

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤 9 种重金属元素

朱聪玲 冯芳敏 郭宝莲 张振春

青海金云环境科技有限公司

DOI:10.18686/eep.v1i1.16

**[摘要]** 本文采用硝酸-氢氟酸-高氯酸电热板消解体系,电感耦合等离子体发射光谱测定土壤中 Cd、Mn、Ni、Pb、Zn、Mo、Ba、V、Co,9 种重金属元素,结果表明:9 种重金属元素 RSD%范围在 0.5—6.2 之间,其中 Pb、Zn、Mn、Ni、Ba、V,6 种元素的加标回收率在 79%—111%之间,镉和钼加标回收率小于 70%。

**[关键词]** ICP; 土壤; 重金属

随着我国经济迅速发展,工业化进程不断加速,土壤重金属污染问题得以重视,微量的重金属导致生态系统遭受破坏<sup>[1]</sup>。重金属可在土壤中不断积累,使得土壤重金属的含量明显高于背景值,且无法降解,目前主要的土壤重金属检测方法有原子吸收法、ICP、ICP-MS 法等<sup>[2-3]</sup>,ICP 法可同时测定多种元素,灵敏度高,检测成本低,更适于土壤重金属元素痕量测定。土壤机体自身复杂,样品前处理过程直接影响到测定结果,本文采用硝酸-氢氟酸-高氯酸电热板消解体系对土壤样品前处理,电感耦合等离子体发射光谱检测土壤中的镉、锰、镍、铅、锌、钼、钒、钴 9 种元素,灵敏度高,符合土壤中重金属元素的检测要求。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器

电热板:常州国华 DB-4 型。

电感耦合等离子体发射光谱:聚光科技 ICP-5000 型。

### 1.2 试剂

1.2.1 酸类:硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯。

1.2.2 标准溶液: Cd、Mn、Ni、Pb、Zn、Ba、Co、V (1000mg/L)、Mo (100mg/L) 标液购于国家标准物质研究中心,用 1.0mol/L 的硝酸配制。

1.2.3 土壤成分分析标准物质: GBW07405 (GSS-5) 购于地球物理地球化学勘查研究所。

### 1.3 样品测定

1.3.1 电热板消解。按照土壤环境监测技术规范将采集的干基土壤样品按照四分法取样,磨碎后过 100 目筛。准确称量土壤样品 0.5000g (精确到 0.01g) 于聚四氟乙烯坩埚内,加入 2.0ml 硝酸过夜浸泡,加入 10.0ml 硝酸,10.0ml 氢氟酸,5.0ml 高氯酸于 160℃ 电热板上加盖消解回流 2 小时; 开盖,于 180℃ 下加热至冒白烟,间断性摇动坩埚,加盖,使黑色有机碳化物分解; 待坩埚壁上黑色有机碳化物完全消失后,开盖,驱赶白烟至内容物粘稠,视消解情况再补加酸; 冷却后用少量蒸馏水冲洗内壁,温热至内容物溶解后加入 5.0ml 王水 (3.0ml 盐酸+1.0ml 硝酸), 纯水定容至 50.0ml 容量瓶中,摇匀,静置,待测。

1.3.2 仪器条件。RF 功率 1150w, 雾化器流量 0.6L/min,

辅助气流量 1.0L/min, 冷却器流量 12L/min, 分析泵速 50rpm, 水平观测。

1.3.3 谱线选择。ICP 谱线分为长波和短波,有相对应的强度值,物质进入 ICP 后被激发,会产生光谱干扰,应选择一条灵敏度高、干扰少、背景值低的谱线<sup>[4]</sup>。仪器谱库中,参照在该谱线下其他元素的干扰谱线,同时选择多条谱线进行结果的比对,确定本实验最佳测定波长。

本实验测定元素波长分别为: Cd、(228.802nm)、Mn(257.610nm)、Ni(231.604nm)、Pb(220.353nm)、Zn(213.856nm)、Ba(455.403nm)、V(290.882nm)、Mo(204.598nm)、Co(228.616nm)。

1.3.4 标准曲线的配制。将标准溶液配制为 10.0mg/L 的标准使用液。按照多元素混合标准溶液分组配制: I: Pb、Zn、Cd、Mn、Ni, II: Ba、V、Co, III: Mo。1.0mol/L 硝酸配制成 1.0mg/L、2.0mg/L、3.0mg/L、4.0mg/L、5.0mg/L 的标准曲线。硝酸的浓度对标准曲线的线性有影响,经过试验得出 1.0mol/L 硝酸配制混标溶液时,标准曲线线性较好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相关系数和检出限

