

ICP-AES 双向测定土壤中铜、锰、钒、锌金属元素的对比研究

张安丰, 杨 刚, 陈 菊, 邓昭祥, 毛 珂, 杨博为, 庞文品, 邓云江

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

[摘 要] 本文采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)轴向和径向测定土壤中铜、锰、钒、锌四种金属元素的含量,比较分析了在不同三酸[硝酸(HNO_3)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO_4)]用量(配比)下对5种国家标准物质的消解性差异和对四种元素轴向和径向测定结果的影响。结果表明:(1)消解过程中f、g、h配比的三酸消解速度较快,d、e次之,a、b、c相对较慢。(2)对于低含量试样径向观测对轴向观测灵敏度较高;同时三酸消解用量不同,其结果差异性不明显,而发现中高含量范围内横向观测比径向观测相对偏差较小,说明了轴向观测效果较好。(3)通过采用f配比的三酸经过前处理进行稳定性分析,结果可知标准偏差(SD)均小于10,相对标准偏差(RSD)均小于5%,对于高含量锰元素横向观测较径向观测稳定性高,其余元素差异性不明显。

[关键词] ICP-AES; 土壤元素; 轴向和径向; 三酸配比

[中图分类号] S132; X833 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2019)-04-0388-07

土壤中金属元素的含量,体现了土壤基体的营养程度,其含量高低对农作物的健康生长影响很大(杜瑞敏等,2018;胡时友等,2016)。一定微量金属元素可以改善植物生长,促进果实成熟,提质还增量。但必需元素,并非越多越好,微量元素补充过量会导致农作物营养失衡,造成病理性伤害,不利于生长,同时也会影响到人类的健康(王子腾等,2018)。近年来,准确检测土壤中重金属含量受到人们广泛的关注,目前,土壤中金属元素的测定方法主要包括原子吸收分光光度法(杨春涛等,2016;任俊涛等,2018)、化学法(杨俐苹等,2000)、微波消解法(申礼鹏,2018;苏海芳等,2018)及电感耦合等离子体发射光谱法(邓云江,2017;那铎等,2018)。化学法实验步骤繁琐、耗时,微波消解法耗时长,原子吸收分光光度法也有一定的缺点,需单元素逐个检测。

针对地质行业测试任务重、任务量大且土壤样品含量差异较大的特点,本文通过ICP法前处理电板加热消解法不同三酸[硝酸(HNO_3)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO_4)]用量(配比)所需时间以及ICP-AES两种观测模式得到的结果差异性

来展开探讨。ICP法双向观测是以横向观测为主附加径向观测的检测模式(毛云中等,2011),可实现全部元素谱线横向测量,全部元素径向测量;部分元素谱线横向测量,部分元素谱线径向测量的工作方式。径向观测,检测灵敏性好,适宜检测痕量和适宜浓度的物质检测;横向观测,灵敏度相对差一些,但是对于高盐分的物质检测有较好的精确度(郑国经,2014)。目前,ICP法双向观测较快速检测土壤中样品少见报道(李芳等,2000;阮桂色,2011;邢夏等,2016;胡春等,2018)。因此,针对土壤样品,本文采用(ICP-AES)双向测定土壤中几种常规金属元素进行了比较分析,为今后相关土壤分析测试研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试验材料、仪器与试剂

1.1.1 试验材料

国家标准物质土壤成分分析样品 GBW07405 (GSS-5)、GBW07451 (GSS-12)、GBW07454 (GSS

[收稿日期] 2019-05-24 **[修回日期]** 2019-09-06

[作者简介] 张安丰(1989—),男,硕士研究生,助理工程师,主要从事岩矿分析和有机分析工作。

[通讯作者] 邓云江(1983—),男,高级工程师,主要从事有机分析、岩矿分析及水质分析工作。

-23)、GBW07455(GSS-26)、GGBW077(GSS-30)共5种样品,均从国家标准物质研究中心购买。

1.1.2 仪器与试剂

仪器与试剂如表1和表2所示。

表1 实验仪器

Table 1 Experiment Instruments

仪器名称	仪器型号	仪器生产厂家
电感耦合等离子体发射光谱仪	Agilent 5100 ICP-OES	安捷伦科技有限公司
控温电加热板	—	青岛山鑫仪器有限公司
分析天平	ME104E	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司

