

ICP-AES 测定土壤中的多种金属元素

摘要: 参考《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》环境标准, 采用微波消解法系统消解环境土壤标准物质NIST2710, NIST2711和ESS-4, 使用ICP-AES 双向观测法进行测定, 研究了土壤中高含量和低含量金属元素的多元素同时测定方法。实验结果表明, 土壤中的As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V和Zn等多种元素的测定值与给定的标准值吻合。该方法线性相关系数大于0.99997, 能够同时测定高含量和低含量的金属元素, 具有快速、高效、清洁、污染少等优点, 完全能满足环境分析的要求。

关键词: 环境 土壤 金属 ICP-AES 双向观测 内标校正 元素间校正

可耕种土壤是最宝贵的自然资源之一, 是农业最基本的生产资料。现在地球上的土壤是地球在亿万年的时间内慢慢积累起来的, 但随着工业的发展, 越来越多的土壤受到重金属的污染。因此, 对土壤中重金属含量的监测非常重要。我国也对土壤有相应的标准和规定。在《土壤环境监测技术规范》中规定的测定金属元素及其化合物的标准方法有分光光度法, 火焰原子吸收法, 石墨炉原子吸收法等。但上述方法均只能一次测量一种元素, 当需要土壤中多种元素全部测量的时候, 就会需要花费大量时间, 费时费力。本法应用双向观测附件, 使用电感耦合等离子发射光谱仪一次分析对环境样品土壤中的高含量和低含量的多种元素同时测定, 同时结合ICPE-9820灵敏度高、校正功能多样的优点, 使土壤样品能够快速、准确的测量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用HNO₃、HCl、HF和H₂O₂试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称量0.5g国家环境标准样品土壤NIST2710, NIST2711和ESS-4(标准编号: GSBZ500014-88)置于消解罐中, 加入10mL HNO₃, 5mL H₂O₂, 8mL HF, 放置1h后, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却, 取出。置于电热板上赶酸完全后, 加入20mL HNO₃(1:4)和10mL HCl(1:1)加盖后, 低温加热2h。如果有沉淀过滤后, 用去离子水定容至50mL, 摇匀备用; 并按上述手续操作, 制备试剂空白溶液。

1.4 仪器参数

使用微型炬管、同心雾化器和旋流雾室为进样系统。配制As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V和Zn的标准溶液, 并添加内标。仪器工作条件如表1所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

土壤中通常含有百分级含量的各种共存元素，比如铁、铝等元素。当我们测量这些土壤中的微量元素的时候，通常会很难判断这些共存元素对我们测量干扰的确切程度。

ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪灵敏度高，并且具有多种校正功能，能够对这种土壤样品进行精确分析。

1.5 内标校正

关于土壤溶液的配制，我们通过定性分析和进一步的图谱解析确定样品中几乎不含有的三种元素 Yb、Ge 和 Rh 作为内标元素。其中内标浓度为 2 mg/L Yb, 10 mg/L Ge 和 Rh, 添加到样品和标准曲线溶液中。

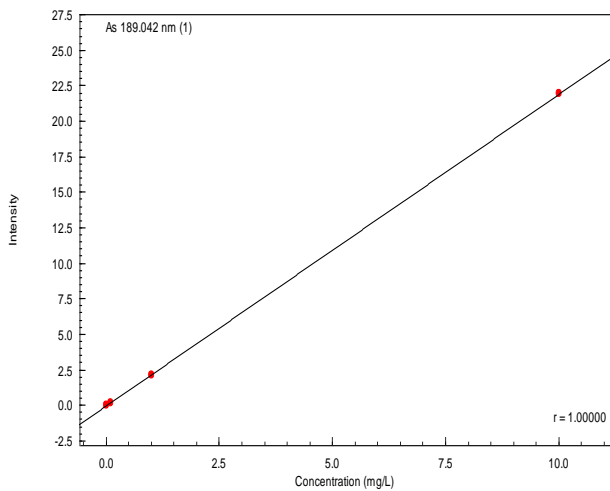
1.6 元素间校正

由于样品中含有大量的砷，而 As 在 228.812 nm 的谱线会干扰 Cd 228.802 nm 的谱线测量。为了消除这种元素间的互相干扰，我们通过元素间校正功能对测量结果进行元素间校正。

