



肥的主要依据之一,也是葡萄栽培现代化管理的重要标志<sup>[5]</sup>。

土壤样品的前处理是检测土壤中矿质元素的关键,目前主要采用电热板消解与微波消解 2 种前处理方法,其中微波消解具有省力、省时、污染少,准确度与精密度高等特点,但是微波消解仪器昂贵、实验成本高,尚未得到广泛应用。电热板消解具有操作方便、用酸量少、准确度高特点,但会影响一些元素含量的准确性。本文研究了采用电热板消解和密闭罐消解对土壤中 49 种元素检测的影响。

测定土壤中矿质元素的方法有原子荧光法、原子吸收法等,但是这些方法分析灵敏度低、分析速度慢,并且难于进行多元素分析。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法是 20 世纪 80 年代发展起来的分析技术,具有检出限低、灵敏度高、分析速度快、动态线性范围宽、可多元素同时检测等优点<sup>[6-11]</sup>。本研究分别采用电热板消解-ICP-MS 法和密闭消解罐消解-ICP-MS 法,建立了同时测定土壤样品中 49 种元素的方法,并分析了新疆地区葡萄园中 49 种元素的含量,不仅为指导葡萄园科学施肥及现代化管理提供依据,也为探讨葡萄酒与土壤的关系奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7500A 电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技有限公司,美国);电热板 DRB-3 系列(天津欧诺仪器仪表有限公司);电热鼓风干燥箱 DGG-10I-3BS 系列(天津市实验仪器有限公司)。

10 mg/L 稀土混合标准溶液:含有钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)(安捷伦科技有限公司,美国)。10 mg/L 环境混合标准溶液:含铍(Be)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、钼(Mo)、银(Ag)、镉(Cd)、钡(Ba)、铊(Tl)、铅(Pb)、钍(Th)、铀(U)等元素(安捷伦科技有限公司,美国)。1 000 mg/L 锗(Ge)、锶(Sr)、锂(Li)、镓(Ga)、锆(Zr)、钯(Pd)、铟(In)、锡(Sn)、铼(Re)、铱(Ir)、铂(Pt)、金(Au)、铌(Nb)、钽(Ta)、钨(W)、铑(Rh)的单一标准溶液(国家标准溶液,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。10 μg/L 锂(Li)、钴(Co)、钇(Y)、锗(Ge)、铊(Tl)混合标准溶液(体积分数 2% 硝酸介质)(安捷伦科技有限公司,美国)。10 mg/L 锂(<sup>6</sup>Li)、钪(Sc)、锗(Ge)、钇(Y)、铟(In)、铽(Tb)、铋(Bi)混合标准溶液(体积分数为 5% 硝酸介质)(安捷伦科技有限公司,美国)。

浓硝酸 HNO<sub>3</sub>(优级纯)、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、氢氟酸(HF),均为德国 Merck 公司产品,盐酸(HCl 高级纯,北京化学试剂研究所),实验用水为娃哈哈纯净水。

### 1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 稀土标准溶液系列:由 5% 硝酸逐级稀释 10 mg/L 稀土混合标准储备液,得 40Q、10Q、2Q、5、1 ng/L 标准溶液系列,并以 5% 硝酸作为试剂空白;环境标准溶液系列:由 5% 硝酸逐级稀释 10 mg/L 环境混合标准储备液,得 5Q、2Q、5、1、0.2 μg/L 标准溶液系列,并以 5% 硝酸作为试剂空白;Ge、Sr 标准溶液系列:由纯净水逐级稀释 1 000 mg/L Ge、Sr 的单一标准储备液,得到 2 00Q、50Q、10Q、50 ng/L 标准溶液系列,并以纯净水作为试剂空白;Li、Ga、Zr、Pd、In、Sn、Re、Ir、Pt、Au 标准溶液系列:由 10% 盐酸逐级稀释 1 000 mg/L Li、Ga、Zr、Pd、In、Sn、Re、Ir、Pt、Au 的单一标准储备液,得到 2 00Q、50Q、10Q、50 ng/L 标准溶液系列,并以 10% 盐酸作为试剂空白;Nb、Ta、W 标准溶液系列:由 10% 盐酸 + 5% 硝酸 + 少量氢氟酸逐级稀释 1 000 mg/L Nb、Ta、W 的单一标准储备液,得到 2 00Q、50Q、10Q、50 ng/L 标准溶液系列,并以 10% 盐酸 + 5% 硝酸 + 少量氢氟酸作为试剂空白;1 mg/L Rh 内标溶液:由 5% 硝酸逐级稀释 1 000 mg/L Rh 单一标准储备液得到。1 mg/L <sup>6</sup>Li、Sc、Ge、Y、In、Th、Bi 内标溶液:由 5% 硝酸稀释 10 mg/L <sup>6</sup>Li、Sc、Ge、Y、In、Th、Bi 标准储备液得到。