仪器在最佳条件下,待测元素的相关系数和检出限如表 1 所示,相关系数 r 值均大于 0.998 以上,满足仪器 0.995 要求。对样品空白溶液进行 11 次连续测定,根据仪器计算出的标准偏差,检出限为 3S (S 为 1.0mol/L 硝酸空白溶液 11 次测定标准偏差)。

表 1 待测元素相关系数和检出限

待测元素	相关系数	检出限 (mg/L)
Cd	0.99996	0.003
Mn	0.99998	0.0003
Ni	0.99992	0.0132
Pb	0.99925	0.0354
Zn	0.99998	0.0033
Ba	0.99835	0.0000
V	0.99995	0.0048
Mo	0.99875	0.024
Co	0.99994	0.0021

## 2.2 方法准确度

土壤标准物质 GSS-5 对方法进行准确度的验证, 结果如表 2 所示。根据土壤标准物质称样量计算出待测元素平均含量, 数值均在允许的误差范围内, 方法准确度高。将标准物质重复测定 7 次, 计算各待测元素的相对标准偏差, 结果显示 RSD% 范围在 0.5--6.2 之间, 满足检测要求。

表 2 标准物质检测结果

待测元素	标准值 (ug/g)	测定均值 (ug/g)	RSD% (n=7)
Cd	0.45±0.06	0.45	3.3
Mn	1360±71	1308	0.9
Ni	40±4	41	6.2
Pb	552±29	537	1.0
Zn	494±25	513	0.7
Ba	296±26	280	0.5
V	166±9	162	0.5
Mo	4.6±0.4	4.7	4.8
Co	12±2	12	1.4

## 2.3 土壤样品分析与加标回收率

土壤样品加入一定量的待测元素溶液, 使加标值为 40ug/g。完全按照土壤样品消解步骤消解完全后定容, 待测。测定结果如表 3 所示: 依据土壤监测技术规范, 待测元素中 Pb、Zn、Mn、Ni、Ba、V 加标回收率为 79%–111%, 符合质量控制要求, 镉和钼加标回收率较低。

表 3 待测元素测定结果及样品加标回收率

待测元素	样品实测值 (ug/g)	加标测定值 (ug/g)	加标回收率%
Mn	599.4	643.7	111
Ni	7.026	50.42	108
Pb	13.50	45.59	80
Zn	68.71	101.6	82
Ba	410.3	453.9	109
V	37.89	69.39	79
Cd	0.52	26.3	64
Mo	0.44	21.05	52

## 3 讨论

重金属对土壤的污染主要表现在微生物和理化性质两个方面, 从而破坏土壤的生态系统结构和功能稳定性。土壤基质十分复杂, 有研究表明, 重金属元素在酸性土壤中有较强的生物活性<sup>[5]</sup>, 且重金属易被植物吸收利用, 酸性土壤比碱性土壤更易积累重金属。有研究表明土壤中有有机物腐殖质可与重金属发生络合和螯合反应, 使得重金属被吸附且固定, 可有效的降低土壤中重金属的含量。因而研究土壤重金属含量对环境修复有重要的意义, 本文通过硝酸-氢氟酸-高氯酸 (体积比 2:2:1) 电热板消解体系, 采用电感耦合等离子体发射光谱检测土壤 9 种重金属元素, 确定待测元素特征谱线波长, 在仪器最佳的条件下, 标准曲线线性好, 相关系数达 0.998 以上, 精密度好, 准确度高, 可有效的节约成本, 提高检测效率。

### [参考文献]

- [1]张波,李恒.农田土壤重金属污染监测及质量控制研究[J].乡村科技,2016,(12):40-41.
- [2]陈恒.土壤重金属监测过程及其质量控制[J].工程建设与设计,2016,(12):97-99.
- [3]秦玉燕,唐玉娟,唐莹莹,等.氢化物发生原子荧光法同时测定土壤中砷和汞的含量[J].农业研究与应用,2016,(3):43-47.
- [4]秦青,李海霞,王俊伟,等.ICP-AES法测定土壤中铜、钒、镍和铬[J].四川环境,2008,27(5):16-18
- [5]杜彩艳,祖艳群,等.PH和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研[J].云南农业大学学报,2005,20(4):539-543.