

# 电感耦合等离子发射光谱仪 ( ICP ) 测土壤中的金属元素

高龙飞

中国石化塔河炼化质检中心环境监测站 新疆 阿克苏 842000

**摘要:** 本论文研究了电感耦合等离子发射光谱仪 ( ICP ) 在土壤中金属元素的测定应用。通过对一系列土壤样品进行分析, 证明了ICP技术的高灵敏度以及对多种金属元素的同时测定能力。同时, 通过控制实验条件和校准操作, 可以获得高精度和重复性的结果。结果表明, ICP技术可作为快速、准确分析土壤中金属元素含量的有效手段。

**关键词:** 电感耦合等离子发射光谱仪; 土壤; 金属元素; 灵敏度; 准确性

## 1 原理和操作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪是一种基于电感耦合等离子体 ( ICP ) 激发的光谱分析仪器。ICP是一种稳定的等离子体, 其能够将样品原子激发成带电的离子态并发射光谱信号。ICP的激发温度很高 ( 超过7000K ), 可以分解样品中的有机物和无机物, 获得更高的灵敏度和分辨率。ICP设备由等离子体生成器、质谱仪、射频发生器等组成。操作前需要将样品处理好, 包括去离子水去离子和剖面。同时, 仪器也有许多操作条件需要调整, 如气体流量、射频功率、燃烧室温度等, 这些操作条件的控制能够影响到ICP的分析结果和普适性。

## 2 样品采集

选择场地时, 需要避免明显的人工影响, 如污染源、道路、工厂和建筑物。采样工具要求干净、无聚合材质, 并进行严格的消毒。在采样过程中, 避免手套、容器和采样器触摸地面或灰尘。土样必须细心的处理, 不能颠簸, 也不能扬起尘土<sup>[1]</sup>。

## 3 样品制备

实验选用不同含量的标准土壤和待测试土壤作为样品。样品先要进行筛分处理, 并去除显然与土样无关的物质如树叶、杂草、石块等杂物。样品预处理包括空气干燥, 分散和过筛<sup>[2]</sup>。样品先在70°C的烘箱内干燥至恒定重量, 然后在天平上称称, 称取0.5g左右的样品加到250mL锥形瓶瓶中。

### 3.1 样品的消解

国标采用的消解方法就是用各种酸在高温环境下破坏复杂的土壤结构, 最后制成澄清、透明、适于仪器检测的水溶液<sup>[2]</sup>。由于土壤结构的复杂性, 要检测土壤的成分, 特别是其中重金属元素的含量, 必须进行消解。其重金属元素的分析难点在于如何获得消解完全的清澈溶液。目前其前处理方法主要有: 敞口消解、高温密闭和微波消解三种<sup>[1]</sup>。

### 3.1.1 敞口消解

称取0.25-0.5g样品, 加入10mL盐酸, 低温消解至剩余3-5mL, 之后依次加入5mL硝酸、10mL氢氟酸和1mL高氯酸, 加盖加热数小时后, 开盖, 电热板赶酸至高氯酸冒烟后, 以硝酸或是盐酸加热提取盐类, 消解液以仪器测试<sup>[1]</sup>。

### 3.1.2 高温密闭消解

准确称取0.1g~0.2g ( 100目 ) 的土壤样品于内套聚四氟乙烯坩埚中, 用几滴水润湿后再加入硝酸3mL, 氢氟酸1.0mL, 摇匀后将坩埚放入不锈钢套筒中, 拧紧在180°C的烘箱中消解8h, 取出。冷却至室, 取出内坩埚, 用水冲洗盖的内壁置于电热板上在100~120°C加热除硅, 待坩埚内剩余约2~3mL溶液时, 加入1mL高氯酸, 调高温度至170°C, 蒸至冒浓白烟后再缓蒸至近干, 用2%稀硝酸冲洗内壁, 定容至50mL。

### 3.1.3 微波消解

准确称取0.1-0.2g ( 100目 ) 的土壤样品, 置于消解罐中, 加入1mL浓盐酸和4mL浓硝酸, 1mL氢氟酸和1mL双氧水, 将消解罐放入微波装置, 设定程序, 使样品在10min内升高到175°C, 并在175°C保持20min。冷却至室温, 消解后小心打开消解罐的盖子, 然后将放在赶酸仪中于150°C敞口赶酸, 至内容物近干, 冷却至室温后用去离子水溶解内容物然将液转移于50ml容量瓶中, 用去离子水定容至50ml<sup>[3]</sup>。