1.2.2 样品的采集及制备 以种植多年酿酒葡萄的新疆维吾尔自治区的葡萄园(三连 17 号地和二连 15 号地)的土壤为试材。葡萄是深根性果树,根系在土壤中垂直分布最密集的土深范围是 20~ 80 cm<sup>[12-14]</sup>。取样时,每个样地采用“之”字取样法<sup>[15]</sup>,在葡萄园行间距葡萄基部 30~ 40 cm 处,取葡萄园土壤类型、树体产量有代表性地段的土样<sup>[16]</sup>。在葡萄根系主要分布区(20~ 80 cm),使用土钻取

土, 采样深度分别为 20~ 40 40~ 60 60~ 80 cm, 分 3 层取土, 每地块随机取样 8~ 10 个点。将相同采样深度的全部土样均匀混合后, 置于干燥通风处, 风干, 研磨, 过 0.1 mm 筛, 采用四分法从中选取 1 份土样, 105 °C 烘干处理, 即为 1 个土壤样品, 编号、标记, 置于干燥器中保存。

1.2.3 样品处理 电热板消解: 称取 0.05 g(精确到 0.000 1 g)土壤样品于洁净的 30 mL 聚四氟乙烯 (PTFE) 消解杯中, 加入 3 mL 浓硝酸和 0.25 mL 氢氟酸, 置于电热板进行加热消解。当电热板的温度上升至 150 °C 开始计时, 1 h 后加入 1 mL 双氧水, 不断轻轻晃动消解杯, 30 min 后待消解完全, 溶液变得澄清透明。将消解液转移至聚全氟乙丙烯 (PET) 塑料瓶中, 用水洗涤消解杯 3 次, 洗液合并于瓶中, 定量至 40 g 充分混匀。空白处理除未加入样品外, 其它步骤同前。

密闭消解罐消解: 称取 0.05 g(精确到 0.000 1 g)土壤样品于 PTFE 消解内杯中, 加入 4 mL 王水 (3 mL 盐酸 + 1 mL 浓硝酸) 和 0.25 mL 氢氟酸, 预消解 30 min, 然后将消解内杯放入钢制密闭消解罐外套中, 并拧紧消解罐盖子, 放入恒温鼓风烘箱中, 温度设定为 180 °C, 鼓风恒温 3 h 后, 打开烘箱, 待温度降至约 40 °C 时, 取出密闭消解罐。将消解液转入 PET 塑料瓶中, 用水洗涤消解内杯 3 次, 洗液合并于瓶中, 定量至 40 g 充分混匀。空白处理除未加入样品外, 其它步骤同前。

1.2.4 干扰的消除 本实验采用 EPA200\_8 方法推荐的干扰校正公式消除分析过程中的质谱干扰, 用测定标准物质及加入内标元素等消除非质谱干扰。

1.2.5 样品的检测 仪器点火稳定后, 使用 10 µg/L 的 Li, Ca, Y, Ce, Tl 调谐液, 对仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标进行优化, 随后引入内标 (1 mg/L <sup>6</sup>Li, Sc, Ge, Y, In, Th, Bi), 观察内标灵敏度, 进行脉冲模拟双模式调谐 (P/A 调谐), 符合要求后, 保存调谐参数 (雾化室温度 2 °C、采样深度 6.9 mm、全定量采样模式、调峰扫描方式等)。

