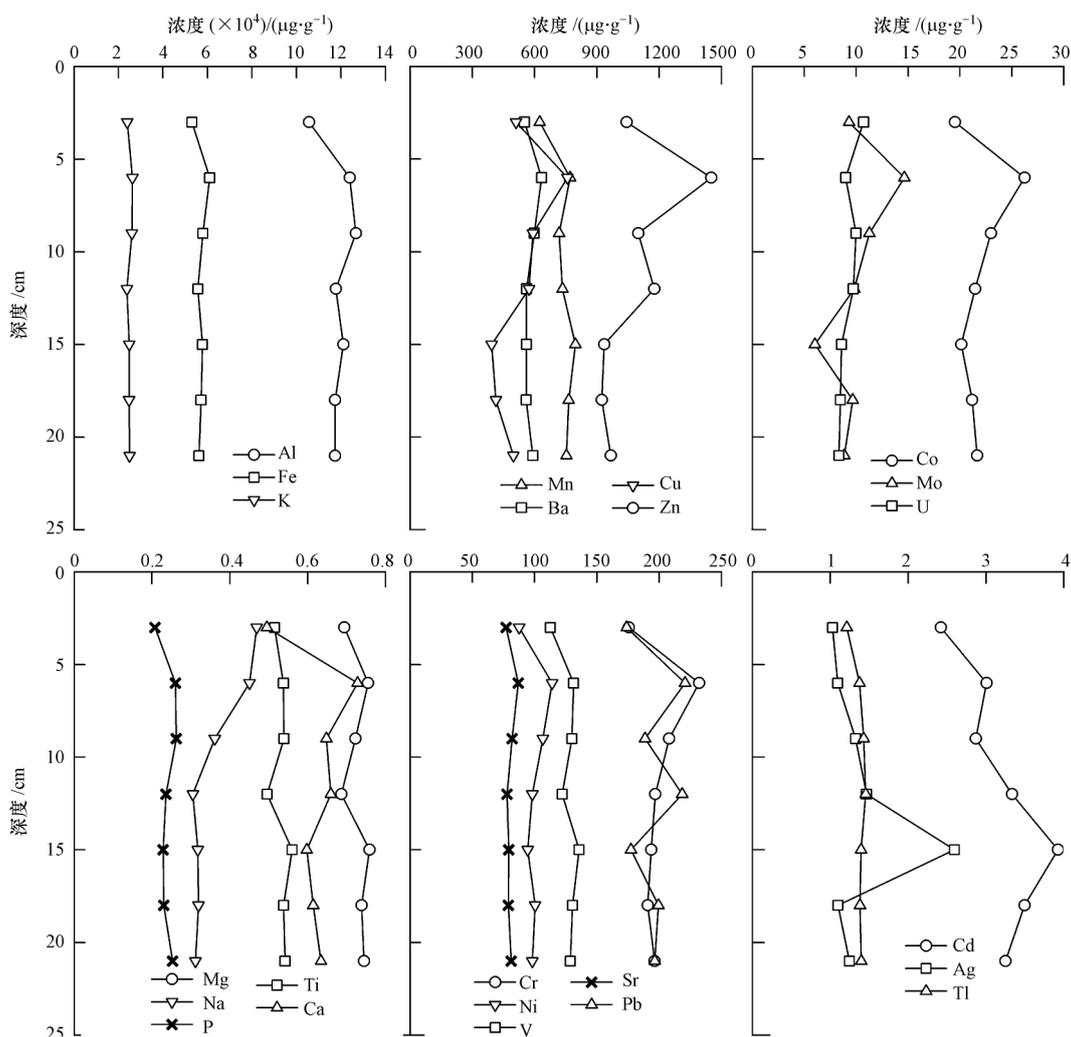


图 2 沉积柱不同深度样品的重金属含量

Fig. 2 Metal concentrations in sediments at different depths

元素 Al、Fe、K、Mg、Na、Ca、Ti 和 P 的含量范围分别为: 105.6—126.7、53.0—61.0、23.7—26.3、6.9—7.6、3.2—4.7、4.9—7.3、5.1—5.6 和 2.1—2.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 元素 Ba、Mn、V、Sr、Zn、Cu、Cr、Ni、Co、Pb、U、Mo、Tl、Cd 和 Ag 的含量范围分别为: 551.3—633.4、624.7—796.92、112.6—135.7、77.1—87.0、923.2—1451.3、393.3—758.0、175.7—232.0、87.6—114.1、19.5—26.2、173.9—220.1、8.3—10.7、6.0—14.6、1.2—1.5、2.4—3.9 和 1.0—2.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Cheung 等^[18]对珠江广州河段沉积物中重金属含量的研究表明, Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量分别

