

碱熔 ICP-AES 法测定土壤中的多元素含量

ICP-127

摘要：参考《土壤和沉积物 11 种元素的测定碱熔 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(征求意见稿)最新环境验证标准和《ISO 14869-2: 2002》方法标准,采用碳酸钠和硼酸作为熔剂,碱熔法处理土壤样品,测定其中的 Si、Al、Ba、Ca 等多元素含量。该样品处理方法样品处理能力强、硅等待测元素损失小,尤其弥补了目前标准方法中重量法测定硅量(GB 6730, 10-1986)及钼蓝分光光度法测定硅量(GB11064, 8-89)测定复杂、分析元素单一等不足。实验结果表明,该方法线性相关系数良好, $r > 0.9999$,测定结果与土壤 GSS-3、ESS-1 标准值吻合。

关键词：土壤碱熔 ICP-AES 硅

金属元素中,重金属在土壤和沉积物中不能被微生物分解,可不断积累,并为生物所富集,通过食物链传递,对人类造成威胁,甚至有些重金属在土壤和底泥中可被微生物转化为毒性更大的化合物。锰为岩石和土壤的组成部分,常与铁同时存在,锰是人体必需的一种微量元素,在许多酶系统中起着重要作用。在全国土壤状况调查中,锰是必测项目之一。硅能促进人体骨的代谢,起到强壮骨骼的作用,也具有降血压抗衰老功能,但是游离 SiO_2 是引起矽肺的主要物质。随着对环境酸化问

题的深入研究,人们发现铝浓度的增加是造成鱼类和大量水生物死亡的致毒因子,微量铝与人的健康也有着密切的联系。

本文参考《土壤和沉积物 11 种元素的测定碱熔 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(征求意见稿)最新环境验证标准和《ISO 14869-2:2002》方法标准,研究建立碱熔法处理土壤样品,测定土壤中铝、钡、钙、铁、镁、锰、硅、钒的电感耦合等离子体发射光谱法。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用无水碳酸钠、硼酸为分析纯试剂,硝酸和盐酸为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

按照 2:1 比例称取一定量的无水碳酸钠、硼酸,置于氧化铝陶瓷研钵中充分研磨,使试剂混匀。称取 3 g 混合试剂于铂金坩埚中,准确称取 0.2 g 土壤样品,置于铂金坩埚中,搅拌并震荡试剂,使之与样品充分混匀。马弗炉温度升至 1000℃后,将坩埚放入马弗炉,并保持马弗炉温度不变。15~20 min 后取出坩埚,待坩埚稍冷后置于电热板上低温加热。向铂金坩埚中加入一定量 6 mol/L 的盐酸,适时转移出溶液并加入新的盐酸,直至熔融物全部溶解。将所有溶液转移至 500mL 容量瓶,加酸使得最终的溶液中含有 32 mL 盐酸、8 mL 硝酸,定容至刻度,测定 Al、Ba 等元素含量,稀释 100 倍后测定 Si 元素含量。基体匹配法配制所需的混合标准溶液。

1.4 方法原理

将土壤或沉积物样品与碱性熔剂(无水碳酸钠或碳酸锂、硼酸或偏硼酸锂/四硼酸锂)混合,在高温下熔融全分解,冷却后用酸(硝酸/盐酸)提取熔块,将提取液定容至一定体积待测;采用同样的熔剂和酸对标准溶液进行基体匹配。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定提取液中铝、钡、钙、铁、镁等元素的含量。

1.5 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

结果讨论

2.1 标准曲线

使用无水碳酸钠和硼酸基体匹配法配制 Al、Ba、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Si 和 V 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al	394.403	0	2	5	10	20	40	--
Ba	455.403	0	0.1	0.2	0.5	1	--	--
Ca*	315.887	0	0.1	0.2	0.5	1	5	20
Fe	259.940	0	0.1	0.2	0.5	1	5	20
Mg*	280.270	0	0.1	0.2	0.5	1	5	40.0
Mn	257.610	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1	--
Si	288.158	0	0.1	0.2	0.5	1	5	--
V*	292.402	0	0.005	0.01	0.025	0.05	0.5	--