编辑测定方法、干扰方程及选择各测定元素, 内标 (1 mg/L Rh) 校正元素相对标准偏差 (RSD 小于 3%), 样品管依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液进行检测。

## 2 结果与讨论

为了检验方法的准确性, 使用电热板消解法和密闭消解法分别进行土壤样品的加标回收实验和国家标准物质 (GBW 07403) 的分析。

### 2.1 电热板消解法的准确性实验

根据土壤样品的加标回收实验, Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ba, Ta, W, Re, Tl, Pb, U 的回收率为 9%~ 109% (表 1), 结果较为满意; 但元素 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ir, Pt, Au, Th 的加标回收率过低 (如 Lu 回收率为 45%) 或过高 (如 Pr 回收率为 112%), 未能满足精确检测的要求 (表 1)。

表 1 电热板消解和密闭罐消解对土壤样品中 49 种矿质元素加标回收率的影响 (n = 6)

Table 1 Effects of electric heating board digestion (EHBD) and closed teflon vessel digestion (CTVD) on recovery tests of addition of 49 standards in soil samples (n = 6)

Element	EHBD		CTVD		Element	EHBD		CTVD	
	Original	Recovery R / %	Original	Recovery R / %		Original	Recovery R / %	Original	Recovery R / %
<sup>7</sup> Li	25.91	103	25.76	92	<sup>139</sup> La	5.915	56	40.37	102
<sup>9</sup> Be	1.641	98	1.594	112	<sup>140</sup> Ce	12.58	104	84.31	101
<sup>45</sup> Sc	11.00	80	12.82	97	<sup>141</sup> Pr	1.64	112	9.041	104
<sup>51</sup> V	92.13	100	96.37	110	<sup>146</sup> Nd	6.792	68	34.63	101
<sup>53</sup> Cr	58.51	106	109.9	122	<sup>147</sup> Sm	1.409	110	6.275	99
<sup>55</sup> Mn	525.6	104	586	105	<sup>153</sup> Eu	0.411 1	63	1.348	105
<sup>59</sup> Co	13.43	106	15.18	108	<sup>157</sup> Gd	1.252	104	5.482	99
<sup>60</sup> Ni	27.55	104	179.71	77	<sup>159</sup> Tb	0.175 6	52	0.768 5	98
<sup>63</sup> Cu	40.96	104	43.72	110	<sup>163</sup> Dy	0.983 2	99	4.26	99
<sup>66</sup> Zn	53.64	105	67.93	120	<sup>165</sup> Ho	0.186	54	0.806 6	106
<sup>69</sup> Ga	49.35	102	27.93	96	<sup>166</sup> Er	0.546 8	69	2.257	101
<sup>72</sup> Ge	3.197	93	2.382	33	<sup>169</sup> Tm	0.080 1	44	0.309 2	96

(续表 1)

Element	EHBD		CTVD		Element	EHBD		CTVD	
	Original	Recovery R %	Original	Recovery R %		Original	Recovery R %	Original	Recovery R %
<sup>75</sup> As	8.413	100	6.285	93	<sup>172</sup> Yb	0.5437	71	1.979	102
<sup>82</sup> Se	0.3666	105	1.154	134	<sup>175</sup> Lu	0.0784	45	0.2783	96
<sup>88</sup> Sr	965.8	97	762.6	106	<sup>181</sup> Ta	0.5449	94	0.0109	1.17
<sup>89</sup> Y	3.691	53	21.79	101	<sup>182</sup> W	1.041	95	0.1712	96
<sup>90</sup> Zr	43.05	109	30.03	97	<sup>185</sup> Re	0.0003	91	0.0013	96
<sup>93</sup> Nb	7.509	99	5.299	110	<sup>193</sup> Ir	0.0012	88	0.0003	97
<sup>95</sup> Mo	0.5761	92	0.9251	87	<sup>195</sup> Pt	0.0036	77	0.0024	93
<sup>105</sup> Pd	0.1121	98	0.1332	89	<sup>197</sup> Au	0.0065	54	0.0065	92
<sup>107</sup> Ag	0.0768	94	0.0433	105	<sup>205</sup> Tl	0.485	93	0.3716	112
<sup>111</sup> Cd	0.097	96	0.1016	122	<sup>208</sup> Pb	21.37	104	18.77	108
<sup>115</sup> Hf	0.0556	97	0.0572	100	<sup>232</sup> Th	3.457	63	12.44	104
<sup>118</sup> Sn	1.961	101	1.893	101	<sup>238</sup> U	1.895	98	1.784	111
<sup>137</sup> Ba	569.1	99	278.3	108					

