

应用资料

电感耦合等离子体发射光

作者：

Praveen Sarojam, 博士

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484
USA

Optima 7300 DV 电感耦合等离子 体发射光谱测定 土壤特征微量金 属元素的研究

前言

通过土壤检测可以帮助诊断土壤是否健康，同时可以指导进行具有土壤特异性和农作物特异性的修复工作。这对于确保国家粮食安全，营养补充的准确，土壤健康的维护，

以及土壤肥力的提高等都是一个不可缺少的工具。在检测分析的基础上，可以对农民施肥提出建议，以使得土壤更加高产和肥力持久。由于发现全球各地的土壤都或多或少缺乏微量元素，因此土壤中微量元素的分析已变得日益重要。土壤中微量元素的可用性和比例是确保更高农业生产率的重要因素。土壤分析测试主要针对钾，钙，镁等元素进行。在一些比较干燥的地区，由于这些地方的土壤往往会出现铁，锌，锰，铜等微量元素缺乏的情况，因此这些地区的土壤经常会被测量，而另一方面，一些元素（如钠）则存在含量过高或达到有毒浓度的情况。在微量元素分析之外，环境污染问题也是人们的一个重要关注点。由于工业活动和废物处理的增加，如今越来越多的农业种植土地被有毒重金属污染。这些有毒重金属主要有镉（Cd）、铬（Cr）、铅（Pb）等，而且它们都不是农作物健康生长所需要的，因此应该对农业耕种土地中的有毒重金属含量进行监测。¹⁻³

原子吸收分光光度计（火焰和石墨炉）是大多数土壤分析选用的传统仪器。近来，具有测定快速、能够进行多元素同时分析等优点的电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）已被用于分析土壤样品。ICP-OES 分析适应性强，能够分析固体溶解量较高的样品，因此适合分析土壤。然而，径向观测ICP的灵敏度比石墨炉原子吸收低，灵敏度对于ICP-OES测定土壤中微量元素的应用至关重要。而轴向观测 ICP-OES 的应用将许多元素的检测水平降到了亚ppb级。轴向观测允许进行超痕量测量，因为它的发射路径更长，使得灵敏度增强。⁴由于土壤分析需要测定多个元素，因此使用能够进行同步分析的 ICP-OES 在实验成本上也是很经济的。但是，对于这类分析，样品的基体变化很大，而且可能会遇到一些样品的基体浓度很高的情况。在这种情况下，一套耐基体的进样系统就和其他减弱不可预料干扰的硬件和软件一样重要了。目前有多个ICP-OES方法可用于进行土壤样品分析，主要有美国EPA的200.7/200.5、德国的DIN 38406E22，以及全球性的ISO11885。⁵⁻⁸

本文利用基于快速、分段式电荷耦合检测器(SCD)的全谱直读ICP-OES，建立了一个快速、简单、方便的分析水样的方法。该ICP-OES具有双向观测，用户可根据需要，进行观测方式（径向或轴向）选择。该方法使用微波消解进行前处理。微波消解的利用极大地缩短了样品制备的时间，同时也避免了易挥发元素的损失。土壤样品微波消解的程序按照美国EPA3052程序设定。⁹

实验部分

本实验使用PerkinElmer 生产的 Optima™ 7300 DV 电感耦合等离子体发射光谱仪（谢尔顿，美国康涅狄格州，美国），仪器配有ICP4.0版的WinLab32™ 软件，可以对感兴趣的所有分析物波长进行同时测定（见图1）。Optima™ 7300 DV采用专利的最先进的中阶梯光栅二维分光系统和两块专利的面向化学分析的SCD检测器，能同时

对所有波长进行测定。其灵活的波长选择方式让仪器操作人员在实验计划改变时可以轻松的进行新元素或新波长的添加。使用Optima7300 DV测定土壤的另一个好处是仪器配置了一个40MHz自激式固态射频发生器，射频发生器输出的功率范围为750-1500瓦，功率调节的最小步长为1瓦。要准确分析像土壤这样的复杂基体样品，对于河水等复杂基体样品，就需要高能量的RF发生器以产生稳定的等离子体。

ICP炬管被水平安装在屏蔽的炬管箱中，它既可进行轴向观测，也可进行径向观测。这种观测模式使得仪器操作人员可以根据波长来选择观测方式。仪器使用切割气，它能够消除尾焰区低温等离子体的影响，使得能够直接对等离子体的正常分析区进行轴向观测，从而将化学基体的影响降到了最低。

