

退役晶硅光伏电池中重金属分析测定方法评价研究

刘青华, 解姣姣*, 赵相蝶, 赵常贤, 苑春刚, 张玉静

(河北省新能源环境安全与资源化重点实验室, 华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定 071003)

摘要: 该研究采用微波消解法结合电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS) 检测, 对比考察了3种混酸消解体系 ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3\text{-HBF}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$) 对退役晶硅光伏电池中12种重金属元素的分析效果。从共存离子干扰、加标回收、线性范围与检出限、标准物质准确度验证以及实际样品测定等方面对3种分析方法进行了综合评价。结果表明, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 体系效果最优, 各加标水平下的加标回收率为80.2%~98.0%, 各元素的线性范围与检出限良好, 方法检出限为0.10~3.73 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。采用碳硅质岩石成分分析标准物质 (GBW07729) 进行方法准确度和可靠性验证, 各元素回收率为82.6%~117%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于5%。对3种实际退役晶硅电池样品的测定结果显示, 各元素的RSD均低于5%。综上所述, 该方法快速稳定、准确可靠, 能够满足分析要求, 为退役晶硅电池中12种重金属元素的定量分析与评估提供了有效的方法支撑。

关键词: 退役晶硅光伏电池; 重金属; 混酸消解; 分析测定

中图分类号: O657.; 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-08

Analytical Method for Determining Heavy Metal Content in Decommissioned Crystalline Silicon Photovoltaic Cells

LIU Qing-hua, XIE Jiao-jiao*, ZHAO Xiang-die, ZHAO Chang-xian, YUAN Chun-gang, ZHANG Yu-jing

(Hebei Key Laboratory of New Energy Environmental Safety and Resource Utilization, Department of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Reliable analytical methods for determining the total heavy metal content in retired crystalline silicon photovoltaic (PV) cells are not well established. To address this requirement, this study employed microwave digestion with inductively coupled plasma optical emission spectrometry and hydride generation atomic fluorescence spectrometry. Three mixed acid digestion systems ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$, $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$, and $\text{HNO}_3\text{-HBF}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$) were compared for analyzing 12 heavy metal elements in decommissioned PV cells. The coexisting ion interference, spike recovery, linear range, and detection limits were evaluated, the accuracy was verified using a certified reference material, and actual sample PV cells were analyzed. The most favorable results were obtained for the $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ system, with spike recoveries within the range of 80.2%~98.0%, good linear ranges, and detection limits of 0.10~3.73 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The accuracy and reliability were validated using a carbonaceous-siliceous shale rock composition analysis standard material (GBW07729), yielding recoveries of 82.6%~117%, and relative standard deviations (RSDs) of <5%. For the three actual decommissioned crystalline PV cell samples, the RSDs were <5% for all elements. The proposed method is rapid, stable, accurate, and reliable; meets the analytical requirements; and provides effective support for quantitatively analyzing and assessing the 12 heavy metal elements in decommissioned PV cells.

Key words: retired photovoltaic cells; heavy metals; mixed acid digestion; analytical determination

太阳能光伏 (PV) 发电作为日益增长的重要清洁能源, 凭借资源丰富、环境友好的优势正在全球

收稿日期: 2026-03-03; 修回日期: 2026-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (22476048); 中央高校基本科研业务费 (2026MS195)

* 通讯作者: 解姣姣, 博士, 讲师, 研究方向: 环境污染有毒组分识别与鉴定、新型污染物毒性数据库构建及环境健康效应, E-mail: jxie@ncepu.edu.cn