\* original content  $\mu\text{g/g}$

用电热板消解法对国家标准土壤物质 (GBW 07403) 进行前处理, 并对上述 49 种矿质元素的含量进行 ICP-MS 分析, 结果进一步验证了上述结论, 即 Be 等 29 种矿质元素的测定值与标准值相吻合 (表 2), 而 Se 等 20 种元素的测定值与标准值有较大的差异 (表 2)。这些结果表明, 应用电热板消解法处理土壤样品, 可用于 Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ba, Ta, W, Re, Tl, Pb, U 元素的分析。

表 2 密闭罐消解法和电热板消解法对国家标准土壤物质 (GBW 07403) 中 49 种元素测定的影响

Tab 2 Effects of closed teflon vessel digestion and electric heating board digestion on the determination of 49

mineral elements in national soil standards (GBW 07403)

$w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

Element	Result by		Result by standard	Element	Result by		Result by standard
	EHBD	CTVD			EHBD	CTVD	
<sup>7</sup> Li	17.11	12.6	18.4	<sup>139</sup> La	20.6	3	21±2
<sup>9</sup> Be	1.6	0.8	1.4±0.3	<sup>140</sup> Ce	42.5	7.3	39±6
<sup>51</sup> V	39.5	30.3	36±4	<sup>141</sup> Pr	4.47	0.87	4.8±0.4
<sup>45</sup> Sc	3.05	3.01	5±0.6	<sup>146</sup> Nd	16.8	3.5	18.4±2.4
<sup>53</sup> Cr	29.1	83.5	32±6	<sup>147</sup> Sm	3.16	0.75	3.3±0.3
<sup>55</sup> Mn	331	345	304±21	<sup>153</sup> Eu	0.61	0.26	0.72±0.06
<sup>59</sup> Co	6.02	6.05	5.5±1.0	<sup>157</sup> Gd	2.77	0.65	2.9±0.4
<sup>60</sup> Ni	13.6	40.3	12±27	<sup>159</sup> Tb	0.41	0.09	0.49±0.09
<sup>63</sup> Cu	12.5	11.7	11.4±1.6	<sup>163</sup> Dy	2.38	0.54	2.6±0.2
<sup>66</sup> Zn	31.6	37.5	31±4	<sup>166</sup> Ho	0.46	0.1	0.53±0.06
<sup>69</sup> Ga	12.5	124	13.7	<sup>166</sup> Er	1.3	0.3	1.5±0.3
<sup>72</sup> Ge	2.58	1.39	1.16	<sup>169</sup> Tm	0.18	0.04	0.28±0.06
<sup>75</sup> As	4.64	3.5	4.4±0.9	<sup>172</sup> Yb	1.19	0.31	1.7±0.3
<sup>82</sup> Se	0.48	0.8	0.094±0.045	<sup>175</sup> Lu	0.17	0.04	0.29±0.03
<sup>88</sup> Sr	319	90	380±25	<sup>181</sup> Ta	0.4	0.008	0.76±0.20
<sup>89</sup> Y	11.6	1.7	15±2	<sup>182</sup> W	0.77	0.49	0.96±0.29
<sup>90</sup> Zr	317	18.5	246±21	<sup>185</sup> Re	0.00048	0.001	-*
<sup>93</sup> Nb	6.23	4.86	9.3±2.3	<sup>193</sup> Ir	0.00084	0.00148	-
<sup>95</sup> Mo	0.28	0.66	0.31±0.13	<sup>195</sup> Pt	0.00939	0.003	-
<sup>105</sup> Pd	0.12	0.09	-	<sup>197</sup> Au	0.01142	0.00955	-
<sup>107</sup> Ag	0.09	0.13	0.091±0.011	<sup>205</sup> Tl	0.44	0.21	0.48±0.28
<sup>111</sup> Cd	0.057	0.06	0.059±0.022	<sup>208</sup> Pb	28	16	26±4
<sup>115</sup> Hf	0.03	0.03	0.031	<sup>232</sup> Th	5.82	1.49	6±0.7
<sup>118</sup> Sn	2.42	2.16	2.5±0.4	<sup>238</sup> U	0.86	0.83	1.3±0.4
<sup>137</sup> Ba	1.211	235	1.210±110				