为 7.2—7.8、23.8—59.7、49.3—69.0、42.1—65.1、167.7—264.2 和 267.7—426.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Niu 等^[19]对珠江广州长洲附近表层沉积物中重金属研究发现, Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 含量分别为 1.15、50.7、212.6、76.9 和 324.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 对珠江广州黄埔新港附近表层沉积物中重金属研究发现, Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 含量分别为 0.75、10.9、119.4、64.0 和 262.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 本研究沉积物中 Zn、Cu、Cr 和 Pb 的含量均显著高于以上研究结果及同区域(珠江或其河口地区)其他研究结果(图 2) 而 Ba、Mn、V、Sr、Ni、Co、Tl、Fe、Mg 和 Ti 的含量则相近或略高^[20-23]. Ag 和 U 等元素由于缺少研究数据无法进行对比.

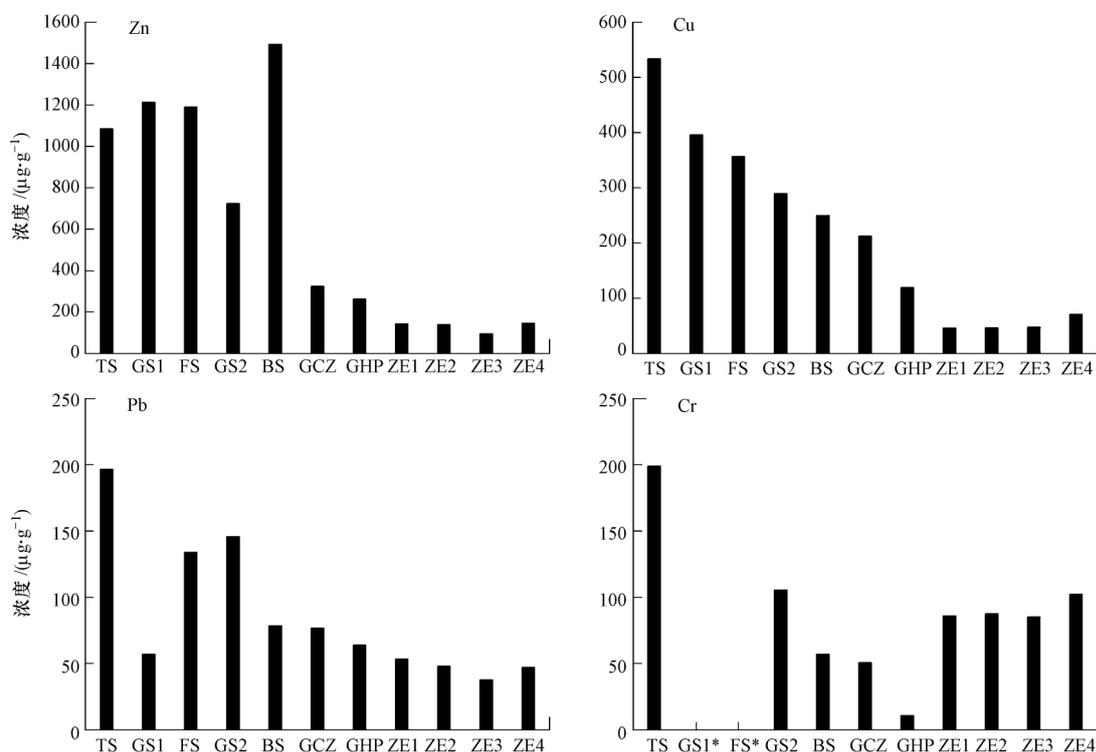


图 3 不同样品中重金属含量对比

TS: 本研究; GS1^[24]: 广州污水厂污泥; FS^[24]: 佛山污水厂污泥; GS2^[25]: 广州大坦沙污水厂污泥;
BS^[26]: 北京污水厂污泥(六家厂的平均值); GCZ^[19]: 珠江广州段长洲点沉积物;
GHP^[19]: 珠江广州段黄埔新港点沉积物; ZE1^[20]、ZE2^[21]、ZE3^[22]、ZE4^[23]: 珠江口沉积物.
GS1* 和 FS*: 未提供数据.