## 4 仪器设备

ICP仪器主要由以下部分组成: 射频用电源、玻璃切管、负载线圈、感应线圈、气体通道和离子化室, 以及光谱仪主机和数据处理系统等配件。

### 4.1 开机

依次打开总电源、稳压电源、仪器电源、氩气 ( 分压设定值0.7MPa )、氧气 ( 分压设定值0.4MPa, 只有进行有机试样测试时, 才使用氧气 ), 计算机、双击桌面

图标 (ICP ANALYZER PRO)。

#### 4.2 点燃等离子体

打开外部排风, 点击右上角 < 仪器存取和信息 >, 点击 < 固态发生器 > 菜单中的 < 冲洗关 >, 冲洗5分钟; 点击 < 启动等离子体 > 开始点火, 点火成功后预热30分钟左右; 此时, 需要蠕动泵运转, 用蒸馏水平衡雾化室等部件。打开 < 系统信息 > 的窗口, 可以查看仪器硬件状态或参数。

#### 4.3 关机

测量完所有样品后, 将进样管放入高纯水中或2-5%的稀硝酸中 (适用于无机样品测试, 清洗进样系统5-10分钟。然后点击 < 等离子体 >, 熄灭等离子体。待仪器冷却10分钟后, 关闭排风及氩气, 松开蠕动泵上软管。

### 5 实验步骤

#### 5.1 样品溶解

样品经过加入10mL浓盐酸和3mL浓硝酸混合液在消解瓶中加热并恒温彻底溶解。

#### 5.2 ICP测量

##### 5.2.1 建立方法

(1) 可在左侧导航下, 点击[方法], 然后在左上侧, 点击[新建]或者[复制方法], 建立自己的方法。推荐使用[复制方法], 可以代入安装时经优化的测量条件。建立新方法后, 出现如下对话框, 输入自己的方法名称等, 然后点击[确认], 会产生自己的新方法名称, 比如16elements。对于每一个建立新方法, 需要建立[工作簿], 如下图点击工作簿的[新建], 出现[新工作簿], 输入名称, 最后点击[创建], 产生新的工作簿, 可设置样品、稀释、打印等功能。最后, 点击[保存并激活]按钮, 即可。

(2) 点击[2谱线选择], 接着, 双击[PTE选择谱线]。接着, 双击[PTE选择谱线], 在[元素周期表]中, 右单击元素, 即可加入需要的元素及谱线, 接着可加入不同谱线, 将其添加进入, 最后保存。接着, 点击[3测量条件], 查看、改正测量条件。接着点击[4标准定义]右, [添

加], 输入[认证的元素浓度], 在[单位]下, 更改为自己需要的单位。接着点击[测量标准], 按照顺序, 点击[测量]开始测量, 第一个结束后, 点击[完成], 继续下一个, 如此, 全部完成。标准样品测量完成后, 点击[计算], 完成全部标准样品的校准计算。接着点击[谱线定义], 在右上[设定谱峰]、[设定背景位置]、操作, 总计3步, 最后点击[保存]。

(3) 点击[回归], 点击每一个元素的波长曲线, 查看不好的标样点, 将[使用]的[√]去掉, 不参与计算, 最后点击[保存], 如此反复; 至此, 工作曲线建立完成, 最小相关系数要求 (0.996)。对于[回归]后, 相关系数未达到0.996, 而且测试线性不好的谱线, 可回到[谱线定义]中, 选中不需要的谱线, 点击右侧的[Delete删除图标], 将其删除。

##### 5.2.2 测试样品

(1) 在[手动测量]界面, 查看、点击左下侧[工作簿和方法], 是否是自己选择建立的工作曲线, 即工作方法; 然后, 点击[复制 (设置测量次数)], 输入[样品编号], [稀释值], 点击[测量], 仪器会自动完成测量。

(2) 可在[分析]界面, 点击左侧导航[结果], 查看以前保存的检测数据, 选中样品后, 点击[打开], 可将以前保存的检测数据, 调入到当前分析界面, 进行查看、打印等操作。