快速普及,装机容量持续攀升,随之而来的光伏废弃物管理问题也日益突出。光伏组件含有铝、铜、硅、银、铅、锡等多种金属^[1-4],退役组件若处置不当,有毒元素将随环境迁移并在各环境介质和生物体中富集,对生态系统和人群健康构成风险^[5]。因此,准确测定退役光伏组件中重金属含量,对于开展环境风险评估与多介质污染防控具有重要意义。样品前处理是元素分析的关键环节,目前常用的消解方法主要包括干法灰化法、湿法消解法和微波消解法。干法灰化通常在500℃以上进行,保持时间较长,易造成铅、镉等低温元素损失,导致回收率偏低;常规湿法消解需要大量强酸等试剂,且易造成元素损失,损失分析精度,职业健康风险高。微波消解在密闭体系中进行,可有效降低待测元素的损失与污染^[6-10],试剂用量少、消解效率高。然而,消解体系的选择直接影响分析的准确性^[11]。常见的混合酸体系主要采用硝酸、氢氟酸、盐酸、高氯酸和硫酸等^[12]。双氧水-硝酸-氢氟酸、盐酸-高氯酸-硝酸-氢氟酸等消解体系^[13-16]已经被广泛用于硅基和矿物样品的消解。退役晶硅光伏电池片虽属于含硅基质,但其表面覆有银电极、铝背场等金属层及金属焊接材料,并残留有胶膜和封装材料等引入的有机物质,这些组分的存在可能会对混合酸体系中目标元素的释放量和稳定性造成影响。因此,亟需筛选并建立一套适用于退役晶硅电池中重金属的消解体系。基于此,本研究选用3种较为成熟的混酸消解体系: $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3\text{-HBF}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 进行对比分析,旨在筛选并建立适用于退役晶硅电池中As、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sn、Zn、Cu、Sb、Ga、Cd 12种元素的微波消解方法体系,在保障消解效果的同时尽量减少剧毒强腐蚀试剂用量,采用加标法和有证参考物质对该方法进行验证,优选出适用于退役晶硅电池中重金属分析的消解方法,为退役光伏固废的环境风险筛查及固废管理提供方法学技术支持。硼属于硅片中的痕量掺杂元素,环境毒性低,非固废管控指标,且其准确定量需特殊的前处理手段,不在本文方法适用范围内。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

密闭式智能微波消解仪(MWD-800,广州沪瑞明仪器有限公司);石墨消解仪(APL GD20,成都奥普乐仪器有限公司);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110, 安捷伦科技有限公司);氢化物发生原子荧光光谱仪(HG-AFS-933, 北京吉天仪器有限公司);粉碎机(YXA-1000, 博诺格);电子天平(精度0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器有限公司)。

硝酸(HNO_3 , 优级纯, 含量 $\geq 65.0\%$)、盐酸(HCl , 优级纯, 含量 $\geq 36\%$)、硫酸(H_2SO_4 , 分析纯, 含量 $\geq 95\%$)、过氧化氢(H_2O_2 , 优级纯, 含量 $\geq 30.0\%$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 分析纯, 含量 $\geq 99\%$)购自天津市大茂化学试剂厂;抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 分析纯, 含量 $\geq 99.7\%$)、氢氟酸(HF , 优级纯, 含量 $\geq 40.0\%$) (天津市科密欧化学试剂有限公司);高氯酸(HClO_4 , 分析纯, 含量 $\geq 70.0\%$, 天津政成化学制品有限公司);氟硼酸(HBF_4 , 分析纯, 含量 $\geq 50.0\%$, 阿拉丁生化科技股份有限公司);多元素标准溶液(Al、As、Cd、Cr、Cu、Ga、In、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Te、Zn, $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 国家标准物质研究中心);碳硅质页岩成分分析标准参考物质(GBW07729, 国家标准物质, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);石英砂(中国ISO标准砂 GSB08-1337, 国家标准物质, 厦门艾思欧标准砂有限公司);实验用水均为超纯水($>18.0\ \Omega\text{M}\cdot\text{cm}$)。

1.2 仪器条件

ICP-OES工作条件:蠕动泵转速 $12\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;雾化气流速 $0.7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;等离子体流速 $12\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;辅助气流速 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;多色器温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$;Peltier温度 $-40\text{ }^\circ\text{C}$;RF功率 1.2 kW ;载气及辅助气体为高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$);观测方式为轴向观测。

HG-AFS工作条件:载气流速为 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;屏蔽气流量速 $800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;载气及辅助气体为高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$)。

1.3 样品预处理

由于硅片是光伏电池的核心部分,而石英砂是硅片的稳定组分,因此加标实验选用中国ISO标准砂作为样品基质。取中国ISO标准砂,用超纯水清洗3次,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥24 h后粉碎5 min,依次过1 mm和180~200目($75\sim 90\ \mu\text{m}$)标准筛,收集筛下物置于干燥器中备用。退役晶硅光伏电池组件分