Fig. 3 Comparison of heavy metal concentrations

Cai 等^[24]对广州和佛山生活污水处理厂污泥中重金属的含量进行了研究, Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量在广州为 0.54、396、57 和 1213 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在佛山为 1.74、357、134 和 1190 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Dai 等^[26]对北京六家生活污水处理厂污泥中重金属的分布特征研究表明, Cd、Cr、Ni、Pb、Cu 和 Zn 的含量范围分别为 7.0—13.0、45.8—78.4、49.3—95.5、57.5—109.3、131.2—394.5 和 783.4—3096.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 张朝升等^[25]对广州大坦沙生活污水处理厂污泥中重金属部分提取结果(硝酸提取)显示, Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 和 Ni 含量分别为 289.43、723.62、145.75、3.48、105.54 和 86.92 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 与以上结果对比可知, 本研究沉积物中相关元素的含量与污水处理厂污泥中重金属的分布特征较相似. 图 3 更直观地展示了不同样品中 Cu、Zn、Pb 和 Cr 含量的对比关系. 由图 1 可知, 大坦沙污水处理厂位于采样点附近, 二者直线距离约 2 km. 该污水处理厂主要处理天河区车陂涌以东和黄浦区的污水, 总纳污面积为 107 km², 服务人口 80.6 万人, 规划日污水处理总规模为 45—50 万吨, 一期工程日处理污水量达 20 万吨, 已于 2006 年底正式运行. 再结合该沉积柱粒径分布特点, 亦即表层 20 cm 为泥、下层均为纯砂, 泥沙界面非常明显, 推测该站点重金属很可能来源于污水处理厂污泥.

2.3 环境样品污染评价

本文选用地质积累指数法进一步评价重金属元素的污染程度. 该方法考虑了人为污染因素、环境地

球化学背景值,还特别考虑到自然成岩作用对背景值的影响,给出很直观的重金属污染级别,是用来反映沉积物中重金属富集程度的常用指标.地质积累指数(I_{geo})的计算公式^[27]见式(1):

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (K \times B_n)] \quad (1)$$

式中 C_n 是元素 n 在沉积物中的含量; B_n 是该元素的地球化学背景值; K 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(取值为 1.5),用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响.

沉积物重金属地质积累指数分级与污染程度之间相互关系为: $I_{geo} \geq 5$, 为 6 级,极重污染; $4 \leq I_{geo} < 5$, 为 5 级,介于重污染与极重污染之间; $3 \leq I_{geo} < 4$, 为 4 级,重污染; $2 \leq I_{geo} < 3$, 为 3 级,介于中污染与重污染之间; $1 \leq I_{geo} < 2$, 为 2 级,中污染; $0 \leq I_{geo} < 1$, 为 1 级,介于无污染与中污染之间; $I_{geo} < 0$, 为 0 级,无污染.

按上地壳的沉积物重金属背景值为参照值的计算结果列于表 3^[28].从表 3 可知, Cd 和 Ag 地质积累指数为 5 级,介于重污染和极重污染之间,其中 Cd 是该站点污染最主要元素, Ag 污染程度仅次于 Cd; Cu 和 Zn 的地质积累指数在 3—4 之间,归属于 4 级,重污染,且上层沉积物污染程度高于下层沉积物; Pb 和 Mo 的地质积累指数为 3 级,介于中污染与重污染之间; Cr、Ni 和 U 的地质积累指数在 1—2 之间,归属于 2 级,中污染,元素 U 呈现出随深度增加地质积累指数减少的趋势; Co、V、Tl 和 Fe 的地质积累指数分级为 1 级,介于无污染与中污染之间; Al、Mn、Ba、K、Mg、Sr、Ca 和 Na 的地质积累指数分级为 0 级,无污染.该站点沉积柱样的重金属元素污染程度顺序是 $Cd > Ag > Cu > Zn > Pb > Mo > Cr > Ni > U > Co > V > Tl > Fe$.

