

# Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES酸溶法测定土壤和沉积物中24种无机元素含量

王飞, 李小波, 贺静芳, 荆淼

TEA& ICP-MS, Thermo Fisher

## 关键词

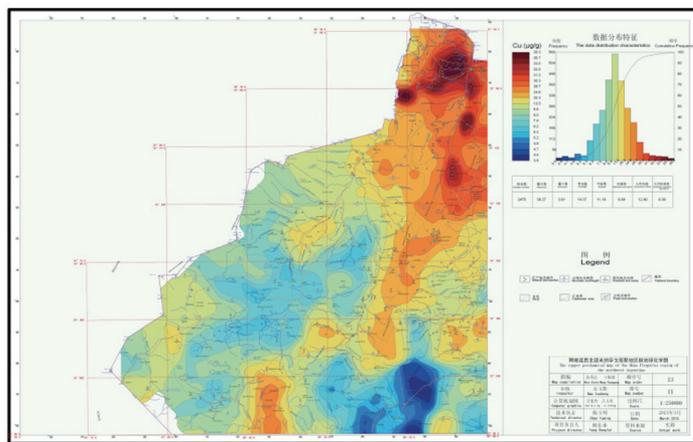
国家环境保护标准, 土壤, 沉积物, 无机元素, iCAP PRO ICP-OES

## 摘要

采用Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES仪器测定了土壤和沉积物中24种无机元素, 实验通过各元素发射谱线筛选, 结合iCAP PRO ICP-OES全新光学系统和最新一代CID检测器, 考察了样品中共存基体含量变化对目标分析元素准确度的影响, 同时又通过标准物质实际测定值对准确度进行了系统性验证。实验数据表明, 使用Thermo iCAP PRO ICP-OES能够以高灵敏度、高稳定性、高准确性、宽线性范围的特点充分满足于各环境土壤和沉积物类样品中各种主、微量元素精确测量。

## 1前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》, 保护与控制土壤环境质量, 保障人体健康, 提高环境管理水平, 规范生态环境监测工作, 生态环境部规划制定了《土壤和沉积物 22种无机元素的测定酸溶/电感耦合等离子体发射光谱法》国家环境保护标准, 并于2018-06-06在中华人民共和国生态环境部官方网站公开该标准的征求意见稿和编制说明, 参考该征求意见稿, 样品经全消解方式处理后, 采用了ICP-OES测试了土壤和沉积物中包含铝、铁、钙、钠、钾、



镁、钛等7种地壳丰富元素的含量, 以及另外15种包含典型重金属和稀土在内的无机元素的测定, 与该征求意见稿中无机元素测定方案具有相似之处, 则需回顾至20世纪90年代后期, 随着ICP-OES在国内地质实验室的大量引进和开发, 并集合半个多世纪的地球化学调查样品分析经验和研究成果积累, 岩石矿物分析中“电感耦合等离子体发射光谱法测定17种主、次、痕量元素”, “电感耦合等离子体发射光谱法测定27种主、次、痕量元素”, 使得ICP-OES成为1:200000区域地球化学调查、1:250000多目标地球化学填图、西南地区76种元素地球化学图集、1:50000地球化学异常查证等配套分析方案的主力机型, 那也正是Thermo Jarrell-Ash、Thermo Electron品牌 IRIS Intrepid ICP-OES的辉煌时期, 先进的分析方法、简化的分析流程、更低的分析成本、更快的分析速度, 也由此拉开了ICP-OES我国各个领域中被快速投入和广泛使用的序幕, 时至今日, 国内2000台/年的采购速度或许是一个较为保守的数字。

二十年后, Thermo Fisher 研发团队潜心力作的iCAP PRO ICP-OES再次问世, 以全新的径向双向激发光源、高色散能力分光系统和高清晰像素分辨检测器技术, 使产品性能得到了飞速的发展, 特别是

在分析速度、数据稳定性、检测灵敏度、抗干扰能力、仪器维护和操作便利性表现出最高层次的水平，正将成为各行业实验室分析检测人员最受青睐的光谱仪器。

本方法使用了Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES仪器测定了土壤和沉积物样品中24种无机元素的含量，结合仪器全新高色散率的分光系统和400万级像素的检测器，能够有效保证避免基体元素对目标分析元素产生的干扰影响，而双向观测的设计方式，实现了超宽线性范围（径向）和超高灵敏度（轴向）的双重特点追求，又可一次性完成样品中所有元素的同时测定，大幅提升工作效率，同时又能确保样品和参考标准物质均能一次性获得满意准确的测量结果。