别采集自三家光伏电池制造企业。样品经拆解后，去除铝边框、接线盒、背板及部分乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）胶膜，获得电池片样品。将所得电池片样品经粉碎机破碎后筛分，使其粒径控制在180~200目，作为后续实际样品分析使用。粉碎机采用食品级304不锈钢材质，具有成分稳定、耐腐蚀及良好耐磨性等特点。在常规粉碎条件下不易产生显著磨耗，可有效避免目标元素在粉碎过程中受到污染。加标实验中，通过设置空白对照监测并排除粉碎过程可能引入的污染。为评估实际样品粉碎过程中的元素玷污风险，进一步实施了质量控制实验：将粉碎前后的标准砂样品分别经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 消解体系处理后，测定消解液中各元素的总量。结果表明，两组样品中各元素的差异值分别为：As 0.02 mg/kg、Cd 0.00 mg/kg、Cu 0.00 mg/kg、Ga 0.11 mg/kg、Mn 0.68 mg/kg、Mo 0.03 mg/kg、Ni 0.08 mg/kg、Pb 0.50 mg/kg、Sb 0.08 mg/kg、Se 0.14 mg/kg、Sn 0.57 mg/kg、Zn 0.01 mg/kg，均远低于退役晶硅电池样品中相应元素的含量，表明粉碎过程对实际样品无明显的玷污风险。多元素标准储备液用2%（体积分数）硝酸逐级稀释，配制质量浓度为0.5、1、5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准工作液，用于加标实验。

2 结果与讨论

2.1 共存离子干扰评价

为考察实际样品中常见高含量共存金属离子（如Pb、Cu、Ni等）对HG-AFS法测定As和Se的液相干扰，本研究分别配制了As、Se单元素标准溶液和含16种共存金属离子的多元素混合标准溶液，并在1、20、100和500 $\mu\text{g/L}$ 4个浓度梯度下进行测定。考虑到该方法后续可能应用于不同类型的实际样品，而不同样品基质中共存金属元素的种类、含量及其与As、Se的浓度比可能存在较大差异，因此本研究未仅依据某一特定样品中共存金属与As、Se的固定比例开展干扰实验，而是设置了由低到高的浓度梯度，以尽可能覆盖实际样品中可能出现的不同基质条件，从而更全面地评价常见共存金属离子在不同浓度水平下对As和Se测定的影响。结果如表1所示，As在单标溶液与混合标准溶液中的相对偏差为0.03%~0.43%，Se为0.37%~3.0%，均小于5%，表明在所考察的浓度范围内，共存金属对As和Se的测定无显著干扰。

表1 单元素标准溶液与多元素混合标准溶液中As和Se的测定结果比较

Table 1 Comparison of the measured concentrations of As and Se in single-element and multi-element mixed standard solutions

Element	Theoretical concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Single-standard measured concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mixed-standard measured concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Relative deviation/%
As	1	1.04	1.04	0.20
	20	20.65	20.74	0.43
	100	100.99	101.32	0.33
	500	500.99	501.16	0.03
Se	1	1.03	1.06	2.47
	20	20.36	19.74	3.04
	100	99.03	98.60	0.43
	500	498.12	496.27	0.37

2.2 加标回收实验评价

选取3种不同的消解体系（表2），其中， $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 标准体系（M-1）适用于含硅及富含有机质的基质，是固废样品重金属检测中经典的基准消解方案，可满足晶硅电池片这类含硅基质的基础消解需求，有效溶解单质硅并溶出金属杂质。 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消解体系（M-2）属于改良型Kjeldahl方法^[17]，借助高氯酸的强化氧化能力，可以高效溶出金属杂质，针对纯晶硅电池片这类难消解基质具有更彻底的消解效果^[18]。 $\text{HNO}_3\text{-HBF}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系（M-3）则以氟硼酸替代传统氢氟酸，旨在规避氢氟酸腐蚀性强、操作危险性高的问题，在保证单质硅及金属层消解能力的同时提升实验操作安全性，契合绿色分析化学的研究理念^[19]。加标回收实验步骤如下：（1）用2%（体积分数，下同）硝酸或5%（体积分数，下同）盐酸溶液稀释多元素标准溶液，配制成质量浓度分别为0.5、1、5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的多元素标准溶液；（2）取0.05 g 180~200目的标准砂，分别加入上述不同浓度的多元素标准溶液1 mL，得到加标量分别为10、20、100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的加标样品，空白样品中加入1 mL 2%硝酸溶液，所有

