

文章编号: 0254 - 5357(2009)01 - 0025 - 04

微波消解等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素

陈江, 姚玉鑫, 费勇, 姚建民, 吴杰
(湖州市环境监测中心站, 浙江湖州 313000)

摘要: 采用密闭式微波消解系统处理土壤样品, 电感耦合等离子体发射光谱法或石墨炉原子吸收光谱法测定土壤样品中铜、砷、铅、锌、钴、铬、锰、镍、钒9个元素。分别从消解液的选择、用酸量及样品消解量等方面进行消解条件的优化, 确定了一个最适合土壤消解的前处理体系。各元素的检出限为0.16~2.52 $\mu\text{g/g}$, 回收率为95.2%~106.6%, 精密度为2.03%~9.79% ($n=7$)。方法简单快速, 效率高, 劳动强度低, 是进行土壤中多元素测定的高效方法。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 石墨炉原子吸收光谱法; 多元素测定; 土壤
中图分类号: O652.6; O657.31; S151.93 **文献标识码:** B

Determination of Multi-elements in Soil Samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Digestion

CHEN Jiang, YAO Yu-xin, FEI Yong, YAO Jian-min, WU Jie
(Huzhou Environmental Monitoring Center, Huzhou 313000, China)

Abstract: Microwave digestion method was used to decompose the soil samples and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS) were used to determine nine elements of Cu, As, Pb, Zn, Co, Cr, Mn, Ni and V in sample solution. Sample digestion and instrument measurement conditions were optimized through the experiments. The detection limits of the method for the elements are from 0.16 $\mu\text{g/g}$ to 2.52 $\mu\text{g/g}$. Recoveries for different elements are between 95.2% and 107% with precision of 2.03%~9.79% RSD ($n=7$). The method provides the advantages of lower detection limits, simple operation and high efficiency.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; graphite furnace atomic absorption spectrometry; multi-element determination; soil

在土壤样品的元素分析过程中, 样品预处理直接影响分析结果的准确度。传统的全消解预处理方法有普通酸电热板消解法、碱熔法及高压密闭消解法^[1], 这些方法各有利弊。近年来, 微波消解技术由于其快速、高效、试剂用量少、操作人员劳动强

度小等优点广泛应用于生物、环境、地质、卫生检验等领域。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)也因其灵敏度高、精密度好、基体干扰小、线性范围宽的优点得到了广泛应用^[2-8]。本文用微波消解与ICP-OES法(石墨炉原子吸收光谱

收稿日期: 2008-05-12; 修订日期: 2008-07-04

基金项目: 湖州市科技局科研项目资助——湖州市土壤环境质量信息管理系统研究(2007YS19); 全国土壤环境污染状况调查项目资助

作者简介: 陈江(1980-), 男, 浙江湖州市人, 工程师, 主要从事环境监测工作。E-mail: chemistryren@163.com。

法辅助)联用测定土壤中 Cu、As、Pb、Zn、Co、Cr、Mn、Ni、V 元素(这 9 种元素是土壤环境污染状况调查项目规定测试项目)。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),射频功率 1300 W,等离子气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化气流量 0.8 L/min,水平轴向 15 mm 观测(水平轴向观测比垂直直径向观测灵敏度更高,检出限更低,故选择水平轴向观测)。ZEE nit 700 石墨炉原子吸收光谱仪(GFAAS,德国耶拿分析仪器股份有限公司)。ETHOS TOUCH 密闭微波消解仪(意大利 Milestone 公司,最高工作压力 5 MPa)。BS224S 电子分析天平(德国赛多利斯仪器系统有限公司)。

各元素分析波长为仪器软件推荐,见表 1。

表 1 各元素 ICP-OES 分析波长

Table 1 Analytical wavelengths of elements by ICP-OES

元素	波长 λ /nm	元素	波长 λ /nm
Cu	327.393	Cr	267.716
As	188.979	Mn	259.372
Pb	220.353	Ni	231.604
Zn	206.200	V	310.230
Co	228.616		

1.2 主要试剂和样品

100 mg/L 多元素混合标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),介质为 1.5 mol/L HNO₃,包含元素 Al、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn。