表2 实验试剂

Table 2 Experiment Reagents

试剂名称	等级	生产厂家
硝酸	优级纯	重庆川东化工有限公司
盐酸	优级纯	重庆川东化工有限公司
氢氟酸	优级纯	上海申博化工有限公司
高氯酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 消解试验方法

合等离子体原子发射光谱法》(HJ781—2016),配制不同的消解酸液配比,见表3。

依据《固体废物22种金属元素的测定电感耦

表3 不同酸用量的三酸配比

Table 3 Acid ratio of different acids dosage

序号	加入量(mL)		
	硝酸(HNO ₃)	氢氟酸(HF)	高氯酸(HClO ₄)
a	5.0	5.0	5.0
b	5.0	5.0	4.0
c	5.0	5.0	3.0
d	5.0	5.0	2.0
e	5.0	5.0	1.0
f	5.0	5.0	0.5
g	5.0	5.0	0.3
h	5.0	5.0	0.1

1.3 仪器方法

表4 ICP-AES工作参数

Table 4 Instrumental operating condition of ICP-OES

仪器名称	电感耦合等离子体发射光谱		
仪器型号	5100 ICP-OES	排风量	2.4~5.7 m/s
等离子体气流	12.0 L/min	雾化器流量	0.5 L/min
实验室温度	22℃	辅助气流量	1.00 L/min
冲洗时间	3S	补偿气流量	0.00 L/min
读取时间	10S	观察方式	轴向/径向
RF功率	1 200W	观察高度	8 mm
泵速	20 rpm	稳定时间	5S
重复次数	3次	提升延时	20S

1.4 谱线的选择

ICP-AES 测定元素时,分析谱线至关重要。对于不同的元素,都有不同的原子结构,每种试样会发射各自的光谱效应,形成特征光谱,少的 2-3 条,多的几千上万条,因此在分析时选择合适的分析线非常重要,不用将所有谱线都选出,只需要找出 2-3 条较为灵敏的分析线;高含量元素选择次灵敏线或非灵敏线,低含量选择灵敏线,确保测试元素不产生干扰,分析线选择的原则是检出限低。调阅本仪器分析线数据库并经实验证实,选出干扰元素少的谱线。

1.5 标准曲线的配制

使用含铜、锰、钒、锌四种元素的混合标准储备液配制成浓度为 0.01 μg/mL、0.10 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、5.0 μg/mL、10.0 μg/mL 的标准序列溶液,在设定好仪器参数的条件下,测

定上述系列的标准溶液,绘制成工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 消解时间分析

按照 1.2 试验方法进行记录消解所需时间,见表 5。

由表 5 可知,三酸消解时间随着高氯酸的量减少而减少,说明了高沸点的高氯酸对消解时间影响较大,这也是高氯酸可以赶 HF 的原因。硝酸(HNO₃)可分解金属氧化物,形成金属盐,硝酸随着浓度和反应温度的增加,氧化能力增强。氟化氢(HF)可消解矿物、矿石、土壤、岩石以及硅酸岩,形成四氟化硅挥发除硅,但遇 As、B、Se、Sb、Hg 和 Cr 可使其挥发。具有强氧化性的高氯酸(HClO₄)常与硝酸(HNO₃)混用使有机物消解。据表 5 可知,消解过程中 a 所需时间为 230.8 min,

表 5 不同配比的三酸消解时间表

Table 5 The digestion time of the different ratio of acid

序号	时间 T(min)							
	a	b	c	d	e	f	g	h
GSS-5	230	198	174	135	104	89	88	90
GSS-12	225	190	179	129	98	91	89	88
GSS-23	235	205	168	131	110	92	90	86
GSS-26	228	200	170	138	102	88	87	91
GSS-30	236	203	177	128	109	92	90	87
平均值	230	199	173	132	104	90	89	88

b 为 199.2 min,c 为 173.6 min,d 所 为 132.2 min, e 为 104.6 min,f 为 90.4 min,g 为 88.8 min,h 为 88.4 min。可见 f、g、h 较快,d、e 次之,a、b、c 相对较慢。可见,适量的氧化剂配伍可节省消解时间

和试剂成本。

2.2 不同观测方式数据分析

2.2.1 检出限分析

表 6 方法检出限(mg/kg)

Table 6 Method of detection limit (mg/kg)