## 2.实验部分

### 2.1仪器与试剂

2.1.1 iCAP PRO ICP-OES, Thermo Fisher Scientific

2.1.2 超纯水机, Thermo

2.1.3 HNO<sub>3</sub>, HCl, HF, HClO<sub>4</sub>, 分析纯（北京化工厂，国药集团）

2.1.4 24种分析元素标准溶液，1000mg/L(硝酸及纯水介质)，国家有色金属研究院及钢铁研究总院

2.1.5 控温型电热板, Lab Tech

2.1.5 万分之一电子天平, 梅特勒

### 2.2 实验器材与器皿

2.2.1 控温型电热板, Lab Tech

2.2.2 一次性塑料吸管, 3mL

2.2.3 聚丙烯离心管, 10~50mL

2.2.4 微量稀释器, 10-1000uL

2.2.5聚四氟乙烯烧杯, 100mL

### 2.3 标准曲线

2.3.1 根据建议浓度范围，分别配制各组元素混合标准曲线：

元素	浓度范围 (mg/L)
Be、Mo、As	0.00~0.50
Co、Cr、Cu、La、Li、Ni、Pb、Sr、Zn、V、Ce	0.00~1.00
Ba、P、Mn	0.00~10.0
Ti	0.00~50.0
Fe、Ca、Mg、Na、K	0.00~300
Al	0.00~500

### 2.4 样品前处理

\*\*\*\*\* 警告 \*\*\*\*\*

实验所用硝酸、高氯酸具有强氧化性和强腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性，操作时应按要求佩戴防护器具，试剂配制和样品前处理操作均应在通风橱内进行，避免吸入和避免与皮肤、衣物接触！

准确称取样品0.25g（精确至0.0001g，为保证取样代表性，未知样品粒径研磨至小于0.075mm），置于100mL聚四氟乙烯烧杯中，加入适量超纯水润湿样品，加入6mL盐酸和2mL硝酸后盖盖，110度低温加15分钟，取下稍冷却后加入3mL氢氟酸和2mL高氯酸，130度继续加热1小时，随后升温至200度加热至高氯酸烟冒

尽（避免完全干涸）后，取下并充分冷却，加入5mL 1:1硝酸/盐酸后加热复溶解盐类10分钟，取下冷却后，以超纯水定容至50mL聚丙烯离心管刻线处，摇匀即为待测溶液，并按同法制备试剂空白。



### 2.5 仪器条件参数

iCAP PRO ICP-OES包括进样系统、等离子体光源、恒温光学系统和检测器4大结构部分构成，为简化了操作人员实验步骤并避免出错，确保了操作的一致性和结果的重现性，仪器具备一键式仪器调谐设置功能，同时能够自动和记录监控仪器状态，向导式分析流程和报表式数据信息的呈现及结果报告生成，仪器的主要参数设置详见表1。

表1.iCAP PRO ICP-OES工作参数

仪器参数	设置值
雾化器	石英雾化器，泵速35 rpm
雾化室	石英旋流雾化室
中心管	2.0 mm内径，石英
观测模式	自动（轴向和径向）
RF 功率	1150 W
雾化气流量	0.60L/min
积分时间	5秒
冷却气	12L/min
辅助气	0.5L/min

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1 标准曲线信息

参考方法或软件推荐谱线（主要考虑干扰、灵敏度、线性范围），依次吸入各组混合标准溶液进行曲线的绘制，各元素标准曲线信息如下：

表2.各元素观测方式与标准曲线拟合R2

元素	谱线	观测方式	R2	拟合方式	元素	谱线	观测方式	R2	拟合方式
Be	313.042	轴向	0.99953	Linear	As	189.042	轴向	0.99997	Linear
Mo	202.030	轴向	0.99966	Linear	Sr	421.552	径向-衰减	0.99992	Linear
Co	230.786	轴向	0.99996	Linear	Zn	213.856	轴向	0.99997	Linear
Cr	267.716	轴向	0.99995	Linear	V	292.402	轴向	0.99994	Linear
Cu	327.396	轴向	0.99982	Linear	Ce	413.380	轴向	0.99966	Linear
La	408.672	轴向	0.99981	Linear	Ba	455.403	径向-衰减	0.99990	Linear
Li	610.362	轴向	0.99962	Linear	P	213.608	轴向	0.99990	Linear
Ni	231.604	轴向	0.99995	Linear	Mn	259.373	径向-衰减	0.99975	Linear
Pb	168.215	轴向	0.99991	Linear	Ti	334.941	径向-衰减	0.99995	Linear
Ca	317.933	径向-衰减	0.99999	2nd Order	Fe	259.940	径向-衰减	0.99999	2 <sup>nd</sup> Order
Mg	279.079	径向-衰减	0.99935	Linear	Na	589.592	径向-衰减	0.99997	Linear
Al	394.401	径向-衰减	0.99988	Linear	K	766.490	径向-衰减	0.99990	Linear