HNO₃(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),HF(分析纯,浙江东阳化工厂),HClO₄(分析纯,上海桃浦化工厂),NH₄H₂PO₄(分析纯,湖州化学试剂厂), $\varphi = 30\%$ (体积分数,下同)的 H₂O₂(分析纯,浙江省临安兰岭化工有限公司)。实验用水为美国 Milipore 公司制水机制得的去离子水(电阻率 18.2 M Ω ·cm)。

土壤样品 1[#]:随机采集某工业园区内土壤一份。质控样:黑钙土国家标准物质 GSBZ 50014-88(ESS-4)一份。

1.3 实验方法

1.3.1 试样制备

将采集的样品及黑钙土国家标准物质 GSBZ

50014-88 样品分别经玛瑙研钵研磨后过 74 μ m(200 目)尼龙筛。经烘箱 105℃干燥 4 h 后放入干燥器中保存。

1.3.2 微波预处理

于聚四氟乙烯消解罐中称取 0.2~0.5 g(精确至 0.0001 g)试样,用少量水润湿后加入消解液混匀。放置 0.5 h 后放入微波消解仪,设置消解程序进行消解。消解完毕后冷却至室温,然后转移至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量去离子水洗涤消解罐,洗涤液一并转移至聚四氟乙烯烧杯,置于电热板 170℃赶酸至近干。如近干时白烟未冒尽需要加水继续蒸发,直至近干时无白烟取下,冷却。加入 2 mL 11.2 mol/L HNO₃溶解残渣,转移至 50 mL 容量瓶,用 0.22 mol/L HNO₃定容,ICP-OES 或 GFAAS 测定。同时测定消解全程空白。

本实验采用梯度升温逐步增压的方式进行消解。微波消解程序见表 2。

表 2 微波消解程序

Table 2 The microwave digestion procedure for soil samples

步骤	消解温度 θ /℃	消解压力 p /MPa	消解功率 P /W	消解时间 t /min
1	室温~150	0.1~0.5	800	5
2	150	0.5~1.0	800	10
3	150~220	1.0~1.7	800	5
4	220	1.7~2.2	800	10
5	冷却降温			

2 结果与讨论

2.1 消解体系及消解量的选择

消解试剂体系的选择对试样预处理的结果影响很大。不同的消解体系、消解方法及消解设备所得结果不尽相同^[9-11]。文献[11]认为,HF 是必需的,因为 HF 是唯一能分解 SiO₂和硅酸盐的酸类。因此,本实验首先选择 HNO₃-HF、HNO₃-HF-H₂O₂和 HNO₃-HF-HClO₄三种消解体系,根据消解结果的外观进行初步比较,再选择最终消解试样的消解液。对比表 3 中三种消解体系的消解情况,发现 HNO₃-HF 体系和 HNO₃-HF-H₂O₂体系均不能完全消解样品;而 HNO₃-HF-HClO₄体系能将样品完全消解。

样品消解量一般不超过 0.50 g。样品消解量大于 0.50 g,消解不完全;消解量太少会影响微量元素分析结果^[9]。故本实验选择样品消解量为 0.25~0.50 g。

表 3 不同消解体系的消解效果

Table 3 The sample decomposition effect with different digestion system

消解体系	$V_{\text{酸}}/\text{mL}$	消解效果
1	HNO_3 5	有黑色细小颗粒沉淀
	HF 3	
2	HNO_3 5	有少量白色晶体沉淀
	HF 3	
	H_2O_2 2	
3	HNO_3 5	澄清
	HF 3	
	HClO_4 1	

2.2 试剂的影响

本实验所用的试剂 HF 、 HClO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、30% 的 H_2O_2 均为分析纯。全程消解空白值(见表 4)可见,试剂全程空白除 As 和 V 略高外,其余元素含量较低,说明所用分析纯试剂满足分析要求。如条件允许,建议用优级纯试剂或本底更低的试剂。

表 4 消解空白的测定

Table 4 Analytical results of elements in digestion blank

元素	$\rho_{\text{B}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	元素	$\rho_{\text{B}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Cu	10.1	Cr	11.7
As	57.6	Mn	1.5
Pb	13.2	Co	2.8
Zn	5.9	V	48.0
Ni	7.9		