2. 结果与讨论

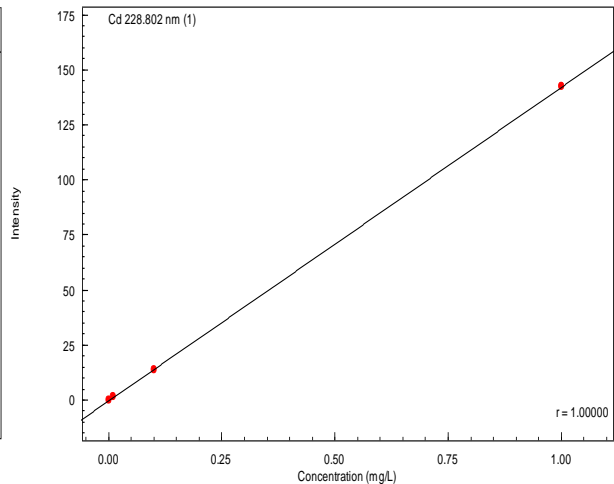
2.1 标准曲线

根据样品浓度需要，使用轴向径向双向观测功能测量各元素的标准曲线如下：



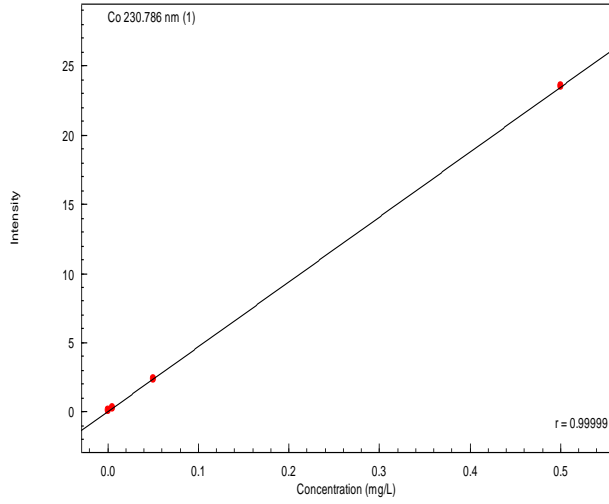
R=1.00000

图 1 砷的标准曲线



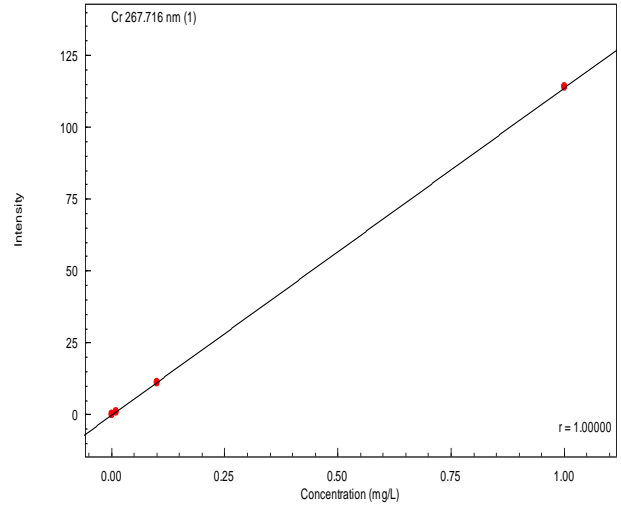
R=1.00000

图 2 镉的标准曲线



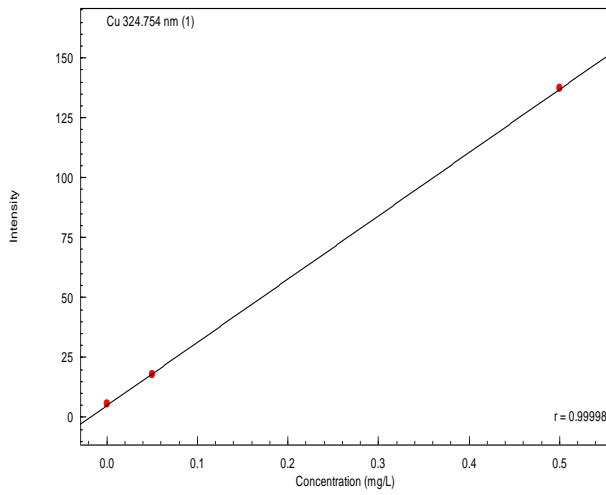
R=0.99999

图 3 钴的标准曲线



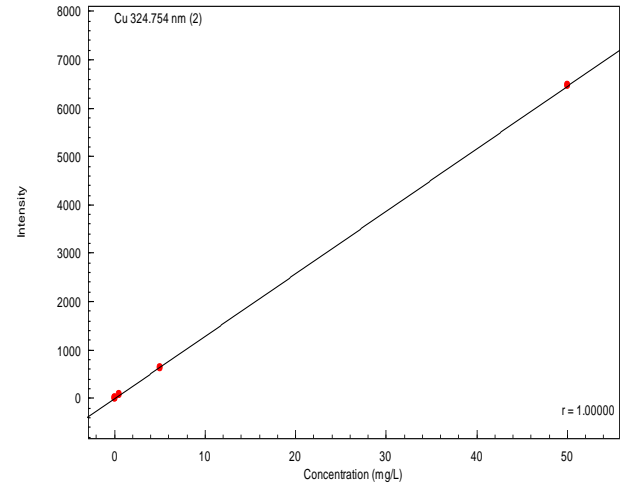
R=1.00000

图 4 铬的标准曲线



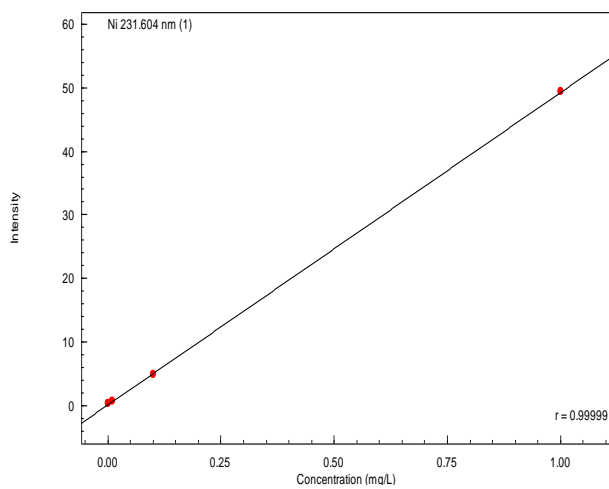
R=0.99998

图 5 铜的标准曲线（纵向）



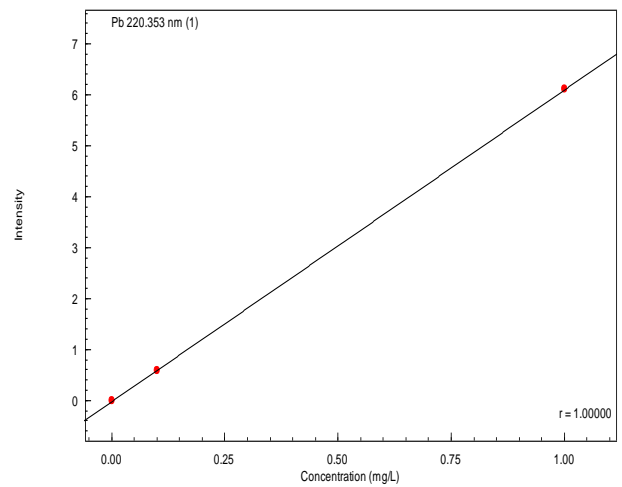
R=1.00000

图 6 铜的标准曲线（轴向）



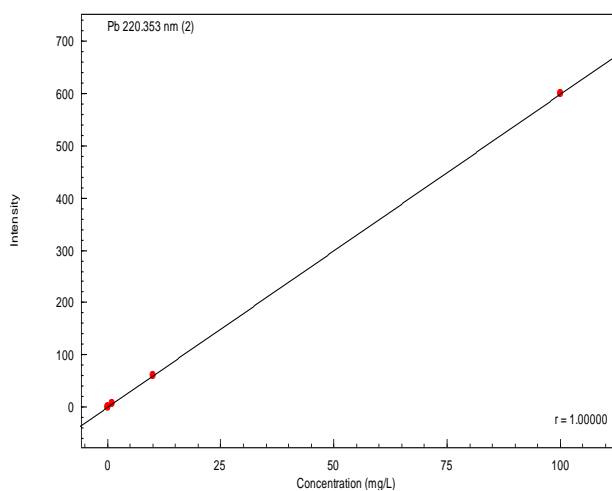
R=0.99999