注：*径向观测

岛津 ICPE-9820 轴向和径向自动切换可同时分析高低含量的元素。

部分元素标准曲线如下：

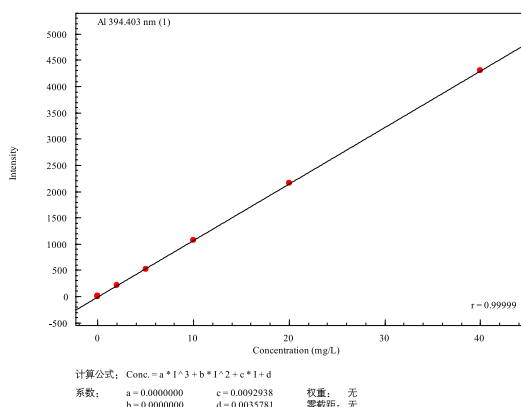


图1 铝的标准曲线

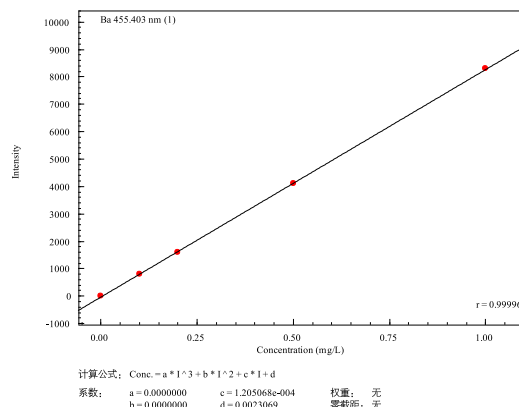


图2 钡的标准曲线

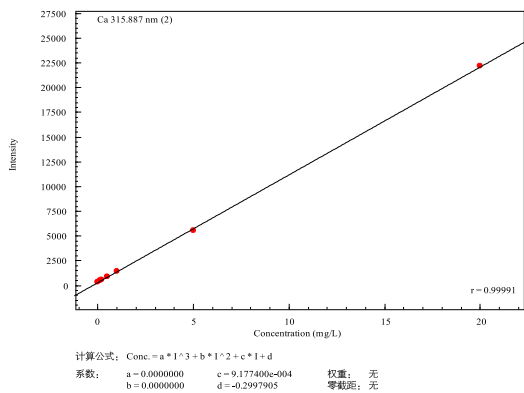


图3 钙的标准曲线

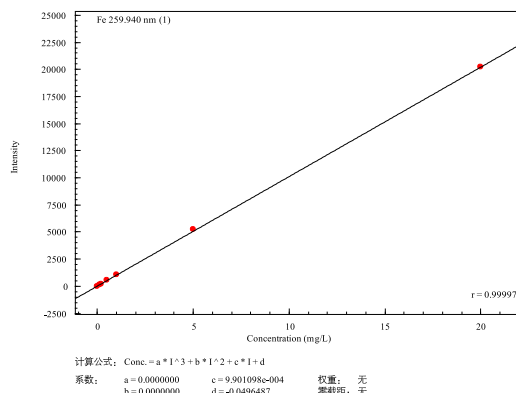


图4 铁的标准曲线

2.2 部分元素谱峰轮廓

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能，可以从全部波长范围的测定数据中，在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息，自动确定最佳波长，见图 5~ 图 8。分析者只需指定元素并选定波长，测定样品后即可得到最佳波长的分析结果。

