

ICP-Optical Emission Spectroscopy

作者

Praveen Sarojam, Ph.D.

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

采用Optima 7300 DV型 ICP-OES 表征土壤中 微量金属元素

引言

土壤测试有助于诊断土壤健康，指导特定土壤和不同农作物的补救措施，对国家粮食安全、营养成分的准确性、保持土壤健康和提高土壤肥力是一个不可缺少的手段。基于土壤分析，可以建议农民在肥沃的土壤上生产更多的农产品以及可持续发展。

全球范围内的土壤或多或少的缺乏一个或多个微量营养元素，土壤中微量营养元素分析正变得日益重要。土壤中微量营养元素的比率能确保更高的农业生产率。土壤分析测试主要关注的元素有钾、钙、镁等。在干燥的地区，土壤中经常关注的微量营养元素有铁、锌、锰、铜等，这些元素含量过少或不足，而有些元素如钠含量过高或达到毒性水平。除了微量营养元素分析，环境污染也是一个关注的问题。随着工业生产和废物处置的增加，用于栽培和耕作的农业土壤面临着日益严重的有毒重金属污染。这些元素包括铬、镉、铅等，不是农作物健康生长所需要的。因此，用于农业生产的土壤有必要监测这些有毒重金属¹⁻³。

对大多数土壤分析，（火焰和石墨炉）原子吸收光谱仪是首选。近年来，ICP-OES开始用于土壤样品的快速和多元素同时分析，由于ICP-OES具有耐用和能处理高盐样品的能力，因此对土壤分析越来越重要。然而，相对于石墨炉原子吸收光谱仪，径向观测的ICP灵敏度较低，这一点在测定土壤微量元素时是需要注意的。对大多数元素，轴向观测的ICP-OES可以扩展至亚ppb级，这是由于其提供了一个较长的激发路径可以有效提高灵敏度，从而能够进行超痕量分析测定⁴。对大多数土壤分析元素，使用ICP-OES同时测定，能够节约分析成本。在对土壤样品分析时，基质成分可能有很大不同，包括有些高基质浓度的样品。因此，使用耐高盐样品引入系统是一个重要的硬件和软件保障，可以减少未知干扰。在国际上，采用ICP-OES分析土壤的标准方法，包括美国的EPA 200.7/200.5方法，德国的DIN 38406E22方法，和ISO11885方法⁵⁻⁸。

本工作是利用带SCD检测器的Optima™ 7300 DV 型 ICP-OES，根据波长设置轴向或径向观测（端视或侧视）方向，建立了一个简便、快捷土壤分析方法。微波消解减少了样品制备时间，同时避免了挥发性分析物的损失。微波消解程序参照美国EPA 3052方法⁹。

实验部分

测量采用PerkinElmer公司的Optima™ 7300 DV 型 ICP-OES (Shelton, CT, USA)，配有4.0版本的控制软件（图1所示）。通过SCD检测器与阶梯光学系统结合，Optima 7300 DV ICP-OES可以同时测量所有目标物的波长。根据其波长，用户可以轻松的添加新的元

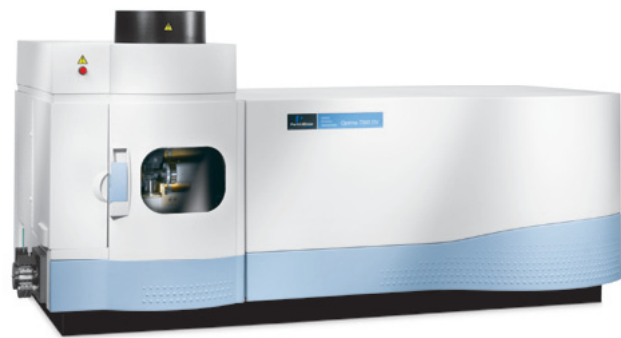


Figure 1. PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES.

素。Optima™ 7300 DV配有40MHz的固态射频发生器，有利于土壤分析，用户可以从750到1500W之间选择最优参数（增量1W）。对高基体样品如土壤，高的RF功率是必须的。

ICP矩管安装在仪器屏蔽箱的水平方向，根据用户选择的波长可以进行轴向或径向（端视与侧视）观测。切割气可以有效消除等离子体尾焰，等离子体的正常分析区可以直接轴向观测，从而最大限度的减少了化学基体效应。

样品引入系统包括Ryton®斯科特雾化室和GemTip™交叉雾化器（图2所示）。Ryton®斯科特雾化室具有耐腐蚀的特性，对大多数无机酸是惰性的，包括氢氟酸（本实验中使用）。GemTip™交叉雾化器是优异的通用型雾化器，可以分析强无机酸，雾化含高达5% 的总可溶解固体的溶液样品（对较高溶解盐分的样品，建议使用GemCone™高盐雾化器，可以处理含高达20%的溶解固体，但需要配合Ryton®斯科特雾化室）。在高盐样品中，矩管优化到最佳位置可提高分析性能，减少喷嘴堵塞。



Figure 2. HF-resistant sample introduction unit.

