

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.03.011

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定环境土壤中镧、铈、铷、锶

马荣生¹ 王昕^{2*} 崔海洋³

- (1. 吉林市生态环境监控中心, 吉林 吉林 132012;
2. 吉林省吉林生态环境监测中心, 吉林 吉林 132012;
3. 中国建筑材料工业地质勘查中心, 吉林总队, 长春 130000)

摘要 基于 HNO₃-HF-HCl 酸消解体系, 建立微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定环境土壤中镧、铈、铷、锶 4 种元素的方法。利用恒定的氩气流作内标校正土壤基体干扰, 采用径向观测多重谱线拟合技术(MSF)校正光谱干扰, 提升方法的检出限和精密度。结果表明, 方法校准曲线 $r > 0.999$, 检出限在 1.5~7.0 μg/g, RSD 在 0.90%~5.7%, 加标回收率 83.0%~117%, 用 GSS-8、GSS-13 标准样品验证, 效果良好。

关键词 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 环境土壤; 光谱干扰

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2021)03-0056-04

Determination of Lanthanum, Cerium, Rubidium and Strontium in Environmental Soil by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion

MA Rongsheng¹, WANG Xin^{2*}, CUI Haiyang³

- (1. Jilin Ecological Environment Supervisory Control Center, Jilin, Jilin 132012, China;
2. Jilin Ecological Environment Monitoring Center of Jilin Province, Jilin, Jilin 132012, China;
3. Jilin Branch of China National Geological Exploration of Jilin province Changchun, Jilin 132012, China)

Abstract Based on HNO₃-HF-HCl acid digestion system, a new method to determine lanthanum, cerium, rubidium and strontium in the environmental soil samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry under microwave digestion instrument was established. Argon is used as internal standard to correct soil matrix interference. The detection limit and precision of the ICP-OES method were improved by means of using the radial observation mode and the multi spectral line fitting technique (MSF) to correct the spectrum interference. The calibration curve $r > 0.999$, the detection limit of the method was 1.5—7.0 μg/g and RSD was 0.90%—5.7%, the recovery was 83.0%—117%. Using the new method to analysis the national standard soil samples of GSS-8, GSS-13, the determination of the value of each element is consistent with the standard value.

Keywords microwave digestion instrument; ICP-OES; environmental soil; spectral interference

收稿日期: 2020-11-04 修回日期: 2020-12-23

作者简介: 马荣生, 女, 工程师, 主要从事环境监测领域分析研究。E-mail: 1260625918@qq.com

* 通信作者: 王昕, 男, 助理工程师, 主要从事重金属检测研究。E-mail: 1142727434@qq.com

引用格式: 马荣生, 王昕, 崔海洋. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定环境土壤中镧、铈、铷、锶[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 56-59.

MA Rongsheng, WANG Xin, CUI Haiyang. Determination of Lanthanum, Cerium, Rubidium and Strontium in Environmental Soil by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 54-59.

前言

在环境监测领域,目前尚无土壤中镧、铈、铷、锶等稀土元素的国家标准分析方法。市场上主要存在的重金属分析方法主要有原子吸收分光光度法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[1-2]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[3]等。其中原子荧光光谱(AFS)法适用于土壤中砷、硒、锑、汞等类金属元素的分析,原子吸收光谱(AAS)法作为最常规的分析技术手段,对难电离元素分析精度较差,适测元素的范围受到限制。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有灵敏度高、干扰小、检出限低的优势,但是通常来说适用于 ng/g 级的土壤重金属痕量分析,对于土壤中 $\mu\text{g/g}$ 级的元素分析效果较差。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法适用于土壤中 $\text{ng/g} \sim \mu\text{g/g}$ 级的元素分析,线性范围较宽,对难电离元素也有很好的分析效果^[4]。

电热板法和微波消解法作为湿法消解最常用的技术手段,在土壤分析领域普遍使用。电热板法以其价格低廉,操作简单的优势备受青睐,但是耗时长,敞开式消解对人伤害较大,容易引起结果偏低,这些弊病也亟待解决。微波消解法在密闭空间对土壤样品全方位、立体式加热消解,可以将土壤中的元素最大程度地释放出来,增加确保测试结果的准确性^[5-8]。综合考虑,本实验采取 $\text{HNO}_3\text{-HF-HCl}$ 酸消解体系对土壤中镧、铈、铷、锶进行微波消解。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司),调谐后工作参数见表 1; MARSX 微波消解仪(美国培安公司);温控电热板(莱伯泰科仪器公司);万分之一天平(梅特勒托利多)。

氩气(纯度 $> 99.999\%$);特氟龙消解罐(TFM)。

中土壤标准物质 GSS-8、GSS-13(科院廊坊地球物理地球化学勘测研究所研制),土壤消解试剂 HNO_3 、 HCl 、 HF 均为国药集团优级纯试剂。

镧(La)、铈(Ce)、铷(Rb)、锶(Sr)标准储备溶液($100 \mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