Al 394.403 Best

条件1

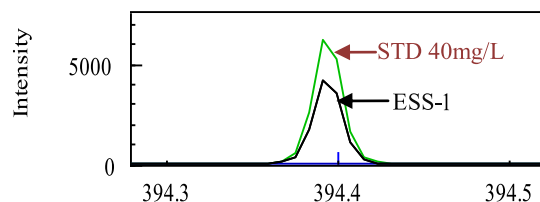


图5 铝的谱峰轮廓

Ba 455.403 Best

条件1

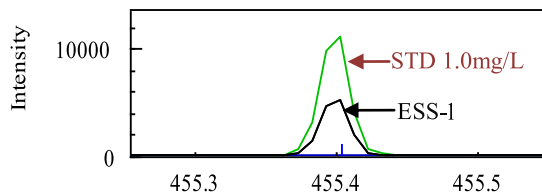


图6 钡的谱峰轮廓

Ca 315.887 Best

条件2

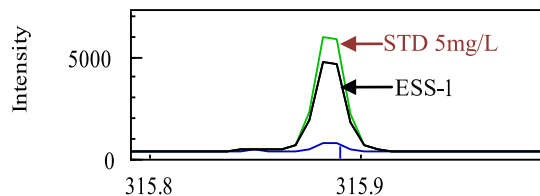


图7 钙的谱峰轮廓

Fe 259.940 Best

条件1

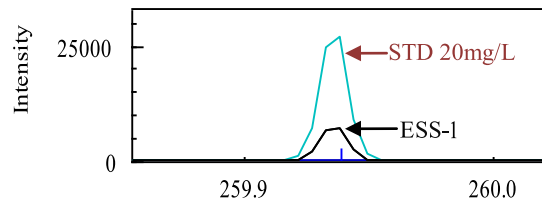


图8 铁的谱峰轮廓

2.3 土壤中多元素分析结果及检出限

使用碱熔 ICP-AES 法测量土壤标准品 GSS-3、ESS-1 中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，各元素检出限及测定结果见表 3。

表3 土壤GSS-3样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	标准值成分	GSS-3 标准值	GSS-3 测定结果	单位	RSD (%)
Al	0.01	Al ₂ O ₃	12.24±0.14	12.61	%	1.32
Ba	0.0003	Ba	0.121±0.011	0.122	%	1.45
Ca	0.009	CaO	1.27±0.06	1.26	%	0.34
Fe	0.003	Fe*	1.44±0.05	1.46	%	2.11
Mg	0.003	MgO	0.58±0.05	0.58	%	1.94
Mn	0.0004	Mn	304±21	302	mg/Kg	2.26
Si	0.02	SiO ₂	74.72±0.29	73.8	%	1.28
V	0.0009	V	36±4	36	mg/Kg	3.63

注：* 因土壤中铁以 FeO 和 Fe₂O₃ 两种形式存在，按照总铁含量计算。

表4 土壤ESS-1样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	标准值成分	ESS-1 标准值	ESS-1 测定结果	单位	RSD (%)
Al	0.01	Al ₂ O ₃	13.42±0.04	14.36	%	0.61
Ba	0.0003	Ba	618±24	632	mg/Kg	0.20
Ca	0.009	CaO	3.50±0.08	3.64	%	0.28
Fe	0.003	Fe*	2.95±0.1	2.90	%	1.32
Mg	0.003	MgO	1.32±0.06	1.33	%	1.74
Mn	0.0004	Mn	1097±27	1092	mg/Kg	1.20
Si	0.02	SiO ₂	65.40±0.38	72.20	%	1.81
V	0.0009	V	77.5±3.1	77.0	mg/Kg	0.69

注：* 因土壤中铁以 FeO 和 Fe₂O₃ 两种形式存在，按照总铁含量计算。

实验结果表明，该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。

岛津 ICPE-9820 采用双向同时观测、节省待机时气体和电力消耗的 Eco 模式以及无需吹扫的真空型光室（可使用工业氩气），大大降低了运行成本。

结论

参考《土壤和沉积物 11 种元素的测定碱熔 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）最新环境验证标准和《ISO 14869-2:2002》方法标准，采用碳酸钠和硼酸作为熔剂，碱熔法处理土壤样品，溶解后测定其中的 Si、Al、Ba、Ca 等多元素含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，测定结果与土壤 GSS-3、ESS-1 标准值吻合。该样品处理方法样品处理能力强、Si 元素等待测元素损失小，可用于测定土壤和沉积物样品中的硅及其他元素含量。