

文章编号 : 0254 - 5357(2008)04 - 0291 - 04

多向观测电感耦合等离子体发射光谱法同时测定 土壤和水系沉积物中常量和微量元素

沙艳梅, 赵学沛, 张 歌, 张丹阳, 焦万里
(河南省南阳地质测试研究中心, 河南 南阳 473000)

摘要 : 采用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤和水系沉积物样品中 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、P、Ba、Be、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Ti、V、W、Zn 等 23 个常量和微量元素。各元素选择光谱干扰少、准确度高的多向观测方式(轴向、径向、轴向衰减、径向衰减) 结合多元光谱拟合技术校正光谱干扰, 改善方法的检出限及精密度。结果表明, 方法的回收率为 94.0% ~ 103.4% , 精密度(RSD $n = 10$) 低于 3.0%。方法经国家一级标准物质验证, 测定值与标准值基本相符。

关键词 : 电感耦合等离子体发射光谱法; 观测方式; 多元光谱拟合; 常量和微量元素; 土壤; 水系沉积物

中图分类号 : O657.31 ; S151.93 ; P736.41

文献标识码 : B

Simultaneous Determination of Macro-amount and Trace Elements in Soil and Stream Sediment Samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Multi-direction Viewing Mode

SHA Yan-mei, ZHAO Xue-pei, ZHANG Ge, ZHANG Dan-yang, JIAO Wan-li

(Nanyang Geological Test & Research Center of Henan Province, Nanyang 473000, China)

Abstract : A method for the determination of 23 macro-amount and trace elements, including Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, W and Zn in soil and stream sediment samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was reported. Multi-direction viewing mode (axial, radial, axial attenuation and radial decay) was selected for each element with less spectral interference. The use of multi-component spectral fitting technology for spectral interference correction remarkably improved the detection limits and precision of the method. The recovery was 94.0% ~ 103.4% with the precision of less than 3.0% RSD ($n = 10$). The method has been applied to the determination of macro-amount and trace elements in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with certified values.

Key words : inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES); viewing mode ; multi-component spectral fitting (MSF); macro-amount and trace elements ; soil ; stream sediment

用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)^[1-9]和质谱法^[10]同时测定常量、微量元素已有较多报道, 但测定 Cd、W、Mo 的报道较少。本文要同时测定这些元素, 首先要提高微量元素的检出力和有效地校正光谱干扰。对于具有水平炬管设置

的仪器, 利用多向观测可以扩大线性范围, 而轴向观测可以改善检出能力^[11-13]。陈超子等^[14]利用光谱干扰校正, 测定了土壤和沉积物中全硼及 27 个常量、微量元素。本文利用轴向、径向、轴向衰减、径向衰减观测方式相结合, 多元光谱拟合(MSF)技术校

收稿日期 : 2007-10-31 ; 修订日期 : 2008-01-08

作者简介 : 沙艳梅(1966 -) 女, 河南太康人, 高级工程师, 地球化学专业。E-mail : shayanmei966@sohu.com。

正光谱干扰,纯标准溶液配制混合标准系列,同时测定了土壤和水系沉积物中23个常量、微量元素,方法简单、快速,结果令人满意。

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)。电荷耦合器件(Charge Coupled Device 简称 CCD)检测器,波长范围 110 ~ 700 nm。工作条件为:射频功率 1300 W,等离子体气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化器气流量 0.8 L/min,观测距离 15 mm,泵流量 1.5 mL/min,溶液提升量 1.5 mL/min,读数延迟时间 30 s,自动积分时间 1~2 s,重复次数 3 次。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准储备溶液:Fe₂O₃、CaO、MgO、Al₂O₃、K₂O、Na₂O、Mn、Ti、Li、P、Ba、Be、Ce、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、V、W、Zn 浓度均为 1 g/L。