样品均设置 3 个平行样；(3) 参照表 2 所列的 3 种消解体系，分别加入相应酸组合，并按照设定程序进行消解；(4) 消解完成后，将消解罐置于石墨消解仪上赶酸至溶液近干，用 2% 硝酸或 5% 盐酸清洗消解罐内壁 3 次，合并清洗液，经 0.45 μm 滤膜过滤后定容至 50 mL；(5) 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定消解液中的 Cd、Mn、Mo、Ga、Sb、Cu、Ni、Pb、Sn、Zn 元素；另取待测溶液，加入 5% 硫脲-5% 抗坏血酸还原剂后，采用氢化物发生-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 测定消解液中的 As、Se 元素。

表 2 3 种不同消解体系消解过程

Table 2 Main digestion processes of the three digestion systems

Resolution method number	Digestion system	Amount of acid added for digestion	Digestion process
M-1	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$	5 mL 68% 浓硝酸、1.5 mL 40% 氢氟酸和 1 mL 30% 过氧化氢	采用一般模式分阶段消解：(1) 1 min 加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 2 min；(2) 4 min 内升温至 140 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 2 min；(3) 10 min 内升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 30 min。随后将内罐置于石墨消解仪，160 $^{\circ}\text{C}$ 加热至溶液近干
M-2	$\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$	3.0 mL 68% 浓硝酸、1.5 mL 40% 氢氟酸、3.0 mL 硫酸和 0.75 mL 高氯酸	采用一般模式分阶段消解：(1) 25 min 加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 10 min；(2) 3 min 内升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 10 min；(3) 3 min 内升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 40 min。冷却至室温后开盖，向内罐加 1.5 mL 高氯酸，置于石墨消解仪上 200 $^{\circ}\text{C}$ 加热至溶液近干
M-3	$\text{HNO}_3\text{-HBF}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$	1.5 mL 四氟硼酸、2.5 mL 浓硝酸和 0.75 mL 30% 过氧化氢和 0.5 mL 水	采用一般模式分阶段消解：(1) 5 min 升温至 125 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 1 min；(2) 10 min 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 45 min。冷却至室温后开盖，将内罐置于石墨消解仪，160 $^{\circ}\text{C}$ 加热至溶液近干

实验结果如表 3 所示，不同酸体系消解的样品回收率存在一定差异。在 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 加标水平下，M-1、M-2、M-3 体系的元素回收率范围分别为 80.2%~98.0%、82.0%~95.0%、62.7%~90.0%；在 20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 加标水平下，其 M-1、M-2、M-3 体系元素回收率范围分别为 81.0%~96.5%、82.0%~97.5%、48.5%~85.7%；在 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 加标水平下，M-1、M-2、M-3 体系回收率范围分别为 81.4%~97.8%、82.4%~96.7%、59.0%~89.5%。综上所述，M-1、M-2 体系的样品加标回收率基本处于合理范围，满足痕量元素分析的质量控制要求。M-3 体系样品部分元素回收率偏低，效果欠佳，可能是因为缺少氢氟酸，不能很好破坏硅氧骨架结构所致^[20]。

2.3 线性范围、检出限及准确度评价

为评价 3 种消解体系对重金属元素测定的适用性，配制系列混合标准溶液并建立 As、Mo、Cd、Mn、Ni、Se、Sb、Ga、Pb、Sn、Zn、Cu 12 种元素的标准曲线。其中，As、Mo、Cd、Mn、Ni、Se、Sb、Ga 的质量浓度范围为 1~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，Pb、Sn、Zn、Cu 的质量浓度范围为 50~10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。方法检出限按 11 次试剂空白测定值标准偏差的 3 倍计算，线性范围及检出限结果见表 4。

由于目前尚缺乏商品化的光伏固废标准参考物质，本研究选用与晶硅光伏电池同属硅基基质、且含有多种相同无机矿物组分的碳硅质页岩成分分析标准物质 (GBW07729) 进行方法准确度验证。按照表 2 所列 3 种消解体系分别处理样品，并进行 7 组平行实验，测定上述 12 种元素的回收率。结果见图 1 和表 5。M-1、M-2 和 M-3 体系的平均回收率范围分别为 82.6%~117%、55.0%~198% 和 34.1%~97.9%，各元素测定结果的相对标准偏差 (RSD) 均低于 5%。