仪器使用的进样系统包括Ryton® Scott雾化室和GemTip™ 十字交叉雾化器（见图2）。Ryton®Scott雾化室使用耐腐蚀的Ryton®材料，这种材料可耐受绝大多数无机酸，包括本研究中使用过的氢氟酸。GemTip十字交叉雾化器是分析无机强酸的性能优秀的通用型雾化器，能够处理固体溶解量为5%的样品。如果需要处理固体溶解量更高的样品，推荐选用GemCone™ 高固体溶解量雾化器，这种雾化器能够处理固体溶解量高达20%的样品，使用时还需要和Ryton®Scott雾化室配合使用一个端帽。通过对炬管位置进行优化，使其处于最佳位置，以改善测定固体溶解量高的样品的性能，同时也尽可能减少中心管堵塞的可能。



图1. PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES



图2. 耐氢氟酸进样系统

方法采用自动积分模式，其读数时间5到20秒可变。这一模式，使得在读数前对各谱线强度进行快速预扫描。对于响应高的谱线，采用较短的读数时间；而对于响应低的谱线，则采用较长的时间以优化其精密度。方法采用3次的重复测量，降低了瞬时噪音。由于仪器分析速度非常快，这对样品通量没有多大影响。仪器详细工作条件见表1。

表1. Optima 7300 DV优化仪器条件

参数	最佳条件
雾化室	Ryton®斯科特
雾化器	GemTip™十字交叉
中心管	氧化铝 内径 2 毫米
进样管	标准 内径 0.76mm (黑色-黑色)
废液管	标准 内径 1.4mm (红色-红色)
石英炬管	单观测槽
样品毛细管	Teflon® 内径 1mm
样品瓶	聚丙烯
等离子体气溶胶类型	湿
雾化器启动条件	即刻启动
射频功率	1450 瓦
雾化器流量	0.6 L/min
辅助器流量	0.2 L/min
冷却气流量	15 L/min
蠕动泵泵速	2 mL/min
等离子体观测	轴向、径向
处理方式	峰面积
自动积分(min-max)	1-5 秒
读数延迟	60 秒
重复次数	3
背景校正	1 点或 2 点，手动

PerkinElmer的S10自动进样器（图3）可用于高通量自动分析。自动进样器将标准溶液和样品溶液引入仪器，测得校准曲线和进行样品分析，以及进行质量控制检查，所有这一切，都将自动完成。



图3. PerkinElmer S10自动进样器

安东帕（Anton Paar®）Multiwave™ 3000微波消解仪（奥地利，见图4）被用于土壤样品的消解（即美国EPA method 3052）。这是一款工业型消解炉，其能通过装配各种配件以达到最优化样品消解条件的目的。这套消解系统使用的转子是8XF100，由8个材料为PTFE-TFM 的100毫升高压罐以及各自的陶瓷保护外套组成。这些消解罐的工作压力为60bar（870psi），能够在260°C高温下工作。所有消解罐的温度通过红外温度传感器监控。使用Multiwave™ 3000微波消解仪极大地缩短了样品前处理的时间，而且密封消解也避免了易挥发元素的损失，确保了分析测定的准确性



图4. Multiwave™ 3000微波消解系统

标准溶液，化学品和有证参考物质

标准储备溶液使用 PerkinElmer NIST® 微量元素校准标准（用于ICP/AAS的分析，基质为酸，N9300103, N9300141, N9300281）和SPEX CertiPrep®36-60 AS标准。标准工作液配制使用的酸和样品消解使用的酸保持一致，以使得基体匹配（本研究使用的混合标准溶液参见表4）。标准溶液工作液由标准储备液

按体积稀释置于聚丙烯瓶中（Sarstedt®公司，德国）。实验中涉及的所有液体转移都使用带一次性枪头的微量移液器（Eppendorf®公司，德国）。本研究验证试验使用有证参考标准物质-河流沉积物中微量金属元素(货号0800230)和高纯度标准溶液制备的土壤溶液(货号0733733)（南卡罗来纳州，美国）。质量控制检查标准溶液使用SPEX CertiPrep®公司生产的ICP分析用多元素标准溶液（新泽西州，美国）（基质为 5% HNO_3 ，货号为 39-86AS 和 5-139GS）。研究使用的酸为德国Merck®公司生产的Suprapur®级氢氟酸40%，30%盐酸和65%硝酸。

样品制备

代表性土壤样品（一个样品采自某花园，另一个样品采自某农舍）采自印度两个不同的地点，磨细后用20目筛子过滤得到极细的颗粒。土壤样品微波消解程序按照美国EPA方法 3052进行（见表2）。这种方法适用于含有硅基体、有机基体和其他复杂基体样品的消解。这个方法的目的是选用对大多数基体都适合的混合酸消解全部样品。直接在PTFE-TFM消解罐中称取大约0.25克样品。然后向每个消解罐中加入9 mL硝酸，3.0 mL氢氟酸，2.0 mL盐酸和1.0 mL过氧化氢。部分消解罐中不加入样品只加入酸，作为分析的试剂空白。密封好消解罐并放置于8XF100转子里，然后进行微波消解。消解完成后，将消解液转入50.0mL聚丙烯瓶中，ASTM®一类水（Millipore®过滤系统，Millipore®公司，比尔里卡，马萨诸塞州，美国）定容至50mL。准备四个多元素标准溶液，这样每条谱线至少有一个标准溶液进行校准。