读数时间使用自动集成模式在1-5秒可变范围内设定。此功能将在实际读数时间开始之前测量各种线路的强度。对高强度的，用较短的读数时间，对低强度的，用较长的读数时间，从而可以优化分析精度。较长的测量时间有利于减少散粒噪声，不利于样品通量（仪器优化条件详见表1）。

Table 1. Optimized instrumental conditions for Optima 7300 DV.	
Parameter	Optimum Condition
Spray Chamber	Ryton® Scott
Nebulizer	Cross flow GemTip™
Injector	Alumina 2 mm i.d.
Sample Tubing	Standard 0.76 mm i.d. (Black-Black)
Drain Tubing	Standard 1.14 mm i.d. (Red-Red)
Quartz Torch	Single slot
Sample Capillary	Teflon® 1 mm i.d.
Sample Vials	Polypropylene
Plasma Aerosol Type	Wet
Nebulizer Start Up	Instant
RF Power	1450 Watts
Nebulizer Gas Flow	0.6 L/min
Auxiliary Gas Flow	0.2 L/min
Plasma Gas Flow	15 L/min
Sample Pump Rate	2 mL/min
Plasma Viewing	Axial, Radial
Processing Mode	Peak area
Auto Integration (min-max)	1-5 sec
Read Delay	60 sec
Replicates	3
Background Correction	1 or 2-point, manual

PerkinElmer的S10型自动进样器（图3）用于高通量样品自动分析。标准、样品、质控样均使用自动进样器引入仪器分析。



Figure 3. PerkinElmer S10 autosampler.

标准、化学试剂和参考物质

PerkinElmer公司的NIST®可溯源标准N9300103, N9300141, N9300281和SPEX CertiPrep®, 标准30-36AS作为储备液用于制备工作标准液。工作标准液的酸溶度要与样品消解的酸浓度匹配（见表4）。标准制备采用体积比稀释法于聚丙烯瓶中(Sarstedt®, Germany)。移液枪和一次性吸头(Brand®, Germany)。河水沉积物（Lot



Figure 4. Multiwave™ 3000 Microwave Digestion System.

No.0800230)和土壤液(Lot No. 0733733)购买于美国高纯标准(South Carolina, USA)。质量控制ICP多元素混合标准溶液购买于SPEX CertiPrep®(New Jersey, USA) (Lot No. 39-86AS and Lot No. 5-139GS)。Suprapur® 级40%氢氟酸、30%盐酸和65%硝酸均购买于Merck®, Germany。

样品制备

取印度不同地点的代表性土壤样品（分别取自花园和农场），研磨后过20目筛备用。按照美国EPA 3052方法对土壤样品进行微波消解，本方法适用于硅酸盐基质、有机物基质和其它的复杂基质样品酸消解，通过采用不同酸组合能够对大多数基质样品进行消解。称取约0.25g土壤样品放入PTFE-TFM消解管里，依次加入9.0mL浓硝酸，3.0mL浓氢氟酸，2.0mL浓盐酸，1.0mL过氧化氢溶液。同时制备样品空白。消解管放入微波消解仪，消解完成后将消解液转移至50mL聚丙烯小瓶，稀释至50mL。制备4个多元素标准溶液，并使每个波长至少有一个标准进行校准。

Table 2. Microwave digestion program as per U.S. EPA 3052.	
Parameter	Optimum Condition
Temperature	220±5 °C
Ramp Time	5 min 30 sec
Hold Time	9 min 30 sec
Cool Down Time	20 min
Pressure	55 Bar
Amount of Soil	0.25 g (nominal)
HF	3.0 mL
H ₂ O ₂	1.0 mL
HCl	2.0 mL
HNO ₃	9.0 mL

结果与讨论

波长选择遵循美国EPA 200.7方法和ISO11885方法，同时要考虑:(1)光谱干扰；（2）样品预期溶度的不同响应。实验选择的分析波长列于表3。需要注意的是，在某些情况下，不选择最灵敏的分析线，以避免光谱干扰。好的系统分辨率能够有效避免土壤样品测

试时受到的干扰。对测定结果进行重处理可以校正分析过程中所受光谱干扰。在本研究中，通过调整优化参数（如调整背景校正）对干扰进行补偿。

Table 3. List of wavelengths and calibration standards used.		
Analyte	Wavelength (nm)	Concentration of Standard (mg/L)
Al	308.212	12.0
Ba	233.520	1.0
Cd	226.499	1.0
Ca	315.881	60.0
Cr	205.557	1.0
Cu	324.756	1.0
Fe	259.934	50.0
K	766.457	10.0
Mg	279.079	30.0
Mn	257.605	1.0
Na	588.984	10.0
Ni	231.602	1.0
Pb	220.350	1.0
Sb	206.833	1.0
V	292.400	1.0
Zn	213.855	1.0