#### 5.3 质量控制

5.3.1 流程空白, 要求每批次流程空白必须低于或是相当于分析方法的检出限。

5.3.2 校准曲线, 以标准曲线法进行, 标准点不少于5个浓度梯度, 各元素的线性相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

5.3.3 测试稳定性, 每测试20件样品测试一个标准曲线的中间浓度点, 测试的相对偏差应控制在10%以内。

5.3.4 准确度, 分析的同类有证标准物质, 分析值在给定的参考值的不确定度范围内。

5.3.5 精密度, 平行双样的相对偏差RD在表1的范围。

表1 金属元素含量测定数据

检测项目	含量范围 (mg/kg)	精密度		准确度	
		室内相对偏差 (%)	室间相对偏差 (%)	加标回收率 (%)	相对误差 (%)
总镉	< 0.1	35	40	75-110	40
	0.1-0.4	30	35	85-110	35
	> 0.4	25	30	90-105	30
总汞	< 0.1	35	40	75-110	40
	0.1-0.4	30	35	85-110	35
	> 0.4	25	30	90-105	30
总砷	< 10	20	30	85-105	30
	10-20	15	20	90-105	20
	> 20	10	15	90-105	15

续表:

检测项目	含量范围 (mg/kg)	精密度		准确度	
		室内相对偏差 (%)	室间相对偏差 (%)	加标回收率 (%)	相对误差 (%)
总铜	< 20	20	25	85-105	25
	20-30	15	20	90-105	20
	> 30	10	15	90-105	15
总铅	< 20	25	30	80-110	30
	20-40	20	25	85-110	25
	> 40	15	20	90-105	20
总铬	< 50	20	25	80-110	25
	50-90	15	20	85-110	20
	> 90	10	15	90-105	15
总锌	< 50	20	25	80-110	25
	50-90	15	20	85-110	20
	> 90	10	15	90-105	15
总镍	< 20	20	25	80-110	25
	20-40	15	20	85-110	20
	> 40	10	15	90-105	15
其他元素	<= 10MDL	30	/	80-120	/
	> 10MDL	20		90-110	

6 实验数据

器进行分析,分析结果如下表2、3、4

采集三份实际土壤样品,经过样品前处理,用ICP仪

表2 实际土壤 (路边土)

分析项目	铁	钙	镁	钠	钾	铜	锌	硅	镍
含量 (mg/kg)	66.88	85.00	32.80	54.95	8.8	20.1	55.48	65.48	0

表3 实际土壤 (园林土)

分析项目	铁	钙	镁	钠	钾	铜	锌	硅	镍
含量 (mg/kg)	23.30	44.25	33.7	55.6	102.3	35.5	107.98	0.320	0.2

表4 实际土壤 (花盆土)

分析项目	铁	钙	镁	钠	钾	铜	锌	硅	镍
含量 (mg/kg)	102.3	99.3	55.3	74.2	33.6	1.20	110.3	0.36	0

因实验室没有不同含量的标准土壤,暂时未分析标准土壤样品。

7 结果与讨论

本实验利用ICP技术分析了不同含量的实际待测土壤样品。结果显示,ICP技术具有高灵敏度和多元素同时检测能力。并且本实验经过多组实验数据校正,具有很高的重现性和准确性。电感耦合等离子体发射光谱法可测定Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、Mn、Be、V和Cd等多种元素。ICP-OES测试这些多元素检出限较高;但是光谱干扰多,要选择合适的光谱分析线,必要时干扰校正;ICP-OES测试漂移比较严重,尤其是环境温度的影响,以测试标准曲线点严格监控,超出允许的偏差范围即需要重新做校准曲线。

结论

本论文研究了电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)在土壤中金属元素的测定应用。结果表明,ICP技术可以快速、准确地分析土壤中多种金属元素的含量,可作为一种有效的污染监测手段。因此,ICP技术在土壤污染的应用和环境保护领域具有广泛的应用前景。

参考文献

[1]李保国,李永涛,任图生,等.土壤采样与分析方法[M].北京:电子工业出版社,2022:28-33.  
 [2]徐继刚,王雷,肖海洋,等.我国水环境重金属污染现状及检测技术进展[J].环境科学导刊(Environmental Science Survey),2010,29(5):104-108.  
 [3]吴雪英,魏雅娟,江荆,等.氯化亚锡还原-原子荧光光谱法测定银精矿中汞[J].中国无机分析化学,2018,8(2):1-4.