序号	铜(Cu)		锰(Mn)		钒(V)		锌(Zn)	
	径向	横向	径向	横向	径向	横向	径向	横向
1	0.15	0.16	0.35	0.39	0.35	0.38	0.06	0.09
2	0.03	0.06	0.74	0.15	0.34	0.21	0.03	0.07
3	0.09	0.18	0.75	0.45	0.35	0.24	0.07	0.18
4	0.16	0.07	0.55	0.18	0.39	0.30	0.14	0.17
5	0.24	0.11	0.87	0.21	0.33	0.18	0.14	0.12
6	0.12	0.31	0.73	0.74	0.24	0.23	0.12	0.06
7	0.24	0.26	0.67	0.15	0.29	0.21	0.09	0.05
标准偏差 SD	0.077	0.09	0.169	0.219	0.049	0.068	0.042	0.053
检出限	0.241	0.298	0.531	0.688	0.153	0.215	0.133	0.165

通过对铜、锰、钒、锌4个项目进行方法检出限验证,结果如下:铜检出限径向观测为0.241 mg/kg、横向观测为0.298 mg/kg;锰径向观测为0.531 mg/kg、横向观测为0.688 mg/kg;钒径向观测为0.153 mg/kg、横向观测为0.215 mg/kg;锌径向观测为0.133 mg/kg、横向观测为0.165 mg/kg。

可见,检出限满足方法要求,发现径向观测较轴向观测灵敏度要高。

2.2.2 精密度分析

通过选用5种国家标准物质以2.1节a-h三酸(配比)进行消解,经过前处理过程,上机检测结果见表7至表10所示。

表7 铜(Cu)含量测试结果(mg/kg)
Table 7 The test results of elements Cu(mg/kg)

编号	GSS-5	GSS-12	GSS-23	GSS-26	GSS-30
	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向
a	126/137	25.3/30.8	27.5/35.2	16.6/20.0	22.2/30.5
b	128/145	27.2/27.2	26.3/30.8	18.6/19.1	23.4/29.3
c	131/149	24.9/32.6	28.9/33.8	17.3/18.5	21.9/27.9
d	135/140	28.1/33.5	29.1/34.7	18.2/18.9	20.8/31.2
e	139/139	29.3/29.1	27.7/29.6	18.8/20.0	24.2/27.3
f	129/141	25.5/32.7	25.3/33.5	20.6/21.7	25.1/28.9
g	137/146	27.2/30.4	24.8/31.4	17.8/19.6	22.3/27.7
h	134/150	26.1/31.2	26.9/33.1	18.7/19.4	24.4/25.6
标准值	144	29	32	19.1	26
SD	4.60/4.81	1.52/2.08	1.56/1.97	1.19/0.98	1.47/1.81
RSD%	3.47/3.35	3.47/3.35	5.70/6.71	5.75/6.01	6.50/4.98
平均相对偏差%	8.96/2.69	8.61/7.80	18.2/5.84	6.86/4.14	13.7/10.4

表8 锰(Mn)含量测试结果(mg/kg)
Table 8 The test results of elements Mn(mg/kg)

编号	GSS-5	GSS-12	GSS-23	GSS-26	GSS-30
	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向
a	1252/1390	709/757	789/890	542/554	319/341
b	1245/1420	689/753	794/906	543/554	320/346
c	1259/1346	688/771	805/913	534/550	326/363
d	1304/1398	698/740	876/867	545/554	334/344
e	1298/1367	704/766	834/873	553/562	348/360
f	1309/1401	737/781	826/884	553/561	339/348
g	1175/1396	726/776	799/867	538/547	323/355
h	1260/1338	710/749	818/871	529/543	321/345
标准值	1360	774	882	561	351
SD	43.4/28.7	17.1/14.2	28.4/17.8	8.46/6.47	10.5/8.07
RSD%	3.44/2.08	2.42/1.86	3.47/2.02	1.56/1.17	3.20/2.30
平均相对偏差%	7.67/2.34	9.43/1.59	7.88/1.68	3.14/1.21	6.43/2.04

表 9 钒(V)含量测试结果(mg/kg)
Table 9 The test results of elements V(mg/kg)