Table 4. Combination of calibration standards used.	
Calibration Standard	Elements
Standard 1	Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn
Standard 2	Ca, Fe, Na, Al, Mg
Standard 3	K
Standard 4	Ba

为了验证系统性能，对标准参考物质进行消解测定。测定值与参考值之间的误差用%表示，结果见表5和表6。准确度和精密度是评价分析性能的重要参数，重现性一般小于1%。值得注意的是，分析高浓度的酸基质时会使分析精度降低。

Table 5. Analysis of certified reference material Lot # 0733733.		
Analyte	Certified Value (mg/L)	% Recovery of Certified Value
Al	500.0	97
Ba	5.0	98
Ca	350.0	99
Cu	0.30	98
Fe	200.0	98
K	200.0	100
Mg	70.0	97
Mn	0.10	100
Na	70.0	97
Ni	0.30	96
Pb	0.40	97
V	0.10	92
Zn	1.0	99

Table 6. Analysis of certified reference material Lot # 0800230.		
Analyte	Certified Value (mg/L)	% Recovery of Certified Value
Al	250.0	96
Ba	0.50	97
Ca	300.0	99
Cr	300.0	98
Cu	1.0	98
Fe	1200.0	98
K	150.0	100
Mg	70.0	98
Mn	8.0	98
Na	50.0	97
Ni	0.50	98
Pb	7.0	97
Sb	0.5	100
Zn	15.0	99

采用ICP软件中的Quality Control Check section功能监测校准的有效性，质控标准在分析时自动校准，可确保在整个分析过程中仪器性能保持一致。表7给出了4小时分析时间内，开始分析和结束分析时QC的回收率，从而确保分析性能的一致性。实际土壤样品的分析结果见表8，平行样结果具有很好的一致性。

Table 7. Quality control check standard recoveries.		
Analyte	First QC Recovery %	Last QC Recovery %
Al	98	104
Ba	98	99
Cd	100	102
Ca	101	100
Cr	103	97
Cu	101	105
Fe	102	102
K	93	105
Mg	107	104
Mn	98	100
Na	95	97
Ni	101	100
Pb	101	99
Sb	97	96
V	104	104
Zn	100	98

Table 8. Analysis results for soil samples.				
Analyte	Garden	Garden Duplicate	Farm House	Farm House Duplicate
Al	10.7%	10.9%	5.60%	5.50%
Ba	317 µg/g	298 µg/g	464 µg/g	418 µg/g
Cd	38.1 µg/g	36.0 µg/g	56.4 µg/g	55.0 µg/g
Ca	0.62%	0.61%	0.27%	0.25%
Cr	266 µg/g	265 µg/g	428 µg/g	431 µg/g
Cu	469 µg/g	457 µg/g	651 µg/g	658 µg/g
Fe	2.40%	2.32%	3.41%	3.47%
K	0.68%	0.69%	0.64%	0.58%
Mg	0.68%	0.70%	0.41%	0.33%
Mn	0.42%	0.41%	0.51%	0.53%
Na	0.46%	0.47%	0.44%	0.42%
Ni	204 µg/g	195 µg/g	391 µg/g	387 µg/g
Pb	35.2 µg/g	32.4 µg/g	41.6 µg/g	53.3 µg/g
Sb	74.5 µg/g	85.0 µg/g	139 µg/g	113 µg/g
V	0.09%	0.10%	0.18%	0.18%
Zn	367 µg/g	354 µg/g	390 µg/g	391 µg/g

结论

Optima 7300 DV ICP-OES能够用于土壤样品的多元素同时分析，并具有优异的准确度、精密度和分析速度。长期稳定性（4小时分析QC回收率）确保了仪器分析运行期间性能的一致，减少了QC和重复样的测试频率。Optima 7300 DV ICP-OES具有分析测定土壤样品中的痕量金属元素的性能。Multiwave™ 3000型微波消解系统是消解土壤样品的有力工具。微波消解后ICP直接测定，可提供土壤样品中金属总量的分析结果，从而指示出生物可利用的、可被植物吸收的或能够迁移的金属离子量。土壤分析可以评估土壤健康，识别土壤问题和营养状况，同时有助于特定土壤和农作物的开发利用。采自农场的土样相对于花园的土样来说，有毒重金属元素如铅、铬、镉、镍等含量较高。这可能是自然原因，也可能是各自区域灌溉的水质问题造成的。基于上述结果，可建议农民进行土壤肥力管理以提高农业生产力和可持续发展。

References

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Soil_analysis
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Fertilizer>
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Soil>
4. PerkinElmer Optima 7x00 Series ICP-OES Systems Brochure
5. U.S. EPA Method 200.7
6. U.S. EPA Method 200.5
7. DIN 38406E22
8. ISO Method 11885
9. U.S. EPA Method 3052

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。