图 7 镍的标准曲线



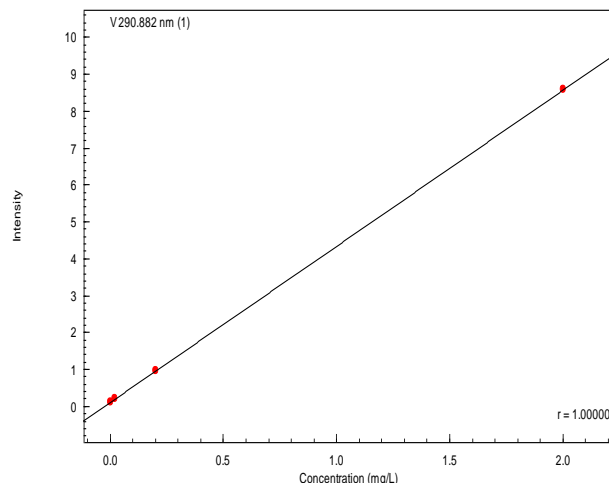
R=1.00000

图 8 铅的标准曲线（纵向）



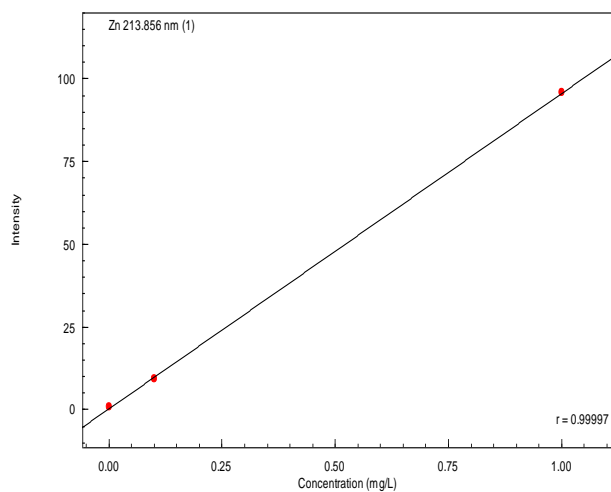
R=1.00000

图 9 铅的标准曲线（轴向）



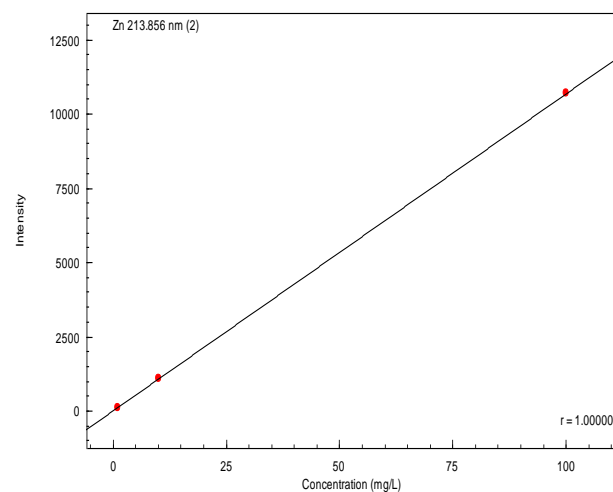
R=1.00000

图 10 钒的标准曲线



R=0.99997

图 11 锌的标准曲线（纵向）



R=1.00000

图 12 锌的标准曲线（轴向）

2.2 光谱轮廓

下图为土壤样品的光谱轮廓

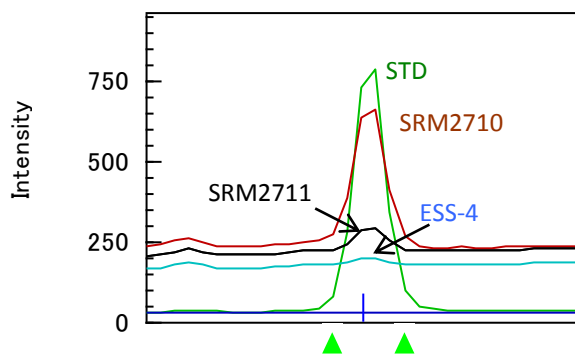


图 13 As 189.042nm 的光谱轮廓

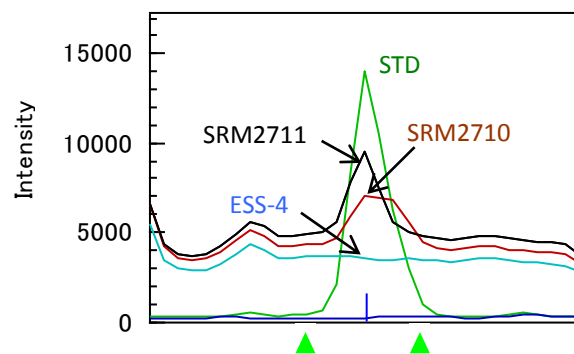


图 14 Cd 228.802nm 的光谱轮廓

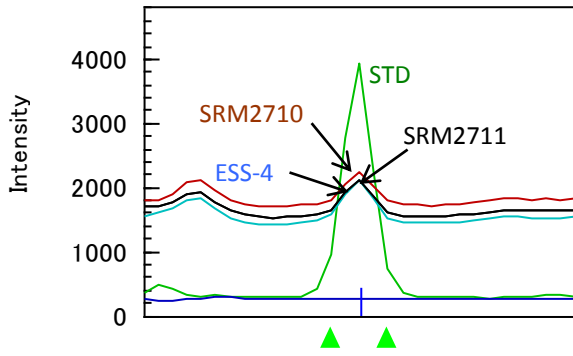


图 15 Co 230.786nm 的光谱轮廓

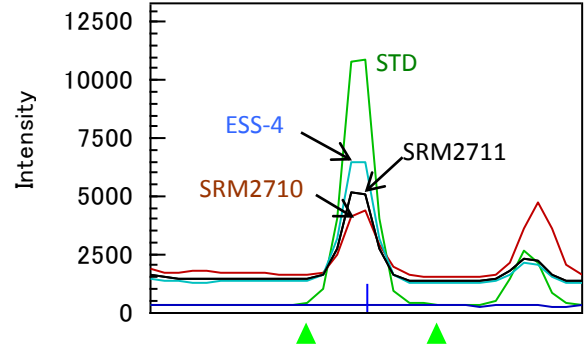