编号	GSS-5	GSS-12	GSS-23	GSS-26	GSS-30
	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向
a	145/156	73.5/85.4	91.4/98.9	66.6/70.1	59.9/61.4
b	148/178	79.1/83.7	93.3/99.1	68.1/69.6	64.4/70.9
c	157/170	76.8/89.0	93.1/109	66.9/70.5	56.6/73.8
d	153/158	82.9/90.7	96.2/112	66.7/69.4	63.5/72.2
e	145/169	81.0/92.5	87.6/106	68.3/70.8	60.0/63.0
f	150/171	76.8/89.0	91.4/108	68.1/70.9	58.0/68.9
g	151/164	82.9/85.7	90.6/99.6	69.7/70.4	59.0/67.0
h	146/158	79.0/82.5	91.1/109	68.3/69.7	56.8/64.9
标准值	166	86	104	72	67
SD	4.24/7.78	3.26/3.52	2.48/5.24	1.05/0.57	2.88/4.46
RSD%	2.84/4.70	4.13/4.03	2.70/4.98	1.55/0.81	4.82/6.58
平均相对偏差%	10.8/3.80	8.86/3.34	13.1/4.54	6.23/2.50	11.4/5.78

表 10 锌(Zn)含量测试结果(mg/kg)
Table 10 The test results of elements Zn(mg/kg)

编号	GSS-5	GSS-12	GSS-23	GSS-26	GSS-30
	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向	径向/横向
a	442/514	66.6/85.1	92.4/98.9	59.9/61.4	85.4/98.9
b	453/504	68.1/79.6	93.3/96.1	54.4/55.9	89.3/99.1
c	464/500	69.9/80.5	94.1/109	72.6/73.8	86.1/93.0
d	445/514	76.7/83.4	90.2/102	54.5/55.2	85.2/96.0
e	473/492	73.3/80.8	87.6/98.9	55.0/58.0	87.6/98.1
f	483/507	70.1/78.9	91.4/96.5	59.8/61.9	91.4/93.5
g	458/487	71.9/76.4	89.6/99.6	54.0/57.0	89.6/94.6
h	479/483	68.3/73.7	91.1/93.6	53.8/54.9	88.1/89.0
标准值	494	78	97	62	92
SD	15.3/11.8	3.26/3.63	2.10/4.67	6.41/6.26	2.20/3.47
RSD%	3.31/2.36	4.62/4.55	2.30/4.70	11.1/10.5	2.51/3.65
平均相对偏差%	7.42/2.23	9.99/3.92	6.33/3.57	11.1/8.22	4.78/4.38

由表可知,不同的三酸配比对结果影响不大,但由于沸点高的高氯酸延长了消解时间,对生产不利,因此选用 f、g、h 的三酸配比更具有实际作用;同时发现在中高含量范围内,横向观测的平均相对偏差(%)在 1.21%~10.4%之间,径向观测在 3.14%~18.2%之间。可知,横向观测较径向观测方式平均相对偏差较小,因此,对中高含量样品的测定,选用轴向观测效果要好。

2.2.3 稳定性分析

为了进一步验证分析方法的稳定性,选取国家标准物质 GBW07401(GSS-5)、GBW07459(GSS-30),采用 f 三酸[硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO₄)]用量(配比:5:5:0.5)消解试样,分别采用横向和径向观测方式平行测定每种样品 12 次,计算其标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD%),结果如下表 11 及表 12 所示。

表 11 径向观测数据表

Table 11 The test results of radial observation

序号	GSS-5				GSS-30			
	Cu	Zn	Mn	V	Cu	Zn	Mn	V
平均值(mg/kg)	144	487	1338	164	26.1	91.9	337	66.8
标准值(mg/kg)	144	492	1360	166	26.0	92.0	351	67.0
标准偏差(SD)	0.94	7.87	9.16	4.38	0.38	0.67	4.00	1.44
相对标准偏差(RSD%)	0.65	1.60	0.68	2.67	1.48	0.73	1.14	2.16

表 12 横向观测数据表

Table 12 The test results of axial observation

序号	GSS-5				GSS-30			
	Cu	Zn	Mn	V	Cu	Zn	Mn	V
平均值(mg/kg)	142	493	1355	168	28.3	93.1	354	69.1
标准值(mg/kg)	144	492	1360	166	26.0	92.0	351	67.0
标准偏差(SD)	0.96	8.08	8.08	4.45	0.41	0.71	3.30	1.56
相对标准偏差(RSD%)	0.68	1.64	0.59	2.65	1.45	0.76	0.93	2.26

由上表可知,两种国家标准物质中4种元素的标准偏差均小于10,相对标准偏差RSD%均小于5%,符合《区域土壤样品分析的质量监控和质量要求规范》测试要求,同时发现对于高含量的锰元素RSD%横向观测较径向观测的值低,验证了高含量试样横向观测较径向观测稳定性更好,其余元素差异性不明显。