2.3 准确度和精密度

根据表 3 的消解结果,选择 $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ 体系作为消解液对 GSBZ 50014 - 88 进行消解,并用 ICP - OES 标准曲线法测定。由表 5 结果可知,除 Pb 测定结果偏低约 30% 外,其余元素测定的平均值与标准值的偏差均在 10% 以内,且各元素测定的精密度(各个取样量所得结果的相对标准偏差, RSD)较小,说明试样在消解和测定过程中平行性较好,且称样量在 0.25 ~ 0.50 g 时测定结果差异不大。

根据文献[12],当测定土壤中 Pb 选择波长 220.353 nm 时会受到 Al 220.463 nm 谱线的严重干扰,使得结果偏低 15% 左右,可采用干扰系数校正法进行修正[Pb 的其他谱线的灵敏度远不如 220.353 nm,且背景等效浓度(BEC)均比 220.353 nm 高]。本实验改用 GFAAS 技术,以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为基体改进剂,Pb 283.3 nm 为分析波长对试样再次测定。7 个称样量所得测定平均值为 24.1 $\mu\text{g}/\text{g}$,与标准值(22.6 \pm 1.7) $\mu\text{g}/\text{g}$ 相对偏差为 6.6%,RSD 为 9.79%。

表 5 方法准确度试验^①

Table 5 Accuracy test of the method

$m_{\text{样品}}/\text{g}$	$w_{\text{B}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
	Cu	As	Pb	Zn	Ni
0.2564	27.3	12.8	15.3	72.5	34.1
0.2952	26.5	11.8	15.6	65.3	33.0
0.3252	27.5	11.5	15.8	72.0	36.0
0.3573	28.1	12.3	16.3	74.5	34.8
0.4441	28.1	12.0	15.4	69.0	34.6
0.4312	28.0	11.9	16.9	72.5	36.1
0.4938	28.1	12.8	15.5	72.4	34.4
测定均值	27.7	12.2	15.8	71.2	34.7
RSD/%	2.03	3.80	3.37	3.97	2.88
标准值	26.3 \pm	11.4 \pm	22.6 \pm	69.1 \pm	32.8 \pm
相对偏差/%	1.7	0.7	1.7	3.5	1.7
	5.3	7.0	-30.1	3.0	5.8

$m_{\text{样品}}/\text{g}$	$w_{\text{B}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
	Cr	Mn	Co	V
0.2564	74.6	673	12.7	84.2
0.2952	70.9	643	14.2	83.4
0.3252	75.7	703	13.7	89.7
0.3573	73.4	676	12.8	88.1
0.4441	71.9	636	12.8	88.5
0.4312	69.7	738	13.4	93.2
0.4938	74.2	665	13.8	87.8
测定均值	72.9	676	13.3	87.8
RSD/%	2.74	4.80	4.08	3.49
标准值	70.4 \pm 4.9	694 \pm 36	13.3 \pm 0.5	90.0 \pm 2.0
相对偏差/%	3.6	-2.6	0.0	-2.4

① 相对偏差为 ICP - OES 测定平均值与标准值对照计算结果。

2.4 检出限

在 ICP - OES 和 GFAAS 测定条件下,用 0.22 mol/L HNO_3 空白溶液分别连续测定 11 次,以定容体积 50 mL、称样量 0.50 g 计,其平均值的 3 倍标准偏差对应的浓度值即为各元素的检出限(见表 6)。

表 6 检出限^①

Table 6 Detection limits of the elements

元素	检出限 $L_{\text{D}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	检出限 $L_{\text{D}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Cu	0.57	Cr	0.71
As	2.52	Mn	0.16
Pb	0.32	Ni	1.50
Zn	0.59	V	0.64
Co	0.70		

① 表中 Pb 数据为 GFAAS 测定;其余元素数据均为 ICP - OES 测定,未用 GFAAS 测定。

2.5 回收率

将样品 1[#]按照 GSBZ 50014 - 88 质控样同样

的消解步骤消解后进行 ICP - OES 和 GFAAS 测定。然后将样品 1[#] 与 GSBZ 50014 - 88 质控样以大约 1 : 1 的质量比进行加标回收试验,测定结果见表 7 和表 8。由表 8 可知,各元素回收率在 95.2% ~ 106.6%,满足分析要求。