图 16 Cr 267.716nm 的光谱轮廓

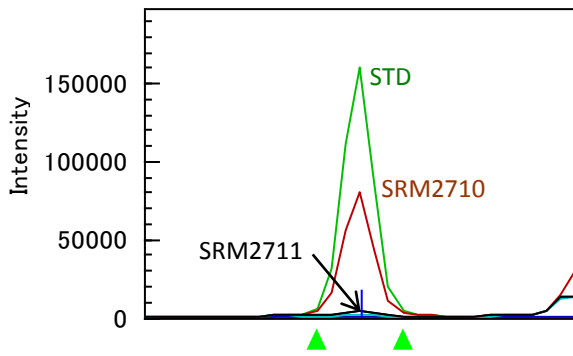


图 17 Cu 324.754nm 的光谱轮廓

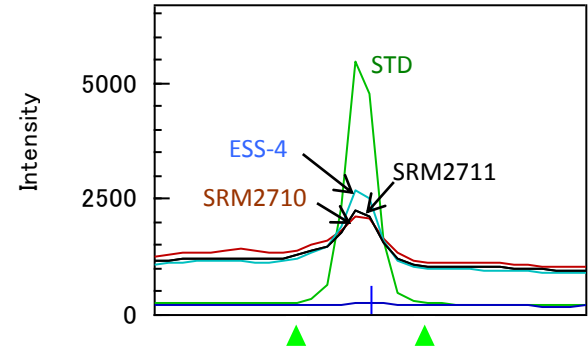


图 18 Ni 231.604nm 的光谱轮廓

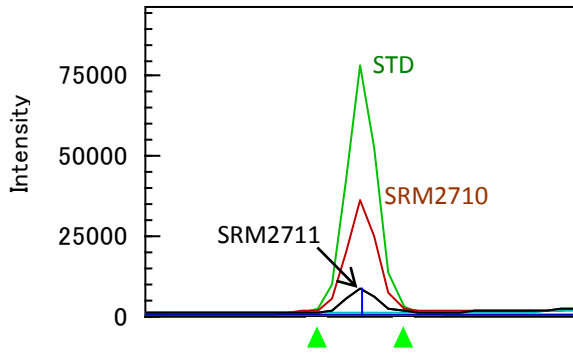


图 19 Pb 220.353nm 的光谱轮廓

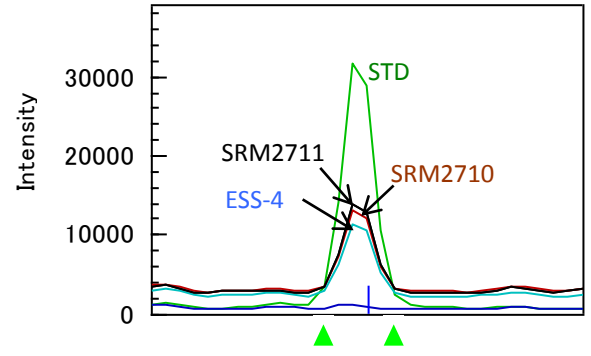


图 20 V 290.882nm 的光谱轮廓

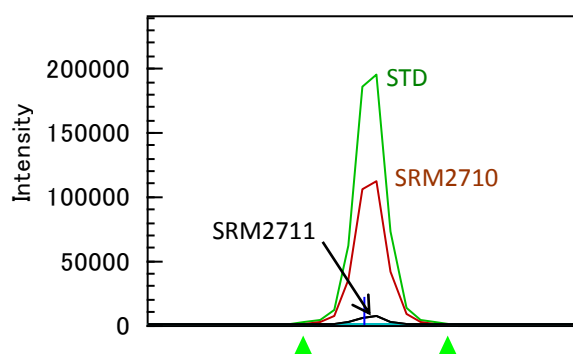


图 21 Zn 213.856nm 的光谱轮廓

2.3 土壤标准样品测定结果及给定值

按实验方法对标准土壤样品进行分析，其结果见表 2。

表 2 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711 土壤标准样品分析结果及给定值

元素	检出限 (mg/kg)	ESS-4		SRM2710		SRM2711	