3 结论

(1)通过调节和优化适量的氧化剂配伍可节省电板加热消解法前处理消解时间和试剂成本,优选出三酸[硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO₄)]用量(配比)为f(5:5:0.5)、g(5:5:0.3)及h(5:5:0.1)均可。

(2)通过检出限验证,结果表明,对于低含量试样,径向观测较轴向观测灵敏度高,稳定性好。

(3)通过精密度分析,发现中低含量试样在双向观测模式下,差异性不明显,而中高含量试样,横向观测较径向观测稳定性好,如锰元素表现相对不错。可见,针对大量土壤样品的测定,此法易于操作、简便,同时结果快速、准确,可靠。

[参考文献]

杜瑞敏,朱基琛,籍婷婷,等. 2018. 中微量元素肥料的研究现状及

展望[J]. 河南化工,35(4):7-10.

邓云江. 2017. ICP-AES内标法快速测定磷矿中的主要氧化物[J]. 贵州地质,34(1):60-62.

胡春,石文伟,陈惠娟,等. 2018. 不同分析方法测定土壤样品中铅含量的比较[J]. 宁夏农林科技,59(1):14-17.

胡时友,刘凯,马朝红,等. 2016. 中微量元素肥料配合施用对水稻产量和品质的影响[J]. 农村经济与科技,27(23):84-86.

李芳,杨秀环,谢志永,等. 2000. 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,19(3):19-22.

毛云中,孟元华,刘文卫. 2011. 饮用水中钾、钠、钙和镁含量的ICP轴向和径向观测方式检测法[J]. 职业与健康,27(24):2878-2879.

那铎,张琳,马洪波. 2018. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定含硅镁合金中营养元素锶和钙[J]. 中国无机分析化学,08(1):60-63.

阮桂色. 2011. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,01(4):15-18.

任俊涛,班俊生. 2018. 容量瓶消解称量-火焰原子吸收分光光度法测定地质样品中的银[J]. 黄金,39(5):81-83.

苏海芳,戴森,翟永恒,等. 2018. 微波消解-ICP-OES测定土壤中重金属元素[J]. 中国资源综合利用,36(1):28-30.

申礼鹏. 2018. 测定土壤中铜的前处理方法比较—微波消解法和湿法快速消解法[J]. 能源环境保护,32(2):45-46.

王子腾,耿元波. 2018. 国内外主要粮食作物对施用锌肥响应的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报,24(3):805-816.

邢夏,徐进力,刘彬,等. 2016. 电感耦合等离子体发射光谱法在地质样品分析中的应用进展[J]. 物探与化探,40(5):998-1006.

杨春涛,马俊,吉正元,等. 2016. ICP 发射光谱和原子吸收光谱法测定水系沉积物中金属元素[J]. 绿色科技, (20):104-106.

杨俐苹,金继运,梁鸣早,等. 2000. ASI 法测定土壤有效 P、K、Zn、Cu、Mn 与我国常规化学方法的相关性研究[J]. 土壤通报,

31(6):277-279.

郑国经. 2014. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J],34(11):1-10.

Comparative Study of the Amounts of Cu, Mn, V, Zn in the Soil Determined by Dual-viewed ICP-AES

ZHANG An-feng, YANG Gang, CHEN Ju, DENG Zhao-xiang, MAO Ke, YANG Bo-wei, PANG Wen-pin, DEN Yun -jiang

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[**Abstract**] The amounts of Cu, Mn, V, Zn in the soil were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) axial and radial, then analyzed the digestion difference of 5 standard substances with different amount acids [(HNO₃)、(HF)、(HClO₄)] and the influence of four elements on the results of the determination axial and radial. The result showed that: (1) when the ratio of three acid is f, g and h, the digestion is the fastest, then is d and e, the ratio of three acid is a, b and c is the lowest. (2) For low concentration samples, radial observation sensitivity is higher than the axial observation; the difference of the result is not obvious with different amount acids, but the relative deviation of axial observation is less than radial observation, and this indication that axial observation work well for the high content of samples.(3) Pre-treatment for stability analysis use three acid of f ratio, the standard deviation (SD) of the results are all less than 10, the relative standard deviation (RSD) of the results are all less than 5%. For high elements(Mn) of concentration samples, the stability of the result through axial observation is better than radial observation, and the difference in the rest of the results is not obvious.

[**Key Words**] ICP-AES; Soil elements; axial and radial;The ratio of three acid