通过逐级稀释配制镧(La)、铈(Ce)、铷(Rb)标准系列溶液 0、5、10、25、50、100、200 ng/mL ,锶(Sr)标准系列溶液 0、5、25、50、100、250、500 ng/mL ,介

质为硝酸(3%)混合而成。

表 1 ICP-OES 调谐参数

Table 1 ICP-OES tuning parameters

参数名称	调谐值	参数名称	调谐值
射频功率/W	1 550	样品流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.7
等离子体气流量(Ar)/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	13	积分模式	峰面积积分
辅助气流量(Ar)/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.3	积分点数	3
雾化气流量(Ar)/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.6	重叠校正	无
观测模式	径向观测	背景修正	2 点
观测距离/mm	10	延迟时间/s	60
内标气流量(Ar)/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.6	校准方程	线性有截距

1.2 微波消解仪程序设置

将土壤标准物质放入烘箱干燥,之后称量 0.2 g(精确至 0.000 1 g)土样放入微波消解罐底部,分别加入 3 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸、2 mL 盐酸,将消解罐固定好放入微波消解仪中,按照表 2 进行程序升温。程序运行完毕,冷却至室温后方可打开消解罐盖子,用纯水冲洗消解罐,赶酸,定容至 50 mL,待测。

表 2 微波消解程序

Table 2 Procedure of microwave digestion

步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min	功率/W
1	120	10	5	800
2	150	8	10	1 000
3	180	10	40	1 200

2 结果与讨论

将土壤样品按照实验方法进行消解后,打开机器,按照表 1 调谐模式把机器调整到最佳状态,将配制好的系列标准溶液依次进样。

2.1 干扰及消除

2.1.1 观测模式选择

Optima 8000 具有轴向观测、径向观测、轴向衰减、径向衰减等多种观测模式,常用的有轴向观测及径向观测。其中轴向观测是沿等离子体中心通道观测,轴向观测光程较长,灵敏度较高,但是在较长的传输距离导致轴向观测容易受到物理干扰、电离干扰以及光谱干扰,影响测试结果的准确性;相对来说,径向观测灵敏度偏低,但是抗干扰能力较强,综合考虑本次针对镧、铈、铷、锶 4 种元素采用径向观测模式。

2.1.2 干扰校正

土壤基体中含有大量的 Na、Ca、Fe、Al、Si 等常量元素,严重干扰测试。高浓度杂质基体会增大待测溶液的黏度和表面张力,降低溶液传输速率,导致单位时间内进入等离子体的溶液减少,造成响应值偏低。对于镧、铈、铷、锶 4 种元素,主要存在干扰详见表 3。

表 3 存在干扰

Table 3 Summary of interference correction

序号	选择测定 波长	存在干扰	去除干扰方式
1	379.48 La	基体干扰, 379.48 Fe 光谱干扰	
2	413.76 Ce	基体干扰	420.096 Ar 校正基体干扰
3	780.02 Rb	基体干扰	MSF 模型校正光谱干扰
4	407.77 Sr	基体干扰, 407.77 La 光谱干扰	

实验采取两种技术手段对土壤基体和光谱干扰进行校正:

1) 基于 Optima 8000 氩气流量恒定的特点, 将^{420.096}Ar 设为内标元素, 调谐后的雾化气为 0.6 L/min, 基于雾化气体恒定流速实时校正待测溶液中元素的雾化效率及其在 ICP 的电离效率, 从而可以确保元素的灵敏度。

2) 如图 1 所示为 MSF 校正原理。MSF 法与浓度无关, 在测定过程中要保证峰形轮廓不受仪器噪声的影响, 因此, 保证建模与测定时波长位置的一致性为 MSF 准确定量的前提条件^[9]。Optima 8000 具备 MSF 方法编辑模块: (a) 收集谱图, 将分析物浓度设为检出限 100 倍以上, 配制适当的浓度可以出现明显的峰形即可。将 Rb、Ce、La 浓度配制成 5 μg/mL, Sr 浓度配制成 10 μg/mL; 基体干扰元素的纯溶液谱图: Na、Ca、Fe、Al 浓度 1 000 μg/mL; 以两种消解方法的消解空白作为空白分析溶液。为减少记忆效应, 每次进样分析之后冲洗机器 5 min。 (b) 建立 MSF 文件: 将收集到的谱图放入 MSF 编辑窗口中进行编辑, 在每种元素分析线下定义各组分在分析中的作用, 分析物(A)、空白(B)、干扰物(I), 建立 MSF

模型文件。(c) 将编辑好的 MSF 模型文件用于分析样品, 如结果有偏差, 重新定义模型浓度及各组分在分析中所起的作用, 直至合格。

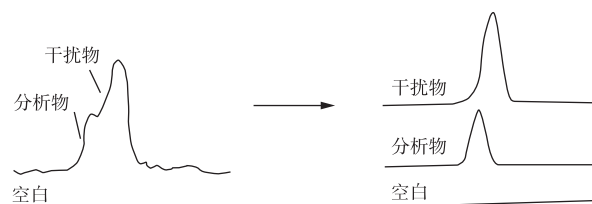


图 1 MSF 校正原理示意图

Figure 1 The mechanism sketch of MSF correction.