		测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)
As	1	11	11.4	636	626 ± 38	111	105 ± 8
Cd	0.02	0.1	0.083	21.6	21.8 ± 2	43.5	41.7 ± 2.5
Co	0.07	13.5	13.3 ± 0.5	9.2	10	9.1	10
Cr	0.02	71.1	70.4	32.7 ▲	39	45.1 ▲	47
Cu	0.1	27.0	26.3	2992 *	2950 ± 130	117 *	114 ± 2
Ni	0.1	32.6	32.8 ± 1.7	13.7	14.3 ± 1	19.6	20.6 ± 1
Pb	0.2	21	22.6 ± 1.7	5560 *	5532 ± 80	1194 *	1162 ± 31
V	0.05	90.9	90 ± 2	76.4	76.6 ± 2.3	84.2	81.6 ± 2.9
Zn	0.05	68.5	69.1 ± 3.5	6821 *	6952 ± 91	351 *	350.4 ± 4.8

▲注：土壤中会含有铬盐或者氧化铬，而氧化铬难溶于酸，必须使用碱熔法对难溶物进行处理测量，才能得到全部铬含量。

*注：由于该元素含量很高，使用径向观测进行测量。

检出限：对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

如上表所示，大部分数据使用轴向观测，*部分使用径向观测，测量结果与标准样品给定值基本相符，说明此分析方法适合土壤中多种金属的定量分析。

3. 结论

依据《土壤环境监测技术规范》，参考《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》环境标准，采用微波消解系统消解环境土壤标准物质 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711，使用 ICP-AES 进行测定，研究了土壤中金属元素的测定方法。实验结果表明，土壤中的 As, Cd, Co,

Cr, Cu, Ni, Pb, V 和 Zn 等多种元素的测定值与给定的标准值吻合, 线性相关系数达到 0.99997 以上。一次测量同时使用轴向观测和径向观测两种模式, 轴向灵敏度高测量低含量的元素, 径向分析高含量的元素, 达到高浓度和低浓度元素同时分析的效果, 并通过内标校正和元素间校正解决了百分级共存元素干扰微量元素测量的难题, 具有快速高效、清洁、污染少等优点, 完全能够满足环境分析的要求, 适用于各环保行业的土壤环境监测。