标准系列溶液:根据需要配制成 0.63 mol/L HNO₃ 介质的混合标准溶液。

标准系列(浓度单位 mg/L):Al₂O₃、Fe₂O₃ (100、200、400);K₂O、Na₂O、CaO、MgO(20、50、100);Ti(5、20、50);Mn、Ba、P(0.5、5、15);Co、Cu、Pb、Zn、Ce、Cr、Li、Ni、V(0.1、1、5);Be、Cd、Mo、W(0.003、0.05、0.10)。

HCl-HNO₃-HClO₄ 混合酸(体积比 3:2:1.5),HF(分析纯),实验用水为去离子水。

1.3 试样的制备

样品粉碎至粒径小于 74 μm,置于 105 °C 烘箱中烘 3 h,取出后移入干燥器中,冷却至室温。

称取 0.1 g(精确至 0.0001 g)土壤或水系沉积物样品两份于聚四氟乙烯坩埚中,加入 6.5 mL 混合酸、5 mL HF,置于电热板上加热分解,蒸发至白烟冒尽,取下,用少量蒸馏水冲洗坩埚壁,加入 2 mL 7.85 mol/L HNO₃ 微热溶解盐类,取下冷却,其中一份移入 50.00 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用于常量组分 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O 的测定;另一份加入 5 g/L NaNO₂ 溶液 1 滴,摇匀,溶解沉淀,移入 20.00 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,用于其余元素的测定。

1.4 测定方法

(1) 建立 MSF 文件:用扫描方式,分别收集空白、分析物、干扰元素溶液的谱图。分析物浓度为

100 倍于检出限以上,干扰物浓度为分析过程中可能遇到的最高浓度。然后在 MSF 编辑窗口中显示收集到的谱图,设定每个元素的作用[空白(b)、分析物(a)、干扰物(i)],建立 MSF 模型文件。

(2) 利用该 MSF 文件做常规分析,文件可以不断修改直至合理。

(3) 将试液和标准溶液进行 ICP-OES 测定,由计算机将测定结果打印输出。

2 结果与讨论

2.1 试样的分解

土壤和水系沉积物样品基体比较复杂,很难分解。经过对国家标准样品多次试验,对结果进行比较,HCl、HNO₃、HClO₄和 HF 均需加入才能使样品分解完全。因此本文采用 6.5 mL HCl-HNO₃-HClO₄ 混合酸和 5 mL HF 对样品进行分解。

2.2 元素分析线和观测方式的选择

本法中每种待测元素都有多条灵敏线。参考仪器中所提供的各待测元素分析线的信背比及受干扰情况,分别选择多条分析线,通过试验最终确定了信背比大、不受干扰的各待测元素分析线(见表 1)。

表 1 分析波长及观测方式

Table 1 Analytical wavelength and viewing mode of each element by ICP-OES

常量元素	分析波长 λ/nm	观测方式	微量元素	分析波长 λ/nm	观测方式	微量元素	分析波长 λ/nm	观测方式
Al	396.153	径向衰减	Be	313.042	轴向	Ba	455.403	径向
Fe	239.562	径向衰减	Cd	228.802	轴向	Mo	202.031	径向
Ca	317.933	径向衰减	Ce	413.380	轴向	Cu	327.393	径向
Mg	279.077	径向衰减	Cr	357.869	轴向	Pb	220.353	径向
K	766.490	径向衰减	Li	670.784	轴向	Co	228.616	径向
Na	589.592	径向衰减	Mn	260.568	轴向			
P	214.914	径向衰减	Ni	221.648	轴向			
Ti	334.940	径向衰减	V	290.880	轴向			
			W	207.912	轴向			
			Zn	213.857	轴向			

Optima 2100DV ICP-OES 仪器为水平炬管设置,它具有轴向、径向、轴向衰减、径向衰减 4 种观测方式同时测定的功能。轴向观测是沿等离子体中心通道观测,增加了观测的光程,从而使发射强度增强,灵敏度和检出限与其他观测方式相比有所改善。文献[15]指出,端视(轴向)对不同梯度下的化学效应都有可能观测到,因此会受到更强的化学干扰。由于光程长,物理干扰、光谱干扰和电离效应也相应增加,因此复杂基体和含量高的元素不宜用轴向观测,但是,当采取有效措施校正干扰的