2.2 校准方程及检出限

在优化的实验条件下, 连续 21 次测定消解空白。元素称样量为 0.2 g, 定容至 50 mL, 根据 $(\mu\text{g/g}) = [(\text{ng/mL}) \times 50 \div 1\,000] \div 0.2$ 将浓度按质量比表示, 计算标准偏差 S , 后根据 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限。如表 4 所示。

表 4 校准曲线方程、相关系数及检出限

Table 4 The calibration curve equation, correlation coefficient and the detection limits

序号	元素	校准曲线	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	379.48 La	$y = 11\,457x + 2\,338$	0.999 1	1.5
2	413.76 Ce	$y = 14\,925x + 1\,422$	0.999 1	3.0
3	780.02 Rb	$y = 98\,767x - 1\,002$	0.999 1	2.5
4	407.77 Sr	$y = 9\,261x + 21\,951$	0.999 2	7.0

2.3 精密度和准确度实验

按照步骤分别测试 GSS-8、GSS-13 样品, 多次测量计算 RSD, 同步进行加标回收实验后上机测试, 结果详见表 5。

由表 5 可知, 对土壤的测定值与推荐值基本吻合, GSS-8 的 RSD 在 1.2%~4.0%, 加标回收率 83.0%~114%; GSS-13 的 RSD 在 0.90%~5.7% 之间, 加标回收率 83.0%~117%。综合考虑, RSD 在 0.90%~5.7%, 加标回收率为 83.0%~117%。

表 5 精密度和准确度结果

Table 5 Precision and accuracy

/%

元素	GSS-8					GSS-13				
	参考值	测试均值	RSD	加标量	回收率	参考值	测试均值	RSD	加标量	回收率
La	36±3	37.2	4.0	50.0	104	34±2	36.0	5.7	50.0	105
Ce	66±7	70.0	5.1	50.0	88	66±3	67.0	4.2	50.0	83
Rb	96±4	96.5	1.2	100.0	114	91±3	91.0	0.9	100.0	103
Sr	236±13	235	1.5	100.0	83	195±4	196	2.9	100.0	117

3 结论

基于 HNO_3 -HF-HCl 酸消解体系,建立微波消解-电感耦合等离子体发射光谱仪测定环境土壤中镧、铈、铷、锶 4 种元素的方法。利用恒定的氩气流作内标校正土壤基体干扰,采用径向观测模式+多重谱线拟合技术(MSF)可以有效地校正光谱干扰,提升本方法的检出限和精密度。该方法简单快速,适用于稀土元素的测试。

参考文献

- [1] 张更宇,吴超,邓宇杰. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术的应用及展望[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(3):19-26.
ZHANG Gengyu, WU Chao, DENG Yujie. Application and outlook of the hyphenated ICP-MS technology[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3):19-26.
- [2] 韦慧强. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定沙虫中 10 种重金属[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 8-11.
WEI Huiqiang. Determination of 10 kinds of heavy metal elements in Sipunculus Nudus by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 8-11.
- [3] 张丽. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定聚碳酸酯中重金属铅、镉、汞、铬[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4):28-31.
ZHANG Li. Determination of heavy metals lead, cadmium, mercury and chromium in polycarbonate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4):28-31.
- [4] 张更宇,洪涛,薛健,等. 全自动消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 16 种元素[J]. 化工环保, 2018, 38(2):242-247.
ZHANG Gengyu, HONG Tao, XUE Jian, et al. Determination of sixteen elements in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic digestion instrument[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(2):242-247.
- [5] 张更宇,刘静波,闫锋,等. 四酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 24 种稀有元素含量[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(4):428-437.
ZHANG Gengyu, LIU Jingbo, YAN Feng, et al. Determination of twenty-four elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with four acid digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2020, 56(4): 428-437.
- [6] 赵振,史烨弘,毛小晶,等. 某冶炼厂周边土壤重金属污染评价分析及源解析研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4):22-27.
ZHAO Zhen, SHI Yehong, MAO Xiaojing, et al. Characteristics assessment and source analysis of heavy metal pollution in soil surrounding a smelter [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4):22-27.
- [7] 崔海洋. 电热消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铟铪钽钨四种高能稀土元素的研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3):39-42.
CUI Haiyang. Determination of four high energy rare earth elements in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3):39-42.
- [8] 秦婷,张旭龙,吕晓华,等. 碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定土壤中六价铬的研究[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6):10-13.
QIN Ting, ZHANG Xulong, LYU Xiaohua, et al. Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion-inductively coupled plasma spectrometry(ICP-OES)method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6):10-13.
- [9] 张更宇,刘伟,崔世荣,等. 分类消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境土壤中 15 种金属元素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(4):428-432.
ZHANG Gengyu, LIU Wei, CUI Shirong, et al. Determination of fifteen metal elements in environmental soil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry under classification digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(4):428-432.