#### 3.2 次、痕量元素检出限

方法检出限MDL采用试剂空白条件下进行检出限测试，再乘以样品稀释倍数（200）而得，测定下限MQL采用4倍MDL计算后而得：

表3: 各分析元素在试剂空白条件下MDL与MQL

元素	谱线	MDL, ug/g	MQL, ug/g	元素	谱线	MDL, ug/g	MQL, ug/g
Be	313.042	0.056	0.224	As	189.042	0.358	1.432
Mo	202.030	0.128	0.512	Sr	421.552	0.044	0.176
Co	230.786	0.098	0.392	Zn	213.856	0.122	0.488
Cr	267.716	0.074	0.296	V	292.402	0.07	0.28
Cu	327.396	0.144	0.576	Ce	413.380	0.742	2.968
La	408.672	0.466	1.864	Ba	455.403	0.146	0.584
Li	610.362	0.532	2.128	P	213.608	0.394	1.576
Ni	231.604	0.206	0.824	Mn	259.373	0.12	0.48
Pb	168.215	0.84 (iFR) 0.258 (eUV)	3.36 (iFR) 1.032 (eUV)	Ti	334.941	0.324	1.296

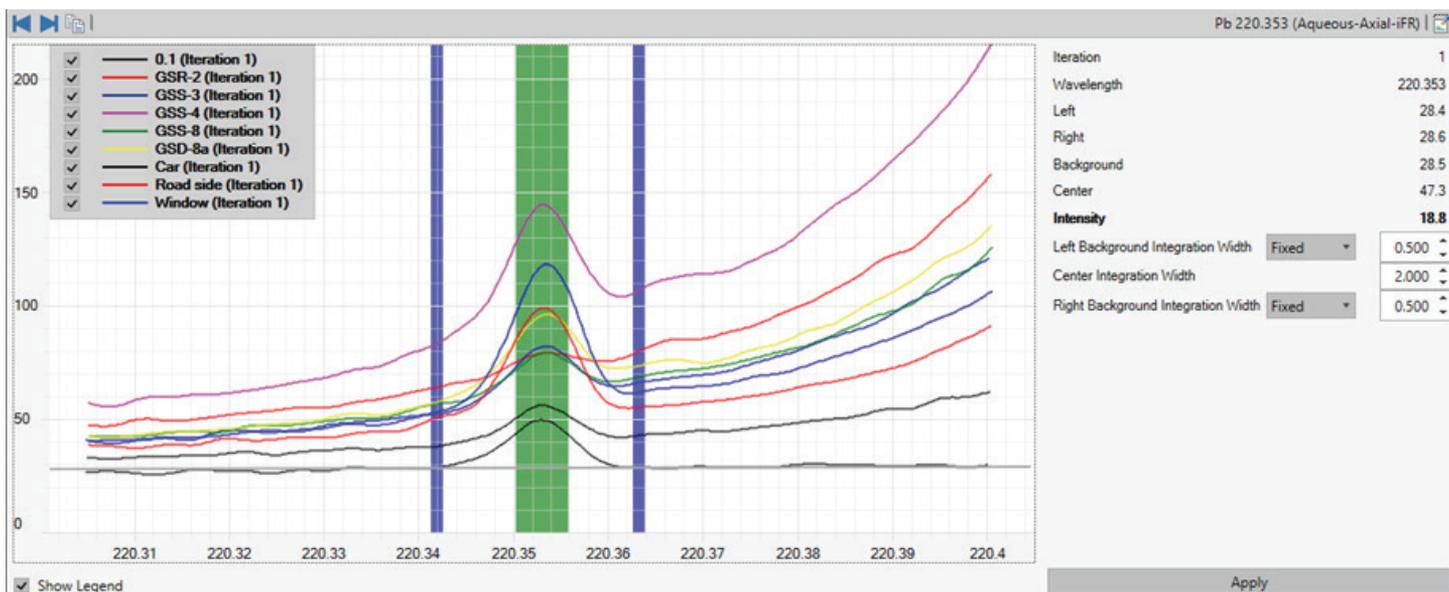
注：

1. 试剂空白：6mL 盐酸(分析纯)，4.5mL 硝酸(分析纯)，3mL 氢氟酸(分析纯)，2mL高氯酸(优级纯)；
2. 如对MDL及MQL有较高要求，则需要严格控制所用酸试剂纯度，推荐为优级纯，甚至超纯级将为首选，但无论如何，在实际样品分析中由于大量硅、铝、铁、钙、钠、镁、钾、钛等大量共存基体元素形成的光谱背景干扰将是不容忽视的，这也会不可避免的对部分元素的真实MQL产生严重制约。