\* indicates no reference values

## 2.2 密闭消解罐消解法的准确性实验

采用密闭消解罐消解土壤样品, 运用 ICP-MS 检测土壤中 49 种矿质元素, 土壤样品加标回收实验和国家标准土壤物质 (GBW 07403) 验证实验的结果表明, 密闭消解罐消解法结合 ICP-MS 法分析 Se, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ir, Pt, Au, Th 20 种矿质

元素时, 回收率可达到 92%~106% (表 1), 国家标准土壤物质 (GBW 07403) 的测定值也与标准值比较吻合 (表 2), 表明此消解方法可用于土壤中上述 20 种矿质元素的测定。而 Be 等 29 种元素则不适合采用密闭消解罐法处理。

### 2.3 方法的检出限与精密度

在上述优化实验条件下, 平行测定 5% HNO<sub>3</sub> 空白液 11 次, 10 μg/L 各元素标准溶液 3 次, 计算方法的检出限 (见表 3), 各元素的检出限为 0.311~94.36 ng/L。对同一土壤样品平行测定 6 次, 得到各元素的相对标准偏差为 0.55%~5.03% (见表 3)。

表 3 方法检出限、精密度与新疆两个葡萄园土壤中 49 种矿质元素的测试结果\* (n=9)

Table 3 Detection limits, precision of the established method and the analytical results of 49 mineral

elements in soil from two vineyards in the Xinjiang Uygur Autonomous Region\* (n=9) w/(μg·g<sup>-1</sup>)

