

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.027

氢化物发生电感耦合等离子体原子发射光谱同时
测定土壤中十四种微量元素*

傅慧敏** 周益奇 王巧环

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

近年来,已经有人用分光光度法,原子荧光光谱法,原子吸收法,X射线荧光光谱法,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)以及电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等方法测定土壤中某些重金属的含量,但这些方法各有一定局限性.本文利用自制新型雾化器与高盐雾室和PRODIGY型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪相联,改制成氢化物发生器,操作灵活、方便,在一定优化条件下使Hg、Bi、As、Pb检出限降低了2—125倍,可以同时检测氢化物和非氢化物进行检测,测定土壤标准样品可以获得满意的结果.

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

MAX型微波消解仪(美国CEM公司),PRODIGY型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国利曼公司),经实验选定折衷工作条件为:功率1.2 kW,垂直观察,雾化器流量为2.1 bar,冷却气流速20 L·min⁻¹,泵速1.2 L·min⁻¹,0.5% NaBH₄/0.1% NaOH溶液.

1.2 样品处理

精确称取土壤0.2 g左右(准确至0.0001 g)于微波消解罐中,加入7 mL HNO₃,2 mL HCl,3 mL HF,放入微波消解仪中按预定程序消解,消解结束后在通风橱中放气,放入智能加热仪于140 ℃赶酸至近干,冷却后,移至已经加入0.4 mL 1.2% KI的10 mL容量瓶,用3% HCl定容.同时做样品空白.

2 结果与讨论

2.1 检出限

使用原喷雾器及自制氢化物喷雾器按各自的最佳实验方法测定检出限,测定结果见表1,本方法与原方法相比较,Cd、Bi、As、Pb、Hg、Ni、Co、Cu等元素的检出限降低,V、Mo、Zn等元素的检出限升高,Cr、P、Mn等元素的检出限无明显变化.

表 1 元素的工作曲线线性范围相关系数及检出限

元素波长/nm	线性范围/ (μg·L ⁻¹)	相关系数		检出限/(μg·L ⁻¹)	
		原方法	本方法	原方法	本方法
V(309.311)	0—1500	0.9998	0.9992	1.22	4.79
Cd(228.802)	0—4	0.9974	0.9998	0.98	0.03
Bi(223.061)	0—16	0.9713	0.9999	8.6	0.62
Mo(202.030)	0—40	0.9990	0.9999	8.42	10.0
As(193.759)	0—400	0.9989	0.9999	52.3	2.69
Ni(232.003)	0—1200	0.9999	0.9999	9.50	8.75
Co(228.615)	0—400	0.9999	0.9998	10.7	9.82
Pb(220.353)	0—800	0.9999	0.9993	103.92	48.4
Cr(205.552)	0—1200	0.9999	0.9999	8.48	8.56
Zn(213.856)	0—1200	0.9999	0.9999	2.18	6.05
Cu(224.700)	0—1200	0.9994	0.9994	5.44	1.83
P(214.914)	0—12000	0.9999	0.9999	44.45	44.67
Hg(194.227)	0—2	0.9951	0.9998	17.61	0.14
Mn(257.610)	0—12000	0.9997	0.9992	1.83	1.78

2013 年 2 月 19 日收稿.
* 中国科学院仪器功能技术创新项目资助.
* * 通讯联系人, Tel:010-62849387; E-mail:hmfu@rcees.ac.cn

2.2 样品分析

按样品处理的方法处理标准土壤样品 GSS-2,平行测定 6 次,并进行加标回收实验. 测定结果见表 2. 由表 2 中数据可知,本方法测定均值都在推荐值范围内,相对标准偏差在 1.18%—4.41% 之间,说明样品在消解和测定的过程中准确度和精密度都比较高,均符合痕量分析要求. 同时向土壤样品中加入一定量的标准溶液,以本方法测定并计算加标回收率,结果见表 2,回收率在 84%—101% 之间,进一步说明了此方法分析结果准确可靠.

表 2 GSS-2 土壤标物测试结果/(*n* = 6)

元素	推荐值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	原方法测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	本方法测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/ %	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
Cd	0.071 ± 0.014	0.069	0.068	1.18	0.5	0.46	92.5
Bi	0.38 ± 0.04	—	0.38	1.68	2	1.87	93.4
V	62 ± 4	63.0	59.1	3.28	100	95.3	95.3
Mo	0.98 ± 0.11	1.08	0.99	3.24	5	4.20	84.1
As	13.7 ± 1.2	4.15	12.7	4.20	50	46.2	92.4
Ni	19.4 ± 1.3	19.7	18.9	1.62	100	99.9	99.9
Co	8.7 ± 0.9	9.3	9.22	3.93	50	50.4	100.8
Pb	20 ± 3	19.9	19.6	3.46	100	97.6	97.6
Cr	47 ± 4	46.3	46.2	1.84	100	96.9	96.9
Zn	42 ± 3	41.9	40.4	4.41	100	99.1	99.1
Cu	21 ± 2	19.8	19.4	2.00	100	89.2	89.2
P	446 ± 25	401	427	2.28	1000	950.6	95.1
Hg	0.015 ± 0.003	—	0.016	4.04	0.5	0.46	92.5
Mn	510 ± 16	491.5	510.9	3.60	1000	1007.1	100.7

注:“—”表示低于检出限,未检出.

3 结论

实验结果表明,土壤经过 HNO₃-HCl-HF 体系微波消解完全分解后,利用自制的雾化器与电感耦合等离子体原子发射光谱联用进行测定,结果 As、Cu、Pb、Hg、Cd、Mo、Ni、Co、Pb、Cr、Zn、P、Mn、Bi、V 等 14 种重金属元素的方法,其线性关系、准确度、精密度、检出限均满足监测分析要求,该方法简单快捷,可用于大量土壤样品的多种微量和常量元素的同时测定.

关键词:氢化物,ICP-AES,土壤,重金属.