3 种体系中，M-1 消解液澄清透明，目标元素回收率较高且稳定性良好，表明 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 体系能够有效破坏硅基质并实现目标元素的充分溶出。相比之下，M-2 体系中 Cd、Se、Zn 等元素回收率偏低，可能与 H_2SO_4 消解过程中形成沉淀或吸附作用有关；同时，高氯酸残留及其引入的 Cl^- 可能对 ICP-OES 测定产生基体干扰，导致 Ga 等元素回收率异常偏高^[21-23]。M-3 体系虽可通过氟硼酸破坏含硅基质，但由于氟离子与硼形成配位键，游离氟离子不足，限制了其对硅基质及金属间化合物的破坏能力，导致部分元素溶出不完全^[20, 24]。综合线性范围、检出限、回收率及精密度结果，M-1 体系的测定效果优于 M-2 和 M-3 体系，适用于退役晶硅电池样品中重金属元素的分析测定。

2.4 实际样品测定

准确称取 0.05 g 筛分后的实际样品，置于聚四氟乙烯反应釜内罐中，按表 2 中 M-1 所列的消解程序进行处理，消解后定容至 50 mL。对于浓度较高的待测元素 (Pb、Sn、Cu、Zn)，将样品溶液进一步

稀释 5 倍或 10 倍，再重新测定。所有样品均设置 3 个平行样进行分析。退役晶硅电池中各元素的含量如表 6 所示，其中 Pb 含量最高（3819.63~7505.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ），其次为 Sn、Zn、Cu；As、Cd、Mn、Mo、Ni、Se、Sb、Ga 含量较少，远低于以上 4 种元素。各元素的 RSD 均低于 5%，表明方法的精密度符合分析要求，能够支撑退役晶硅电池中重金属元素的定量分析与评估。

3 结 论

退役晶硅电池中含有多种重金属元素，目前尚缺乏标准化的样品前处理方法。本研究基于微波消解-电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）和氢化物发生原子荧光光谱（HG-AFS）分析，系统比较了 3 种酸消解体系— $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3\text{-HBF}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ —对炭硅质页岩成分标准物质及样品加标回收率的影响。结果表明， $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 体系在空白值低、结果稳定性好、操作简便以及环境友好等方面优于其他两种体系，满足退役晶硅电池中重金属的分析测定需求。

表3 不同加标水平下的加标回收结果 (mean±SD, n = 3)
Table 3 Spike recovery results at varying spiking levels (mean±SD, n = 3)