Element	Detection limit	RSD s <sub>r</sub> /%	X in jiang			X in jiang			X in jiang
	ρ/(ng·L <sup>-1</sup> )		317- #	317- 2#	317- 3#	215- #	215- 2#	215- 3#	
<sup>7</sup> Li	7.827	1.07	36.3	35.9	35.28	33.8	34.56	32.42	
<sup>9</sup> Be	5.086	0.63	1.677	1.766	1.839	1.562	1.564	1.551	
<sup>45</sup> Sc	0.657	0.89	10.5	9.84	9.152	10.57	10.75	11.02	
<sup>51</sup> V	1.852	2.02	85.59	91.01	92.4	77.03	81.55	79.56	
<sup>53</sup> Cr	21.2	2.07	49.22	51.01	52.24	46.9	48.77	47.67	
<sup>55</sup> Mn	0.311	0.74	716.2	810	783.9	851.7	744.1	552.4	
<sup>59</sup> Co	0.612	1.02	11.65	11.96	12.3	11.02	11.26	10.81	
<sup>60</sup> Ni	5.282	1.49	25.15	26.37	26.98	28.49	29.67	29.27	
<sup>63</sup> Cu	0.952	1.18	31.71	33.47	33.73	28.07	28.72	24.67	
<sup>66</sup> Zn	8.307	1.29	87.55	97.72	100.4	73.15	72.2	65.69	
<sup>69</sup> Ga	8.975	1.42	702.7	735.9	751.8	580.3	593.7	541.9	
<sup>72</sup> Ge	4.254	2.96	2.944	3.144	3.243	3.293	3.431	3.236	
<sup>75</sup> As	55.53	1.48	8.05	12.87	15.04	8.73	10.73	10.97	
<sup>82</sup> Se	47.44	4.23	1.929	1.908	1.722	1.715	1.677	1.429	
<sup>88</sup> Sr	22.23	2.21	589.4	577	524.7	1226	1206	1033	
<sup>89</sup> Y	2.991	1.28	20.01	19.19	18.14	20.18	19.81	20.21	
<sup>90</sup> Zr	5.586	2.2	90.7	99.06	87.36	74.82	76.63	71.49	
<sup>93</sup> Nb	2.807	2.44	9.101	9.595	9.253	7.989	8.362	7.636	
<sup>95</sup> Mo	9.445	4.79	1.056	1.606	2.092	0.7308	0.8129	0.7294	
<sup>105</sup> Pd	9.524	2.56	0.2302	0.2358	0.2303	0.2618	0.2743	0.2353	
<sup>107</sup> Ag	4.91	4.48	0.1926	0.1333	0.1195	0.1397	0.1388	0.1178	
<sup>111</sup> Cd	94.36	2.36	0.2254	0.1746	0.1627	0.1785	0.1507	0.1157	
<sup>115</sup> In	1.927	5.03	0.0602	0.0616	0.0639	0.0602	0.0622	0.0589	
<sup>118</sup> Sn	2.294	3.37	2.239	2.352	2.413	2.483	2.719	2.576	
<sup>137</sup> Ba	51.56	1.83	519.9	549.8	551	510	499.2	434.7	
<sup>139</sup> La	0.87	1.43	23.96	24.54	23.25	25.63	25.72	27.21	
<sup>140</sup> Ce	1.308	0.99	54.24	55.85	52.62	57.64	58.58	62.47	
<sup>141</sup> Pr	2.784	1.4	5.951	6.098	5.794	6.347	6.386	6.723	
<sup>146</sup> Nd	11.25	2.08	23.44	24.06	22.81	24.89	25.07	26.31	
<sup>147</sup> Sm	48.48	1.27	4.965	5.015	4.779	5.217	5.224	5.441	
<sup>153</sup> Eu	9.628	1.45	1.003	1.01	0.9738	1.049	1.048	1.109	
<sup>157</sup> Gd	17.6	1.75	4.46	4.498	4.26	4.658	4.615	4.811	
<sup>159</sup> Tb	2.977	2.38	0.6933	0.6848	0.6542	0.7142	0.7041	0.7312	
<sup>163</sup> Dy	20.04	2.35	3.861	3.784	3.579	3.929	3.862	4.006	
<sup>165</sup> Ho	1.598	0.96	0.7362	0.7178	0.6776	0.7443	0.7327	0.748	
<sup>166</sup> Er	14.11	1.17	2.044	1.981	1.894	2.058	2.038	2.064	
<sup>169</sup> Tm	6.283	0.55	0.2858	0.2729	0.2603	0.2856	0.279	0.2832	
<sup>172</sup> Yb	14.9	2.49	1.741	1.667	1.588	1.766	1.734	1.735	
<sup>175</sup> Lu	3.61	0.68	0.2447	0.2311	0.2176	0.2443	0.2393	0.2413	
<sup>181</sup> Ta	4.126	2.45	0.6382	0.6563	0.6543	0.5515	0.5849	0.5042	
<sup>182</sup> W	3.41	2.22	1.845	1.938	2.1	1.603	1.669	1.618	
<sup>185</sup> Re	2.14	2.00	0.0015	0.0014	0.0017	0.0012	0.0009	0.0011	
<sup>193</sup> Ir	6.523	4.39	0.0008	0.0006	0.0008	0.0013	0.0009	0.0013	
<sup>195</sup> Pt	29.65	1.55	0.0043	0.0041	0.0036	0.0042	0.0037	0.0055	
<sup>197</sup> Au	12.81	3.28	0.0025	0.0023	0.0017	0.0023	0.0021	0.0022	
<sup>205</sup> Tl	1.581	1.82	0.4516	0.4612	0.4664	0.4499	0.4456	0.4327	