前提下,轴向观测可提高微量元素的检出能力。而常量元素利用径向衰减可满足宽的线性范围和减少光谱干扰。本实验经过对土壤和水系沉积物中待测元素的光谱图分析,并用多元光谱拟合(MSF)技术校正光谱干扰,通过实验最终确定了光谱干扰少、准确度高的各待测元素观测方式(见表 1)。

2.3 酸度的选择

在选定上述观测方式和分析谱线的情况下,选用 0.24 mol/L HCl、0.32 mol/L HNO₃、0.23 mol/L HClO₄、0.36 mol/L H₂SO₄ 分别分解试样测定各待测元素标准系列中第 2 个点的信背比值,结果表明, HClO₄ 和 H₂SO₄ 分解试样,试液中硫酸盐类浓度过高,不易挥发,很容易污染炬管,且有一部分元素形成沉淀,使结果偏低,选用 HCl 和 HNO₃,测定结果相差不大。本实验选取 HNO₃ 介质。

在 HNO₃ 浓度为 0、0.32、0.63、1.26、1.57 mol/L 时,分别测定各待测元素标准系列中第 2 个点的信背比值,结果表明,随着 HNO₃ 浓度升高,Pb、Ba 谱线的信背比值呈上升趋势,HNO₃ 酸度在 0.32 mol/L 时,W、Mo 信背比值最大,其他各元素谱线的信背比值呈下降趋势。为了防止试样水解,必须保证一定的酸度。本实验 HNO₃ 介质的浓度确定为 0.63 mol/L。

2.4 共存元素的干扰与校正

本法中元素间的光谱干扰采用仪器软件提供的 MSF 技术消除。样品加 HF、HClO₄ 冒烟后,基体中大量的 Si 挥发除去,溶液中 Fe、Al、Ca、Mg、Ti、K、Na、P、Cu、Zn、Ba、Mn、V、Be、Ce、Co、Cr、Li、Ni 等元素干扰较轻,可进行直接测定;由于 Fe、Ti、Al 元素谱线非常丰富,对 Cd、Pb、Mo、W 等微量元素产生不同类型和不同程度的干扰,本方法建立一个适合于土壤、沉积物中微量元素分析的 MSF 校正光谱干扰模型,对 Pb、Cd、W、Mo 经 MSF 技术处理后,背景值明显降低,检出限改善了 2~9 倍,元素的信号能从复杂的光谱背景中分离出来,使信背比明显提高。

2.5 亚硝酸钠的作用

按实验方法(强酸体系)溶解土壤或水系沉积物样品时,由于加入氧化性较强的试剂,使得 Mn、W、Mo 形成沉淀而造成结果偏低。NaNO₂ 具有还原性,能还原这些元素使沉淀溶解,测定结果准确可靠。

2.6 检出限和回收率

取 21 次平行测定空白溶液的结果,按空白溶液 3 倍的标准偏差计算各元素的检出限,结果见表 2。

按实验方法对水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07301 进行处理和测定,计算加标回收率。表 3 结果表明,方法的回收率为 94.0%~103.4%。

2.7 准确度和精密度

用本法对国家一级标准物质 GBW 07401

(土壤)、GBW 07402(土壤)、GBW 07301(水系沉积物)、GBW 07302(水系沉积物)进行分析,由表 4 结果可见,本法测定值与标准值基本吻合。

用本法对水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07302 进行 10 份平行测定,表 4 结果表明,23 个元素的测定精密性(RSD, n=10)低于 3.0%。

表 2 元素的检出限

Table 2 Detection limits of the elements

元素	$L_D(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	$L_D(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	$L_D(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Ba	0.0014	Mn	0.0021	Al	0.0230
Be	0.0007	Mo	0.0001	Fe	0.0050
Cd	0.0002	Ni	0.0004	Ca	0.0108
Ce	0.0010	Pb	0.0006	Mg	0.0037
Co	0.0065	Ti	0.0035	K	0.0014
Cr	0.0224	V	0.0080	Na	0.0030
Cu	0.0004	W	0.0002	P	0.0070
Li	0.0009	Zn	0.0002		