Item	Digestion system	As	Cd	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Zn	Cu	Sb	Ga
Background concentration (mg·kg ⁻¹)	M-1	1.57±0.47	0.37±0.06	1.77±1.12	0.61±0.20	1.56±0.31	2.40±0.35	1.43±0.35	2.00±0.00	2.00±0.40	ND	1.80±0.46	1.37±0.42
	M-2	1.63±0.45	0.23±0.06	2.40±0.23	1.37±0.32	1.63±0.59	3.60±1.11	1.43±0.32	3.20±1.04	ND	ND	1.60±0.53	1.97±0.35
	M-3	1.83±0.50	ND	1.67±0.58	ND	1.70±0.61	2.23±1.09	1.37±0.06	1.83±0.68	ND	ND	1.60±0.53	1.17±0.50
Spiked level: 10 mg·kg ⁻¹													
Measured concentration (mg·kg ⁻¹)	M-1	11.36±1.46	10.66±0.90	8.90±0.61	11.33±1.11	12.17±1.96	11.07±1.00	11.40±0.70	9.60±0.61	8.02±0.03	10.00±1.00	10.67±2.08	
	M-2	10.63±0.86	10.90±1.00	10.20±0.50	9.90±0.85	12.60±0.53	9.83±0.29	11.40±1.15	9.50±0.26	8.30±0.53	9.93±0.91	10.77±0.61	
	M-3	8.70±0.20	8.00±1.00	9.53±1.86	8.20±1.00	10.70±2.00	8.90±0.79	7.63±0.61	10.67±1.20	7.47±0.85	6.90±0.10	10.27±2.41	7.70±2.07
Recovery (%)	M-1	98.0	87.7	88.9	97.7	97.7	96.3	94.3	96.0	80.2	82.0	93.0	
	M-2	90.0	87.7	85.3	82.7	90.0	84.0	82.0	95.0	83.0	83.3	88.0	
	M-3	68.7	80.0	78.7	90.0	66.7	62.7	88.3	74.7	69.0	86.7	65.3	
Spiked level: 20 mg·kg ⁻¹													
Measured concentration (mg·kg ⁻¹)	M-1	20.03±2.63	17.20±1.15	17.97±2.63	19.00±2.00	20.33±1.26	17.87±1.98	20.15±1.98	19.30±0.61	17.58±1.54	18.00±4.00	19.33±1.53	
	M-2	18.31±0.72	18.33±1.15	19.60±0.82	19.40±1.51	20.00±1.00	17.83±0.38	20.56±0.83	19.50±0.40	17.47±1.58	18.90±1.15	18.37±0.71	
	M-3	11.53±2.48	14.67±1.53	18.40±1.31	14.33±2.08	16.90±2.15	13.03±4.64	17.93±1.06	16.03±2.50	15.67±4.04	14.67±0.58	17.33±4.71	
Recovery (%)	M-1	92.7	83.7	81.0	92.0	93.3	82.2	91.0	96.5	87.9	81.0	89.8	
	M-2	83.4	90.5	86.0	90.2	91.8	82.0	86.8	97.5	87.3	86.7	82.0	
	M-3	48.5	73.3	83.7	71.7	76.5	58.3	80.5	80.2	78.3	65.0	80.8	
Spiked level: 100 mg·kg ⁻¹													
Measured concentration (mg·kg ⁻¹)	M-1	99.43±7.97	81.75±5.43	89.27±3.70	83.00±2.65	90.33±1.53	84.10±1.56	98.40±10.41	82.60±2.78	82.41±3.00	86.33±0.57	92.43±11.16	
	M-2	95.60±14.60	82.60±2.42	95.97±7.16	95.93±14.53	94.00±10.00	91.37±6.10	93.33±11.55	91.33±8.50	86.90±14.09	88.67±5.77	92.00±9.85	
	M-3	79.43±2.14	59.00±5.29	84.93±0.12	67.67±12.50	65.00±7.00	79.37±10.02	91.33±18.97	86.70±5.14	63.00±10.83	80.33±5.51	76.00±10.54	
Recovery (%)	M-1	97.8	81.4	87.5	82.4	88.8	82.8	96.4	82.6	82.4	84.5	91.1	
	M-2	94.0	82.4	93.6	94.6	92.4	89.9	90.1	91.3	86.9	87.1	90.0	
	M-3	77.6	59.0	83.3	67.7	63.3	78.0	89.5	86.7	63.0	78.7	74.8	

ND: not detected

表4 各元素的线性范围和方法检出限
Table 4 Linear ranges and method detection limits of the elements

Instrument	Element	Linear range/ (μg·L ⁻¹)			Method detection limit / (mg·kg ⁻¹)		
		M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3
ICP-OES	Zn	50~10000	100~10000	50~10000	0.48	0.85	0.36
	Cd	1~200	1~200	1~200	0.10	0.14	0.11
	Mn	2~200	5~200	5~200	0.19	0.55	0.56
	Cu	50~10000	50~10000	50~10000	0.62	0.66	0.64
	Ni	5~200	5~200	5~200	0.74	0.48	0.84
	Pb	100~10000	100~10000	100~10000	3.70	5.26	4.53
	Sb	5~200	5~200	5~200	0.74	0.88	0.89
	Ga	2~200	5~200	5~200	0.41	0.81	0.95
	Mo	1~200	5~200	2~200	0.23	0.91	0.60
	Sn	100~10000	200~10000	200~10000	3.73	4.48	4.22
HG-AFS	Se	2~200	5~200	2~200	0.30	0.78	0.51
	As	1~200	1~200	1~200	0.23	0.32	0.30

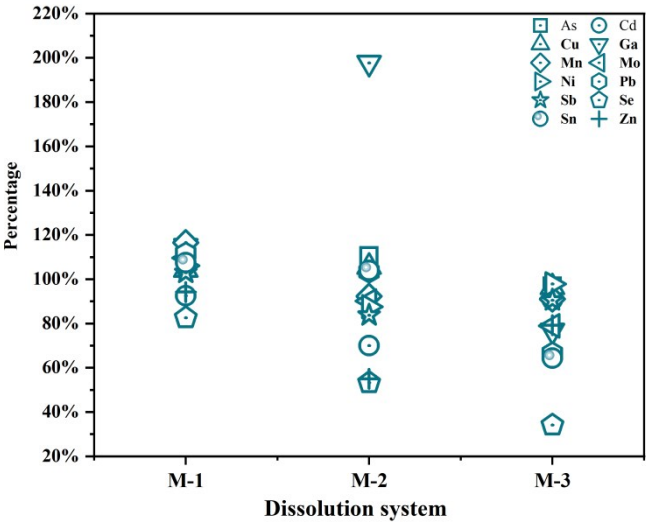


图1 GBW07729标准物质中各元素回收率
Fig. 1 Recoveries of the elements in GBW07729 certified reference material