表 3 沉积柱中不同深度样品的重金属元素地质积累指数

Table 3 Index of geoaccumulation (I_{geo}) in sediments at different depths

元素	深度/cm							背景值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
	0—3	3—6	6—9	9—12	12—15	15—18	18—21	
Cd	4.03	4.35	4.30	4.49	4.73	4.57	4.49	0.098
Ag	3.75	3.87	4.12	4.32	5.12	3.87	4.12	0.05
Cu	3.77	4.34	3.98	3.93	3.39	3.46	3.73	25
Zn	3.29	3.77	3.25	3.47	3.13	3.12	3.18	71
Pb	2.54	2.88	2.66	2.87	2.56	2.73	2.71	20
Mo	2.00	2.74	2.29	2.15	1.42	2.15	2.00	1.5
Cr	1.75	2.14	1.99	1.91	1.89	1.86	1.90	35
Ni	1.55	1.93	1.83	1.71	1.65	1.74	1.71	20
U	1.35	1.10	1.25	1.21	1.03	1.02	0.98	2.8
Co	0.42	0.79	0.62	0.49	0.42	0.49	0.55	10
V	0.33	0.54	0.53	0.44	0.60	0.53	0.52	60
Tl	-0.03	0.32	0.32	0.42	0.32	0.32	0.32	0.75
Fe	0.01	0.22	0.14	0.09	0.14	0.12	0.10	35000
Al	-0.19	0.04	0.07	-0.03	0.01	-0.04	-0.04	80400
Mn	-0.53	-0.22	-0.33	-0.29	-0.18	-0.24	-0.26	600
Ba	-0.58	-0.38	-0.46	-0.56	-0.56	-0.56	-0.48	550.00
K	-0.81	-0.68	-0.69	-0.83	-0.76	-0.77	-0.95	28000
Mg	-1.53	-1.39	-1.47	-1.53	-1.39	-1.43	-1.43	13300
Sr	-2.77	-2.59	-2.68	-2.75	-2.73	-2.73	-2.7	350
Ca	-3.20	-2.62	-2.79	-2.77	-2.91	-2.88	-2.84	30000
Na	-3.21	-3.27	-3.59	-3.81	-3.76	-3.76	-3.81	28900

3 结论

本文建立了硝酸-氢氟酸-硼酸混合酸微波快速、高效消解沉积物样品和使用 ICP-AES 和 ICP-MS 两种仪器测定消解液中 23 种元素(Al、Fe、K、Mg、Na、Ca、Ti、P、Ba、Mn、V、Sr、Zn、Cu、Cr、Ni、Co、Pb、U、Mo、

Tl、Cd 和 Ag) 的方法. 样品经该方法消解后可直接定容并用仪器测定, 无需过滤、蒸干酸溶等步骤, 简化了实验流程. 通过对加拿大海洋沉积物标准物质 MESS-3 的多次分析表明, 该方法精密度高、重复性好, 为快速、准确地测定沉积物及土壤样品中多元素含量提供了更优的选择.

使用该方法对广州市黄埔区大吉沙岛与黄埔大桥之间沉积柱样品的分析结果表明, Zn、Cu、Pb 和 Cr 的含量远远高于同区域其他研究结果, 而其他元素含量则基本相近或略高. 通过与广州及其他地区污水处理厂污泥中重金属的分布特征对比以及结合该沉积柱粒径垂向分布特征, 推测该站点重金属很可能来源于污水处理厂污泥. 采用地质积累指数对该站点重金属元素污染程度的评价结果表明, 污染最严重的元素是 Cd 和 Ag, 其次是 Cu 和 Zn, 沉积物中重金属元素的污染程度顺序是 Cd > Ag > Cu > Zn > Pb > Mo > Cr > Ni > U > Co > V > Tl > Fe.