表 3 回收率试验^①

Table 3 Recovery test of the method

组分	$w_B(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			回收率 R/%	组分	$w_B(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			回收率 R/%
	本底值	加入量	测定值			本底值	加入量	测定值	
Ba	950	100	1052	102.0	Ti	5870	200	6062	96.0
Be	3.0	5.0	8.1	102.0	V	121	100	223	102.0
Cd	0.088	1.00	1.083	99.5	W	1.04	5	5.85	96.2
Ce	81	100	182	101.0	Zn	79	100	180	101.0
Co	20.4	50	70.3	99.8	Al ₂ O ₃ *	14.84	5.00	20.01	103.4
Cr	194	100	293	99.0	Fe ₂ O ₃ *	7.35	5.00	12.30	99.0
Cu	22	50	71	98.0	CaO*	4.61	1.00	5.58	97.0
Li	29.6	50	79.8	100.4	MgO*	4.14	1.00	5.10	96.0
Mn	920	100	1019	99.0	K ₂ O*	3.48	1.00	4.51	103.0
Mo	0.74	5	5.60	97.2	Na ₂ O*	2.77	1.00	3.71	94.0
Ni	76	50	127	102.0	P	1490	100	1585	95.0
Pb	24	50	73	98.0					

① 本底值为采用本法测定结果;带*号的组分质量分数(w_B)为%。

3 结语

建立了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤、水系沉积物中常量、微量元素的方法,将镉、钨、钼与其他元素的测试合并为一次实验过程,大大减少了劳动强度,节约了成本,适合于大批化样品的分析测试。方法准确、可靠,提高了工作效率。

4 参考文献

[1] 张展霞,唐宝英,谢志永,杨秀环,李芳.用 ICP-AES 双向观测同时测定土壤、沉积物和植物中常、微量元素[J].分析测试学报,2000,19(3):19-22.
[2] 谭雪英.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碳酸盐岩石中 19 个元素[J].岩矿测试,1999,18(4):275-279.

表 4 准确度和精密度试验^①

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

常量和微量 组分	准确度试验						精密度试验		
	GBW 07401		GBW 07402		GBW 07301		GBW 07302		RSD/%
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	
Al ₂ O ₃ *	14.18 ± 0.14	14.39	10.31 ± 0.10	10.16	14.84 ± 0.08	15.06	15.72 ± 0.10	15.72	0.58
Fe ₂ O ₃ *	5.19 ± 0.09	5.35	3.52 ± 0.07	3.69	7.35 ± 0.09	7.38	1.90 ± 0.06	2.13	0.42
CaO *	1.72 ± 0.06	1.74	2.36 ± 0.05	2.45	4.61 ± 0.07	4.38	0.25 ± 0.04	0.23	0.32
MgO *	1.81 ± 0.08	1.90	1.04 ± 0.04	1.19	4.14 ± 0.06	4.01	0.21 ± 0.02	0.19	0.76
Na ₂ O *	1.66 ± 0.04	1.60	1.62 ± 0.04	1.63	3.48 ± 0.09	3.40	3.03 ± 0.09	3.30	1.63
K ₂ O *	2.59 ± 0.04	2.49	2.54 ± 0.05	2.45	2.77 ± 0.06	2.80	5.20 ± 0.09	5.20	1.03
P	735 ± 28	748	446 ± 25	476	1490 ± 55	1454	200 ± 27	185	0.68
Ba	590 ± 32	565	930 ± 52	992	950 ± 66	930	185 ± 24	178	1.08
Be	2.5 ± 0.3	2.69	1.8 ± 0.2	1.59	3.0 ± 0.4	2.98	17.1 ± 1.1	20.8	0.89
Cd	4.3 ± 0.4	4.5	0.071 ± 0.014	0.079	0.088 ± 0.014	0.11	0.065 ± 0.011	0.063	1.13
Ce	70 ± 4	75	402 ± 16	390	81 ± 8	89	192 ± 5	175	1.27
Co	14.2 ± 1.0	14.7	8.7 ± 0.9	10.1	20.4 ± 2.1	21.8	2.6 ± 0.7	3.02	0.93
Cr	62 ± 4	66.7	47 ± 4	50.8	194 ± 10	175	12 ± 3	13.6	1.21
Cu	21 ± 2	22	16.3 ± 0.9	17.5	22 ± 2	23	4.9 ± 0.5	4.98	0.34
Li	35 ± 1	35.7	22 ± 1	22.6	29.6 ± 1.3	30.5	101 ± 4	113	1.08
Mn	1760 ± 63	1875	510 ± 16	501	920 ± 40	890	240 ± 20	238	0.93
Mo	1.4 ± 0.1	1.35	0.98 ± 0.11	0.96	0.74 ± 0.13	0.86	2.0 ± 0.3	2.29	1.42
Ni	20.4 ± 1.8	21.2	19.4 ± 1.3	20.7	76 ± 8	72.4	5.5 ± 1.4	5.55	0.89
Pb	98 ± 6	102	20 ± 3	19.4	24 ± 3	26.9	32 ± 5	36.8	0.70
Ti	4830 ± 160	4806	2710 ± 80	2836	5870 ± 200	5836	1380 ± 80	1386	1.75
V	86 ± 4	83.7	62 ± 4	66.6	121 ± 8	117	16.5 ± 1.9	16.0	0.75
W	3.1 ± 0.3	2.96	1.08 ± 0.22	0.93	1.04 ± 0.2	1.10	24 ± 2	23.9	2.02
Zn	680 ± 25	682	42 ± 3	45.4	79 ± 7	79.7	44 ± 5	48.0	0.52