表2. 微波消解程序（美国EPA 3052）

参数	最佳条件
温度	220±5°C
爬坡时间	5min30s
保持时间	9min30s
冷却时间	20min
压力	55 Bar
样品量	0.25 g
HF	3.0 mL
H ₂ O ₂	1.0 mL
HCl	2.0 mL
HNO ₃	9.0 mL

结果和讨论

本研究参考美国环保署方法200.7和国际标准化组织（ISO）条例11885选择谱线，选择时考虑以下两方面内容：（a）不受光谱干扰；（b）依据待测元素在样品中可能的含量，所对应的不同灵敏度。本实验选择的分析谱线见表3。值得注意的是，为了避免光谱干扰，部分元素没有选择最灵敏谱线进行测定。由于Optima 7300 DV的分辨率很好，因此可以保证在测定典型土壤样品时测量不受干扰。为了防止任何意外光谱干扰的发生，在分析过程中产生的所有光谱都会被储存以便于进行再处理检查。在本实验中，观测到的干扰可以通过调整再处理参数（例如：调整背景校正点）进行补偿。

表3. 使用的波长和校准标准

分析元素	波长 (nm)	标准溶液浓度 (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

表4. 校准曲线使用的混合标准溶液

校准曲线标准溶液	元素
标准溶液 1	Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn
标准溶液 2	Ca, Fe, Na, Al, Mg
标准溶液 3	K
标准溶液 4	Ba

为了保证测量的准确，在测定消化好的土壤样品的同时还测定了有证标准参考物质。准确性通过有证标准参考物质检测值与标准值之间的差别计算得到（表示为%）。请注意所有检测元素都没有出现在有

证参考物质中。结果列于表5和表6。由结果可见，本实验的准确性和精密度都非常好。样品重复测量偏差小于1%。这是非常好的，因为本文实验的分析测试是在高浓度的酸性基体下进行的，而酸度过高往往会影响实验的精密度。

表5. 有证参考物质（货号0733733）分析结果

分析元素	认证浓度 (mg/L)	认证浓度回收率 (%)
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

表6. 有证参考物质（货号0800230）分析结果

分析元素	认证浓度 (mg/L)	认证浓度回收率 (%)
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

表7. 质量控制检查标准溶液回收率

分析元素	首次质控回收率 (%)	末次质控回收率 (%)
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

表 8. 土壤样品分析结果

分析元素	花园-1	花园-2	农舍-1	农舍-2
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

校准曲线的有效性通过ICP软件WinLab32的质量控制检查模块进行监测。质量控制检查按一定间隔设置在样品分析中，以确保在无人值守自动进样分析时，仪器的性能能够在一定时间内保持稳定。表7列出了4小时分析测定分析开始时和分析结束时的质控标准溶液回收率，因此能够验证仪器性能的一致性。土壤样品的分析结果列于表8。由表8可见，样品重复测定的结果具有极好的一致性。

结论

本研究使用全谱直读ICP-OES (Optima 7300 DV) 分析土壤环境样品。该方法具有多元素同时测定、准确性好、精密度高、分析速度快、方法适应性好等特点，能够满足通常情况下土壤样品分析的要求。超过4小时的质控回收率证明仪器具有良好的长期稳定型，这就保证了分析过程中校准曲线的一致性，同时使质控步骤更少，样品重新测量最少。使

用Optima 7300 DV ICP-OES能够满足土壤样品中极低含量微量金属元素的测量要求。按照美国EPA方法3052， Multiwave™ 3000微波消解仪是消解土壤样品的理想工具。各种不同土壤样品经微波消解后，使用ICP分析能够测得全部金属的含量。土壤中金属总含量能够表征生物利用性、植物利用性，及离子迁移量。这种类型的分析可以用来评估土壤健康，以发现问题土壤和查明其营养状况，并为制定专门针对土壤和作物的解决方案提供帮助。研究结果表明，从农场采集的土壤样品比从花园采集的土壤样品含有较高浓度的Pb, Cd, Cr, Ni等有害重金属。这可能是由自然因素造成，也可能是因为个别地区灌溉用水的水质造成。在这项研究的基础上，可以对农民的土壤施肥管理提供建议，以提高农业生产力和可持续发展

参考文献

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.

大中华区总部

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：(800) 762 4000 或 (021) 3876 9510

传真：(021) 5895 3643

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>

版权所有©2010, 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。

2011_009438_01_CN