

二乙烯三胺五乙酸提取 ICP-AES 法测定土壤中的有效态元素

摘要: 参考《土壤有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》最新环境验证标准和《ISO 14870-2001》方法标准, 采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)作为提取剂, 提取土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、铬、镍和铅等元素。该提取方法操作简单、快捷, 不同于传统的元素全量消解方法, 无需添加高腐蚀性、高氧化性的强酸。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, $r>0.9999$, 精密度RSD $<0.7\%$, 测定结果与土壤GBW07414a标准值吻合。

关键词: 土壤 二乙烯三胺五乙酸 有效态元素 ICP-AES

重金属进入土壤后, 就很难在生物物质循环和能量交换过程中分解, 更难从土壤中迁出, 不仅会对土壤的生态结构和功能稳定性造成影响, 还会对植物的生长产生不利影响, 甚至会通过各种食物链, 经过逐级生物富集对人体健康产生危害。从生态学意义上来说, 土壤痕量元素的有效态就是生物有效态, 即能够被植物实际吸收的部分。从土壤化学的观点看, 它不仅包括水溶态, 酸溶态、螯合态和吸附态,

还包括能在短期内释放为植物可吸收利用的某些形态。越来越多的研究发现, 某一重金属在土壤中的全量并不能决定它的环境行为和生态效应, 其在土壤中存在的形态和各种形态的数量比例才是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素。本文研究建立二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提剂提取土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅含量的电感耦合等离子体发射光谱法。

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; 实验所用三乙醇胺、二乙烯三胺五乙酸和盐酸为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 DTPA 浸提液的配制

在烧杯中依次加入 14.92 g TEA(三乙醇胺), 1.967 g DTPA(二乙烯三胺五乙酸)和 1.470 g 二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 加入去离子水并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800 mL, 在 pH 计上用(1+1)盐酸水溶液调整 pH 为 7.3 ± 0.2 , 转移至 1000 mL 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。DTPA 浸提液应避光保存。

1.4 样品前处理

准确称取 10.0 g 土壤样品, 置于 100 mL 三角瓶中, 加入 20.0 mL DTPA 浸提液, 将瓶塞盖紧。在 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 室温下, 以 $180 \text{ r/min} \pm 20 \text{ r/min}$ 的振荡频率振荡 2h。将浸提液缓慢倒入离心管中, 3000 r/min 离心 10 min, 上清液经定量滤纸重力过滤后于 48h 内进行测定分析。

1.5 方法原理

使用 pH=7.3±0.2 的二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺(DTPA-CaCl₂-TEA)缓冲溶液作为浸提剂，螯合浸提出土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅。其中 DTPA 为螯合剂；氯化钙能防止石灰性土壤中游离碳酸钙的溶解，避免因碳酸钙所包蔽的锌、铁等元素释放而产生的影响；三乙醇胺作为缓冲剂，能使溶液 pH 保持 7.3 左右，对碳酸钙溶解也有抑制作用。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定浸提液中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅的含量。

1.6 仪器参数

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	炬管类型	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

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线

使用 DTPA 浸提液配制 Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Cd	226.502	0	0.05	0.10	0.50	1.00	--	--
Co	228.616	0	0.05	0.10	0.50	1.00	--	--
Cu	324.754	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	
Fe*	259.940	0	--	--	5.00	10.0	20.0	40.0
Mn*	259.373	0	--	--	5.00	10.00	20.0	40.0
Ni	231.604	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--
Pb	220.353	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	--
Zn	213.856	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	--