① 带 * 号的组分质量分数为%。

[3] 龚迎莉,汪双清,沈斌.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定沉积岩中 15 个元素[J].岩矿测试,2007,26(3):230-232.

[4] 田晓娅,陈超子.ICP-AES 法多元素同时测定土壤、岩石和水系沉积物中基体元素干扰和校正方法的研究[J].光谱实验室,1995,12(3):21-27.

[5] 王水锋,赵承易,刘培斌,张凤君.高频电感耦合等离子体发射光谱法测定官厅水库底泥中的多种元素[J].北京师范大学学报:自然科学版,2003,39(3):365-370.

[6] 谢华林.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石灰石中多种元素[J].冶金分析,2005,25(6):67-69.

[7] 田晓娅,陈超子.应用 ICP-AES 法同时测定土壤中 27 种元素的方法研究[J].土壤通报,1993,14(4):128-132.

[8] 朱春富,吴琼.IC 用高纯试剂中金属杂质分析[J].光谱与光谱学分析,1994,14(3):71-78.

[9] 陈新坤.电感耦合等离子体原子发射光谱法原理和应用[M].天津:南开大学出版社,1987:19.

[10] 王蕾,何红蓼,李冰.碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J].岩矿测试,2003,22(2):86-92.

[11] Yoshisuke Nakamura, Katsuyuki Takahashi, Osami Kujirai, Haruno Okochi, Cameron W McLeod. Evaluation of an axially and radially viewed inductively coupled plasma using an Echelle spectrometer with wavelength modulation and second-derivative detection [J]. *J Anal At Spectrom*, 1994, 9(7): 751-754.

[12] Ivaldi J C, Tyson J F. Performance evaluation of axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1995, 50(10): 1207-1209.

[13] Dubuisson C, Poussel E, Mernet J. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects [J]. *J Anal At Spectrom*, 1997, 12(3): 281-283.

[14] 陈超子,杨京蓉,田晓娅.ICP-AES 同时测定土壤和沉积物中全硼与其它微量及常量元素[J].光谱实验室,1995,12(5):19-21.

[15] Duffy M, Thomas R. Benefits of a dual-view ICP-OES for the determination of boron, phosphorus, and sulphur in low alloy steels [J]. *At Spectrosc*, 1996, 17(3): 128-132.