(续表 3)

Element	Detection limit $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD $s_r$ / %	X in jiang					
			317- 1#	317- 2#	317- 3#	215- 1#	215- 2#	215- 3#
$^{208}\text{Pb}$	1.327	2.32	17.05	16.89	17.11	16.74	16.32	15.77
$^{232}\text{Th}$	2.955	0.93	7.221	7.517	7.413	7.701	7.785	8.269
$^{238}\text{U}$	5.183	2.29	2.849	3.511	3.466	2.36	2.308	2.174

\* 317 represents Sanlian 1# (317代表三连 17号地); 215 represents Sanlian 15# (215代表二连 15号地); 1# represents the soil sample at 20-40 cm depth (1#代表土层 20-40 cm); 2# represents the soil sample at 40-60 cm depth (2#代表土层 40-60 cm); 3# represents the soil sample at 60-80 cm depth (3#代表土层 60-80 cm)

## 2.4 样品检测

按照优化的实验条件, 将电热板方法消解的样品用于 Be 等 29 种元素分析; 密闭消解罐方法消解的样品用于 Sc 等 20 种元素分析。并对新疆地区土壤样品进行测定, 结果如表 3。

三连 17 号地 20~40、40~60 cm 土壤中的稀土元素 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 含量高于 60~80 cm 土壤中的元素含量, 这可能是由于外施富含稀土元素的肥料所致; 而 60~80 cm 土壤中微量元素 Be、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Mo、In、Sn、Ba、W、Re、Tl、Pb 的含量最高。二连 15 号地 60~80 cm 层土壤中稀土元素 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er 的含量最高, 高于 20~40、40~60 cm 土壤中的元素含量。而 20~40、40~60 cm 层土壤中的微量元素 Be、Li、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Tl、Pb、U、Mn、Irk、Au 的含量大于 60~80 cm 土壤中的元素含量。

由以上结果得出, 各土层之间稀土元素与大多数微量元素的含量成反比, 稀土元素含量高的土层微量元素含量相对低, 而稀土元素含量低的土层微量元素含量相对高。

对比三连 17 号地和二连 15 号地土壤含量发现, 二连 15 号地 20~40、40~60、60~80 cm 层土壤中(除 Tm 20~40 cm、Lu 20~40 cm 外)的稀土元素 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 含量高于三连 17 号地; 而三连 17 号地 20~40、40~60、60~80 cm 层土壤中(除 As 20~40、Ag 40~60、In 40~60 cm 外)微量元素 Be、Li、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Ba、Ta、W、Re、Tl、Pb、U 的含量大于二连 15 号地。

由以上结果得出, 2 个不同地块之间稀土元素与大多数微量元素的含量成反比, 稀土元素含量高的地块微量元素含量相对低, 而稀土元素含量低的地块微量元素含量相对高。

通过对比三连 17 号地和二连 15 号地的土壤含量还发现, 微量元素 Sr 的含量差异最大, 二连 15 号地的土壤中 Sr 的含量是三连 17 号地的 2 倍左右。另外, 除微量元素 Ga、Mo 的含量差异较大外, 其他元素并无较大差异。