#### 3.3 共存基体光谱背景影响

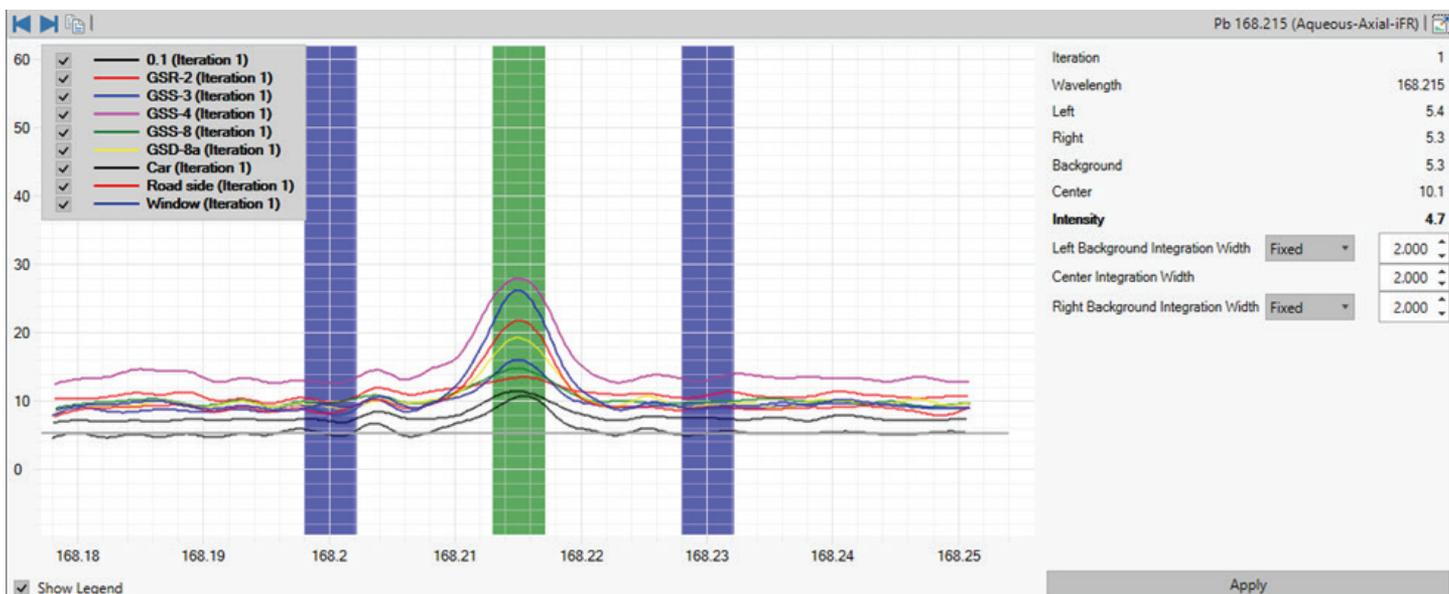
通过一系列的样品测试，体现出iCAP PRO ICP-OES具有较高的分光色散能力，这得益于高分辨能力光学元件和大面积检测器的使用，能够对实际样品中各种微量级别元素谱线具有极好的响应信号和邻近谱线分辨能力，有效避免主量基体形成的贡献信号干扰，确保结果的准确性。

Pb 220.353nm是环境、食品、药品、石化等行业标准方法中推荐度最高的谱线，而该谱线在土壤类样品进行全消解处理方案中，表现为Pb 220.353nm会受到严重的大量共离Al基体光谱背景干扰，表现为严重的斜坡光谱背景结构（见下图），这意味着实际样品中很难通过该谱线获得低含量段更为准确的测量结果(地矿行业多年心声)，这是目前市面所有品牌ICP-OES无论哪种光学系统都在面临的窘境，尽管Pb 168.215nm都被列于各品牌ICP-OES谱线库中，但能够以高灵敏度的被应用于实际样品检测中却寥寥无几，但iCAP PRO ICP-OES却将该谱线的性能发挥到极致，在各种复杂基体中表现出较少的光谱干扰和较高的灵敏度，通过该实验对地壳丰富元素为基体的标准物质进行准确度验证，使用该谱线能够保证结果的准确性和理想的定量下限，相对于行业内通用的Pb 220.353nm至少能改善3倍以上定量下限的检测能力。