2.6 与 EPA 3052 方法的比较

EPA 3052 方法的 2.1 节中提到的消解方法是加入 9 mL HNO₃ 和 3 mL HF。消解结束后消解罐内有沉淀,需离心或过滤后测定。这说明 EPA 3052 的消解方法消解土壤并不够彻底。且 EPA 3052 的消解试剂总用量为 12 mL;而本实验 HNO₃ - HF - HClO₄ 体系的消解试剂总用量为 9 mL,比 EPA 3052 用量少。

表 7 土壤 1[#] 样品的测定^①

Table 7 Analytical results of elements in No. 1 soil sample

样品 编号	$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$								
	Cu	As	Pb	Zn	Ni	Cr	Mn	Co	V
1 [#] -1	23.2	14.4	27.4	68.5	20.4	54.9	179	14.7	62.8
1 [#] -2	23.4	14.7	27.8	64.2	19.7	50.8	202	14.2	66.0
平均值	23.3	14.6	27.6	66.4	20.0	52.8	190	14.4	64.4

① 表注同表 6。

表 8 回收率试验^①

Table 8 Recovery test of the method

元素	m_B / g		$\rho_B / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		回收率 R/%
	样品 1 [#] 加入量	GSBZ 50014 - 88 加入量	理论加入量	测定值	
Cu			228	237	103.9
As			119	126	105.9
Pb			230	243	105.7
Zn			622	651	104.7
Ni	0.2278	0.2312	243	259	106.6
Cr			566	576	101.8
Mn			4075	3878	95.2
Co			127	135	106.3
V			710	689	97.0

① 表注同表 6。测定值为扣除本底后的数据。

3 结语

(1) 在用等离子体发射光谱标准曲线法测定土壤中 Pb(测定波长 220.353 nm)时应注意 Al 的干扰,仪器自动扣背景难以消除该干扰,建议用石墨炉原子吸收光谱法测定。

(2) 土壤样品以 5 mL HNO₃ - 3 mL HF - 1 mL HClO₄ 混合酸体系为消解液,梯度升温方式微波高压密闭消解与等离子体发射光谱法联用,辅以石墨炉原子吸收光谱法测定,操作便捷快速,减少了试剂用量和操作人员的劳动强度。与美国 EPA 3052 方法相比,本方法试剂用量更少,样品消解更完全,是进行土壤中多元素测定的高效方法。

4 参考文献

- [1] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 64 - 68.
- [2] 刘颖, 李景峰, 嘎日迪, 马宁. ICP - AES 法测定内蒙古地区六种沙生木本植物中金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 344 - 347.
- [3] 孙勇, 张金平, 杨刚, 李佐虎. 微波消解 - ICP - AES 法测定玉米芯中的微量元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7): 1424 - 1427.
- [4] 张海峰, 翟翠萍, 钟志光, 陈佩玲, 李政军, 郑建国. 微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电子电气产品陶瓷和玻璃中的铅、镉、铬和汞[J]. 分析实验室, 2006, 25(12): 43 - 46.
- [5] 奥地利安东帕有限公司. 密闭微波消解 - ICPOES 法测定钢铁样品中硅[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 文后 I.
- [6] 林立, 杨彦丽, 周语非, 田艳玲, 张曼玲. 微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法分析食品中的总硼[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 21 - 24.
- [7] 奥地利安东帕有限公司. 微波消解法测定磷矿石中的主次量组分[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 512.
- [8] 刘顺琼, 吕泽娥, 陈永欣, 刘国文, 马丽方, 蔡维专. 微波消解 - 等离子体发射光谱法测定锰矿石中硅铝铁磷[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 241 - 242.
- [9] 文湘华, 吴玲钰. 微波消解技术在沉积物样品元素分析中的应用[J]. 环境科学进展, 1998, 6(2): 62 - 66.
- [10] 徐立强, 沈王兴, 朱锦方. 密闭罐微波消化法序列 ICP - AES 测定环境试样中多元素[J]. 分析化学, 1990, 18(7): 597 - 601.
- [11] Ivo Novozamsky, Hans J van der Lee, Victor J G Houba. Sample Digestion Procedures for Trace Element Determination[J]. *Mikrochim Acta*, 1995, 119: 183 - 189.
- [12] 丁国斌, 木成义. 顺序扫描 ICP - AES 测定土壤、底质和污泥中的 21 种元素[J]. 中国环境监测, 1987, 3(4): 17 - 20.