



微波消解 ICP-AES 法测定土壤中的多种金属元素

李 剑¹ 孙友宝¹ 马晓玲¹ 黄涛宏¹ 桥本晋²

(1. 岛津企业管理(中国)有限公司上海分析中心, 上海, 200052; 2. 岛津制作所全球应用开发中心, 秦野市, 2591304, 日本)

摘 要 采用微波消解法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,采用了内标校正和元素间校正两种校正方法解决了土壤样品基体复杂、共存元素干扰大的难题,研究了土壤中多元素同时测定的分析方法.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,完全能满足土壤分析要求.

关键词 环境, 土壤, 重金属, 双向观测, 内标校正, 元素间校正, ICP-AES.

随着工业化、城市化进程不断加快,我国土壤重金属污染问题越来越突出,污染所导致的严重环境危害事件时有发生,并呈逐步上升趋势^[1].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、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,当需要测量土壤中多种元素时,就会需要花费大量时间.

本文使用微波消解^[2] ICP-AES 法采用轴向和纵向观测自动切换测定方式,同时测定环境样品土壤中高含量和低含量的多种金属元素.针对土壤样品基体复杂和共存元素干扰微量元素的难题,本文研究了内标校正^[3]和元素间校正^[4]两种校正功能,实现土壤样品快速、准确的定量分析.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

ICPE-9000 全谱直读发射光谱仪(岛津).实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 h 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.

1.2 样品的前处理

称量 0.5 g 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 10 mL HNO₃、5 mL H₂O₂、8 mL HF,放置 1 h 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 20 mL HNO₃(1:4)和 10 mL HCl(1:1)加盖后,低温加热 2 h.如果有沉淀过滤后,用去离子水定容至 50 mL,摇匀备用.并按上述手续操作,制备试剂空白溶液.

1.3 仪器参数的选择

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,并同时加入 Ge、Rh 和 Yb 3 种内标元素.仪器工作条件如表 1 所示.

表 1 仪器工作条件

观测方向	辅助气流速/ (L·min ⁻¹)	等离子气流速/ (L·min ⁻¹)	载气流速/ (L·min ⁻¹)	高频频率/ MHz	高频输出功率/ kW
轴向/纵向	0.6	10	0.7	27.12	1.2

1.4 内标校正

土壤基体比较复杂,样品物理性质与标准液溶差异较大.比如 Zn 元素同样浓度的两种样品,黏度较大的样品进样速度会较慢,光谱强度也会较低,这样就会导致测量结果偏低.通过同样浓度的内标溶液加入到标液和样品中,可以校正样品溶液与标液之间因基体酸度和黏度等物理性质对分析测定结果的影响.

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 3 种元素 Ge、Rh 和 Yb 作为内标元素.土壤溶液配制,其中内标浓度为 10 mg·L⁻¹ Ge、10 mg·L⁻¹ Rh 和 2 mg·L⁻¹ Yb.在软件中的内标校正功能中添加内标校正元素及浓度,软

件会自动对测量结果进行校正,消除因黏度等物理性质导致光谱强度的差异.如图 1 所示,由于样品基体不同导致 ESS 与 NIST2710 和标液之间 Yb 的光谱轮廓具有明显差异,通过内标校正功能可以有效校正样品测定过程中的物理效应.

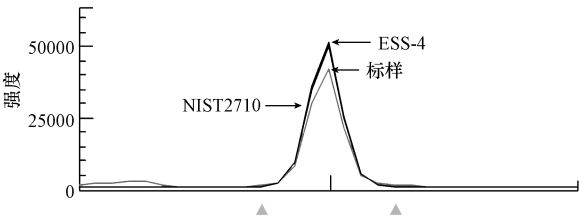


图 1 内标元素 Yb 328.937 nm 的光谱轮廓

1.5 元素间校正

土壤中通常含有百分级含量的各种共存元素,比如 Fe、Al 等元素,同时也会含有 Co 和 Cr 这种含量很低的微量元素.当测量这种同时含有共存元素和微量元素的样品的时候,共存元素由于含量很高,它的次灵敏谱线也会有较强的光谱强度,干扰微量元素主要光谱谱线的测量,这时需要使用元素间校正来校正共存元素对微量元素的干扰.例如,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,通过元素间校正功能对测量结果进行元素间校正.

针对土壤样品进行定性分析,通过各元素的图谱解析和半定量分析结果确定该土壤中 Fe、Mn、As 含量较高,配制 500 mg·L⁻¹ Fe、200 mg·L⁻¹ Mn、10 mg·L⁻¹ As 单一标准溶液作为干扰元素溶液(即共存元素溶液),使用岛津 ICP 软件自带的元素间校正功能进行测定结果校正,软件自动计算干扰元素的干扰量并自动扣除重新进行计算结果.

2 结果与讨论

按实验方法对标准土壤样品进行分析,其结果见表 2.如表 2 所示,大部分数据使用轴向观测,* 部分使用纵向观测测量浓度高的元素,应用内标校正和元素间校正来校正光谱强度,9 种元素的线性相关系数均大于等于 0.99997,能够同时测定土壤中高含量和低含量的金属元素,测量结果与标准样品给定值基本吻合.

表 2 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711 土壤标准样品分析结果及给定值(mg·kg⁻¹)

元素	检出限	ESS-4		SRM2710		SRM2711	
		测定值	给定值	测定值	给定值	测定值	给定值
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

▲某些土壤中含有铬盐或者氧化铬,由于氧化铬难溶于酸,湿法消解土壤样品的测定结果铬含量会偏低.* 由于该元素含量很高,使用纵向观测进行测量.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.

3 结论

本文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 法进行测定,研究了土壤中金属元素的测定及校正方法.实验结果表明,土壤中的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、V 和 Zn 元素的测定值与给定的标准值吻合,通过内标校正和元素间校正有效解决了基体干扰和百分级共存元素干扰微量元素测量的难题,该方法适用于环保行业的土壤环境监测.

参 考 文 献

[1] 郑喜坤,鲁安怀,高翔,等 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79-84
[2] 王俊伟,万旭等《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》国家环境标准征集意见稿
[3] Michael H Ramsey, Michael Thompson. Correlated variance in simultaneous inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: Its causes and correction by a parameter-related internal standard method[J]. Analyst, 1985,110: 519-530
[4] José Luis Todolí, Luis Gras,et al. Elemental matrix effects in ICP-AES [J]. Anal At Spectrom, 2002,17:142-169