表5 标准物质中各元素的检测浓度及相对标准偏差 (n=7)
Table 5 Measured element concentrations and relative standard deviations (RSDs) in the certified reference materials (n = 7)

Instrument	Element	Mean concentration/ (mg·kg ⁻¹)			RSD/%		
		M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3
ICP-OES	Zn	43.52	25.53	36.57	4.4	4.6	4.9
	Cd	2.95	2.24	2.90	3.6	4.6	4.1
	Mn	164.26	130.12	128.49	2.7	3.5	4.1
	Cu	42.60	43.20	39.44	4.0	3.7	4.5
	Ni	82.12	67.78	75.78	3.7	4.3	3.1
	Pb	11.38	10.55	6.79	4.2	4.2	4.8
	Sb	2.07	1.68	1.83	4.8	3.4	3.1
	Ga	7.83	13.44	5.22	3.8	3.9	2.7
	Mo	78.02	64.12	56.18	3.7	3.8	4.9
	Sn	1.72	1.68	1.03	4.9	4.6	3.7
HG-AFS	Se	24.55	15.83	10.13	3.4	4.3	1.2
	As	11.18	11.06	9.78	4.3	3.5	2.8

表6 实际样品各元素含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{mean}\pm\text{SD}$, $n=3$)
Table 6 Element contents in the actual samples ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{mean}\pm\text{SD}$, $n=3$)

Element	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Mean $\pm$ SD	RSD (%)	Mean $\pm$ SD	RSD (%)	Mean $\pm$ SD	RSD (%)
As	1.80 $\pm$ 0.09	4.8	2.22 $\pm$ 0.09	4.2	3.92 $\pm$ 0.20	4.8
Mn	12.72 $\pm$ 0.04	0.3	23.62 $\pm$ 0.17	0.7	31.72 $\pm$ 0.20	0.6
Mo	1.12 $\pm$ 0.03	2.4	2.25 $\pm$ 0.02	1.0	2.48 $\pm$ 0.04	1.5
Ni	35.68 $\pm$ 0.65	1.8	36.13 $\pm$ 0.19	0.5	42.61 $\pm$ 0.34	0.8
Pb	3819.63 $\pm$ 14.10	0.4	6068.06 $\pm$ 14.54	0.2	7505.87 $\pm$ 4.81	0.1
Se	13.20 $\pm$ 0.17	1.3	16.68 $\pm$ 0.24	1.4	18.48 $\pm$ 0.43	2.3
Sn	1981.62 $\pm$ 6.91	0.4	2482.93 $\pm$ 11.19	0.5	2875.87 $\pm$ 10.57	0.4
Zn	691.53 $\pm$ 3.55	0.5	735.14 $\pm$ 3.35	0.5	751.40 $\pm$ 4.78	0.6
Cu	155.09 $\pm$ 2.19	1.4	696.92 $\pm$ 4.56	0.7	1321.02 $\pm$ 5.13	0.4
Sb	26.79 $\pm$ 0.11	0.4	36.49 $\pm$ 0.65	1.8	52.41 $\pm$ 0.81	1.5
Ga	5.41 $\pm$ 0.07	1.4	7.43 $\pm$ 0.01	0.2	13.36 $\pm$ 0.32	2.4
Cd	ND	—	ND	—	ND	—

SD: standard deviation; RSD: relative standard deviation; ND: not detected (SD: 标准偏差; RSD: 相对标准偏差; ND: 未检出)

参考文献:

- [1] Gerold E, Antrekowitsch H. *Sustainability*, **2024**, 16 (6): 2542.
- [2] Müller A, Wambach K, Alsema E. *MRS Proc.*, **2005**, 895: 895-G03-07.
- [3] Kim Y, Lee J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 98: 317-322.
- [4] Park J, Kim W, Cho N, Lee H, Park N. *Green Chem.*, **2016**, 18 (6): 1706-1714.
- [5] Pang S, Qian G Y, Wang D, Wang Z. *J. Green Mine* (庞, 钱国余, 王东, 王志. 绿色矿山), **2025**, 3 (02): 94-108.
- [6] Long J H, Tan J, Wu Y J, Zhu Y, Xu X F. *Environ. Monit. China* (龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 朱奕, 许雄飞. 中国环境监测), **2013**, 29 (1): 123-126.
- [7] Xie H L, Tang Y G, Li Y J, Li L B. *J. Cent. South Univ. Technol.*, **2007**, 14 (1): 68-72.
- [8] Amaral C D B, Fialho L L, Camargo F P R, Pirola C, Nóbrega J A. *Talanta*, **2016**, 160: 354-359.
- [9] Lachas H, Richaud R, Herod A A, Dugwell D R, Kandiyoti R, Jarvis K E. *Analyst*, **1999**, 124 (2): 177-184.
- [10] Tian J J, Du H J, Pan Q H, Duan C Q, Chou H Y. *J. Instrum. Anal.* (田娟娟, 杜慧娟, 潘秋红, 段长青, 仇厚援. 分析测试学报), **2009**, 28 (3): 319-325.
- [11] Wang J W, Xu W, Zhou H, Zhang L L. *J. Agric Zhejiang. Sci.* 王京文, 徐文, 周航, 张莉丽. *浙江农业科学*, **2007**, (2): 223-225.
- [12] Zhu Z D, Xiao Y B, Liu W J, Zhen W J. *Environ. Monit. China* (褚卓栋, 肖亚兵, 刘文菊, 郑文杰. 中国环境监测), **2009**, 25 (5): 57-61.
- [13] Yawar W, Naeem K, Akhter P, Rehana I, Saeed M. *J. Saudi Chem. Soc.*, **2010**, 14 (1): 125-129.
- [14] Wang G F, Wang W X, Zhang J W. *Environ. Monit. China* (王国峰, 王万祥, 张军伟. 中国环境监测), **2012**, 28 (6): 66-68.
- [15] Zhou X C, Liu P, Deng Z H, Zeng F P. *Environ. Prot. Sci.* (周小春, 刘澍, 邓宗海, 曾凡萍. 环境保护科学), **2011**, 37 (1): 60-62.
- [16] Alfaro M R, Montero A, Ugarte O M, do Nascimento C W A, de Aguiar Accioly A M, Biondi C M, da Silva Y J A B. *Environ. Monit. Assess.*, **2015**, 187: 4198.
- [17] Alam O, Zheng X J, Du D L, Zhang Y L, Xia Y F, Alam R. *J. Food Compos. Anal.*, **2025**, 148: 108456. [LinkOut]
- [18] Shun K X, Li X J, Yu Z L, Song J J, Liu L, Wang Z Y, Ran Z, Liu Y. *Hydrometallurgy* (孙凯茜, 李晓敬, 于聪灵, 宋娟娟, 刘璐, 王泽宇, 冉卓, 刘玥. 湿法冶金), **2025**, 44 (02): 271-279.
- [19] Li Z H, Wolde-Gabriel G, Marina O. *Minerals*, **2024**, 14 (1): 72.
- [20] Goddard S, Brown R. *Sensors*, **2014**, 14 (11): 21676-21692.
- [21] Guo X S, Yang J, Fu Q, Peng C H, Zhou L J, Lai F Y. *Environ. Monit. China* (郭晓爽, 杨婧, 付强, 彭春华, 周立军, 赖发英. 中国环境监测), **2014**, 30 (4): 129-133.
- [22] Yang L, Li B, Wang C Q, Xiao R, Yang L, Zheng S Q, You L Y. *Ecol. Environ. Sci.* (杨兰, 李冰, 王昌全, 肖瑞, 杨丽, 郑顺强, 游来勇. 生态环境学报), **2015**, 24 (5): 866-872.
- [23] Yang X J, Low G K. *Environ. Chem. Lett.*, **2009**, 7 (4): 381-387.
- [24] Zimmermann T, von der Au M, Reese A, Klein O, Hildebrandt L, Prüfrock D. *Anal. Methods*, **2020**, 12 (30): 3778-3787.

(责任编辑: 盛文彦)