注：*径向观测

岛津 ICPE-9820 轴向和径向自动切换可同时分析高低含量的元素，样品无需稀释。

部分元素标准曲线如下：

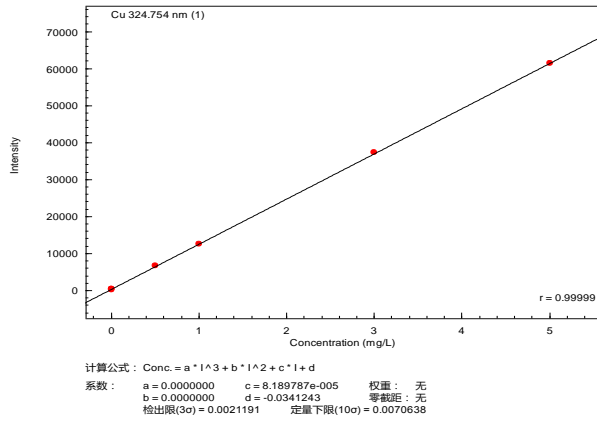


图 1 铜的标准曲线

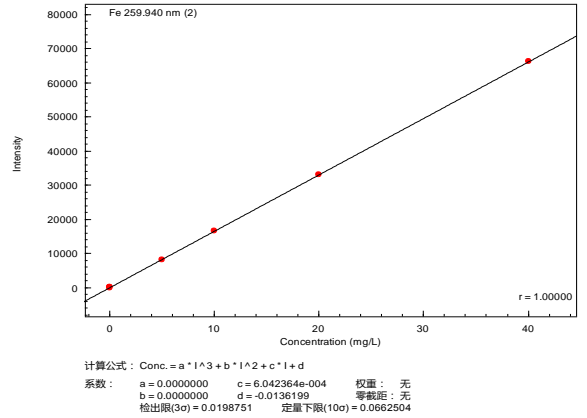


图 2 铁的标准曲线

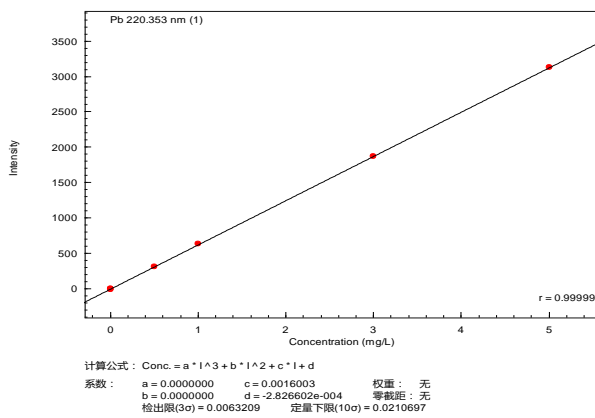


图 3 铅的标准曲线

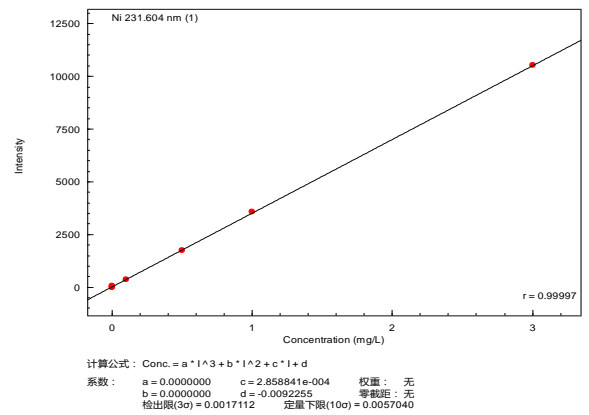


图 4 镍的标准曲线

2.2 部分元素谱峰轮廓

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能，可以从全部波长范围的测定数据中，在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息，自动确定最佳波长，见图 5~图 8。分析者只需指定元素并选定波长，测定样品后即可得到最佳波长的分析结果。

Cu 324.754 Best

条件1

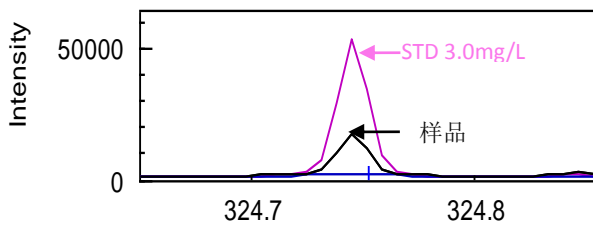


图 5 铜的谱峰轮廓

Ni 231.604 Best

条件1

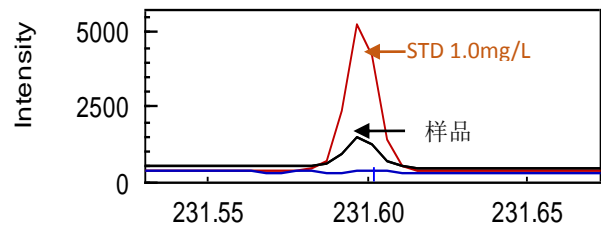


图 6 镍的谱峰轮廓

Pb 220.353 Best

条件1

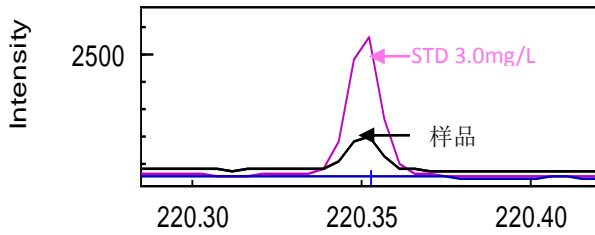


图 7 铅的谱峰轮廓

Zn 213.856 Best

条件1

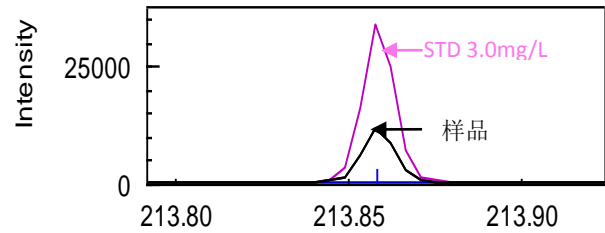


图 8 锌的谱峰轮廓

2.3 土壤中有效态元素分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量土壤标准品 GBW07414a 中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 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，各元素检出限及测定结果见表 3。

表 3 土壤 GBW07414a 样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	GBW07414a 标准值	GBW07414a 测定结果	单位	RSD (%)
Cd	0.0007	0.12±0.01	0.11	mg/Kg	0.31
Co	0.0006	0.1±0.03	0.09	mg/Kg	0.38
Cu	0.002	1.85±0.17	1.75	mg/Kg	0.53
Fe	0.01	38±5	38.1	mg/Kg	0.40
Mn	0.004	23±3	21	mg/Kg	0.17
Ni	0.002	0.43±0.04	0.40	mg/Kg	0.66
Pb	0.006	1.6±0.2	1.49	mg/Kg	0.53
Zn	0.0003	2.4±0.3	2.10	mg/Kg	0.27

实验结果表明，该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。

另外，岛津 ICPE-9820 采用减少氩气消耗的 Mini 炬管、节省待机时气体和电力消耗的 Eco 模式以及无需吹扫的真空型光室（可使用工业氩气），大大降低了运行成本。

3. 结论

参考《土壤有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》最新验证环境标准和 ISO 14870-2001 方法标准，采用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）提取，ICP-AES 法测定了土壤 GBW07414a 标准物质中的 8 种有效态元素含量。实验结果表明，该方法提取操作简单快捷，方法线性相关系数良好，检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。该方法对于土壤中重金属有效态污染的评价具有指导意义。