参 考 文 献

- [1] Sucharova J, Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 576(2): 163-176
- [2] Sandroni V, Smith C M 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(2): 335-344
- [3] Arain M B, Kazi T G, Jamah M K, et al. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154(1/3): 998-1006
- [4] 潘月鹏, 王跃思, 杨勇杰, 等. 区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法[J]. *环境科学*, 2010, 31(3): 553-559
- [5] de Moraes Flores É M, Barin J S, Paniz J N G, et al. Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(13): 3525-3529
- [6] 王庚, 彭婧, 史红星, 等. 电感耦合等离子体质谱同时测定沉积物中 12 种重金属元素[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1944-1948
- [7] 刘敬勇, 孙水裕. 微波消解—火焰原子吸收法测定广州市污水污泥中重金属的活性形态[J]. *环境化学*, 2011, 30(4): 880-884
- [8] Bettinelli M, Beone G M, Spezia S, et al. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis[J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 424(2): 289-296
- [9] Sun D H, Waters J K, Mawhinney T P. Determination of thirteen common elements in food samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Comparison of five digestion methods[J]. *J AOAC Int*, 2000, 83(5): 1218-1224
- [10] Thevenon F, Graham N D, Chiaradia M, et al. Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries[J]. *Sci Total Environ*, 2011, 412-413: 239-247
- [11] 张霖琳, 梁宵, 魏复盛. 汀江某河段底泥中重金属含量的测定及生态风险评估[J]. *环境化学*, 2012, 31(7): 945-951
- [12] Sandroni V, Smith C M M, Donovan A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis[J]. *Talanta*, 2003, 60(4): 715-723
- [13] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. *地球化学*, 1996, 25(6): 552-558
- [14] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. *地球化学*, 2002, 31(3): 289-294
- [15] Novozamsky I, van der Lee H J, Houba V J. Sample digestion procedures for trace element determination[J]. *Microchim Acta*, 1995, 119(3): 183-189
- [16] 文湘华, 吴玲钰. 微波消解技术在沉积物样品元素分析中的应用[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(2): 62-66
- [17] Wu S, Zhao Y H, Feng X, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon-containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid-hydrofluoric acid-hydrogen peroxide-boric acid digestion system[J]. *J Anal At Spectrom*, 1996, 11(4): 287-296
- [18] Cheung K C, Poon B H T, Lan C Y, et al. Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1431-1440
- [19] Niu H Y, Deng W J, Wu Q H, et al. Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China[J]. *J Environ Sci-China*, 2009, 21(8): 1053-1058
- [20] Zhou H Y, Peng X T, Pan J M. Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China[J]. *Cont Shelf Res*, 2004, 24(16): 1857-1875
- [21] Ip C C M, Li X D, Zhang G, et al. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China[J]. *Environ Pollut*, 2007, 147(2): 311-323
- [22] Wang S S, Cao Z M, Lan D Z, et al. Concentration distribution and assessment of several heavy metals in sediments of west-four Pearl River Estuary[J]. *Environ Geol*, 2008, 55(5): 963-975
- [23] Liu B L, Hu K, Jiang Z L, et al. Distribution and enrichment of heavy metals in a sediment core from the Pearl River Estuary[J]. *Environ*

- Earth Sci ,2011 ,62(2) : 265-275
- [24] Cai Q Y , Mo C H , Wu Q T , et al. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts [J]. J Hazard Mater ,2007 ,147(3) : 1063-1072
- [25] 张朝升,陈秋丽,张可方,等. 大坦沙污水厂污泥重金属形态及其生物有效性的研究[J]. 农业环境科学学报,2008 ,27(3) : 1259-1264
- [26] Dai J Y , Xu M Q , Chen J P , et al. PCDD/F , PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing , China [J]. Chemosphere ,2007 ,66(2) : 353-361
- [27] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geo journal ,1969 ,2(3) : 108-118
- [28] Taylor S R , McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Rev Geophys ,1995 ,33(2) : 241-265

Research and application of microwave assisted digestion procedure for the determination of 23 elements in sediments by ICP-AES/ICP-MS

LIU Zhuli^{1 2} LI Jie^{1 2} YANG Yongqiang^{1*} CHEN Fanrong¹ WU Shijun¹

(1. Key laboratory of Mineralogy and Metallogeny , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou , 510640 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100049 , China)

ABSTRACT

Closed-vessel microwave digestion of sediments assisted by $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ were used to determine the recoveries of 23 elements using ICP-AES and ICP-MS , including Al , Fe , K , Mg , Na , Ca , Ti , P , Ba , Mn , V , Sr , Zn , Cu , Cr , Ni , Co , Pb , U , Mo , Tl , Cd and Ag. The elements loss and contamination were commendably decreased using this method without any evaporation , centrifugation or/and filtration. Furthermore , the accuracy of the experiments was also improved perfectly. A certified reference material (MESS-3) was digested using this method and determined using ICP-AES and ICP-MS. Calculated recoveries and repeatabilities confirmed the good performance of the procedures adopted. This method was then applied to sediment core samples obtained from the Guangzhou section of the Pearl River. The concentrations of Zn , Cu , Pb and Cr were much higher than those previous studies reported in the same region , and were close to the contents of these metals in municipal sewage sludge. Therefore , it can be concluded that the main source of these heavy metals is probably from municipal sewage sludge. Geo-accumulation index (I_{geo}) was used to assess the pollution degree of heavy metals. The results indicated that Cd and Ag had the highest I_{geo} values followed by Cu and Zn , and the pollution degree of heavy metals was in the order of $\text{Cd} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mo} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{U} > \text{Co} > \text{V} > \text{Tl} > \text{Fe}$.

Keywords: microwave digestion , ICP-AES , ICP-MS , Guangzhou section of the Pearl River , index of geoaccumulation.