## 3 结论

实验表明, 可将上述 49 种元素分 2 种方法进行前处理。使用电热板消解-ICP-MS 法进行 Be 等 29 种元素的分析, 结果准确可靠; 使用密闭消解罐消解-ICP-MS 法进行 Sc 等 20 种元素的分析, 结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 毛振才. 土壤中多种微量元素的分析方法应用研究与环境及地球化学土壤标样定值的评述[J]. 分析测试技术及仪器, 2002, 8(3): 139-146
- [2] 姚胜蕊, 薛炳焯. 果园地面管理研究进展[J]. 山东农业大学学报, 1999, 30(2): 186-192
- [3] 范英华, 丁刚, 姜治国. 葡萄园的土壤管理[J]. 北方园艺, 2003, 2: 34-35
- [4] 范英华, 江志国. 葡萄园土壤管理的研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2002, 5: 33-34
- [5] 李玉鼎, 张军翔. 宁夏贺兰山东麓酿酒葡萄基地土壤营养诊断与叶分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2004, 3: 17-21
- [6] 戴特 A R, 格雷 A L. 电感耦合等离子质谱分析的应用[M]. 李金英, 姚继军, 译. 北京: 原子能出版社, 1998: 10
- [7] 格雷 A L. 电感耦合等离子质谱手册[M]. 尹明, 李冰, 译. 北京: 原子能出版社, 1997: 11
- [8] 王小如. 电感耦合等离子质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-3, 8, 263

- [ 9 ] 姚剑敏, 弓振斌, 李云春, 等. 海洋生物体中稀土元素的微波消解电感耦合等离子体质谱测定研究 [ J ]. 分析测试学报, 2007, 26( 4 ): 473- 477.
- [ 10 ] 杨勇杰, 王跃思, 徐宏辉, 等. 泰山顶大气气溶胶中金属元素的特征分析 [ J ]. 分析测试学报, 2008, 27( 4 ): 390- 395
- [ 11 ] 黄旭, 徐子刚, 朱敏, 等. 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用法测定西湖水中的痕量 Sb( V ) 和 Sb( III ) [ J ]. 分析测试学报, 2007, 26( 3 ): 420- 422
- [ 12 ] 郭玉刚. 葡萄对土壤的要求 [ J ]. 新农业, 2007, 1: 41- 42
- [ 13 ] 张磊, 张晓煜, 亢艳莉, 等. 土壤肥力对酿酒葡萄品质的影响 [ J ]. 江西农业大学学报, 2008, 30: 226- 228
- [ 14 ] 张玉星. 果树栽培学各论(北方本) [ M ]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 96
- [ 15 ] 吕英华, 秦双月. 测土与施肥 [ M ]. 北京: 中国农业出版社, 2002: 27- 32
- [ 16 ] 刘昌岭, 任宏波, 李伟英, 等. 山东大泽山葡萄产地土壤及植株中营养元素丰缺状况评价 [ J ]. 中外葡萄与葡萄酒, 2004, 12: 10- 14

(上接第 318 页)

- [ 5 ] 杨梅, 马永安, 林忠胜, 等. 环境水体中三嗪和酰胺类除草剂的固相萃取 / 气相色谱 - 质谱测定 [ J ]. 分析测试学报, 2008, 27( 1 ): 38- 41
- [ 6 ] 张广举, 李光浩, 海华. 西红柿中三嗪类农药的残留检测 [ J ]. 环境化学, 2007, 26( 6 ): 862- 863
- [ 7 ] 张新忠, 马晓东, 张伟国, 等. 气相色谱化学电离二级质谱法测定土壤中 16 种三嗪类除草剂的残留 [ J ]. 分析化学, 2008, 36( 6 ): 781- 787.
- [ 8 ] AGUILAR C, BORRULL F, MARCE RM. Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection [ J ]. J Chromatogr A, 1997, 771: 221- 231
- [ 9 ] BAILEY R, LAWRENCE G L E. Gas-liquid chromatography of triazine herbicides as hepta-fluorobutyl derivatives and some applications to analysis in foods [ J ]. J Chromatogr A, 1978, 161( 1 ): 251- 257
- [ 10 ] 李竺, 陈玲, 鄱洪文, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物 [ J ]. 色谱, 2006, 24( 3 ): 267- 270
- [ 11 ] BICHON E, DUPUIS M, LE BIZEC B et al. LC-ESI-MS/MS determination of phenylurea and triazine herbicides and their dealkylated degradation products in oysters [ J ]. J Chromatogr B, 2006, 838: 96- 106