图：Pb 220.353受共存铝基体形成的“斜坡”光谱背景

- 其中黑色线0.1代表Pb 标准溶液，表现理想的平坦光谱背景结构；
- 其余颜色线代表系列土壤样品-右高左低斜坡式光谱背景，这正是无法获得更低检测下限的根源



图：Pb 168.215平坦式光谱结构，无共存元素基体干扰

### 3.4 样品结果

为考察不同地质区域差异对样品中各元素准确度的影响，实验选取了湖南地区火成岩的黑云花岗岩、山东地区黄棕壤、广西地区石灰岩风化土、湖南地区矽卡岩铜多金属矿区黄红壤、陕西地区黄土和广东酸性火山岩区水系沉积物为基体差异化代表，实验的数据结果表明，各标准物质中24种主、次、微量元素实际测量结果基本能控制证书值不确定度范围以内，具有较高的准确度，数据结果如下：

表4. 岩石、土壤、水系沉积标准物质中各元素测量结果

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CaO, %	T Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	K <sub>2</sub> O, %	MgO, %	Na <sub>2</sub> O, %
GSR-1	16.232	5.124	4.823	1.878	1.661	3.860
CRM	16.17 ± 0.12	5.2 ± 0.07	4.9 ± 0.06	1.89 ± 0.05	1.72 ± 0.06	3.86 ± 0.07
GSS-3	12.147	1.239	1.969	2.996	0.541	2.673
CRM	12.24 ± 0.09	1.27 ± 0.05	2.00 ± 0.05	3.04 ± 0.05	0.58 ± 0.04	2.71 ± 0.06
GSS-4	24.016	0.232	10.515	1.034	0.437	0.107
CRM	23.45 ± 0.19	0.26 ± 0.04	10.30 ± 0.11	1.03 ± 0.06	0.49 ± 0.05	0.11 ± 0.02
GSS-5	22.368	0.098	12.554	1.474	0.570	0.110
CRM	21.58 ± 0.15	0.100	12.62 ± 0.18	1.50 ± 0.04	0.61 ± 0.06	0.12 ± 0.02
GSS-8	11.863	8.247	4.472	2.389	2.276	1.727
CRM	11.92 ± 0.15	8.27 ± 0.12	4.48 ± 0.05	2.42 ± 0.04	2.38 ± 0.07	1.72 ± 0.04
GSD-8a	13.299	0.144	3.660	4.223	0.451	0.373
CRM	13.25 ± 0.07	0.17 ± 0.02	3.70 ± 0.05	4.31 ± 0.07	0.47 ± 0.04	0.38 ± 0.02

	As 189.042, [ug/g]	Ba 455.403, [ug/g]	Be 313.042, [ug/g]	Ce 413.380, [ug/g]	Co 230.786, [ug/g]	Cr 267.716, [ug/g]
GSR-1	2.363	1,028.33	1.169	39.039	13.685	31.1
CRM	2.1 ± 0.4	1020 ± 45	1.1 ± 0.2	40 ± 3	13.2 ± 1.0	32 ± 3
GSS-3	4.346	1142.9	1.497	35.692	5.911	28.308
CRM	4.4 ± 0.6	1210 ± 65	1.4 ± 0.2	39 ± 4	5.5 ± 0.7	32 ± 4
GSS-4	58.584	207.259	1.548	127.023	21.326	366.014
CRM	58 ± 6	213 ± 20	1.85 ± 0.34	136 ± 11	22 ± 2	370 ± 16
GSS-5	412.29	291.534	2.224	93.363	12.062	113.911
CRM	412 ± 16	296 ± 26	2.0 ± 0.4	91 ± 10	12 ± 2	118 ± 7
GSS-8	13.385	475.145	2.017	59.325	11.8	65.057
CRM	12.7 ± 1.1	480 ± 23	1.9 ± 0.2	66 ± 7	12.7 ± 1.1	68 ± 6
GSD-8a	6.926	607.821	3.453	86.795	6.956	10.386
CRM	7.3 ± 0.5	620 ± 17	3.5 ± 0.3	88 ± 3	6.8 ± 0.6	11.6 ± 1.6

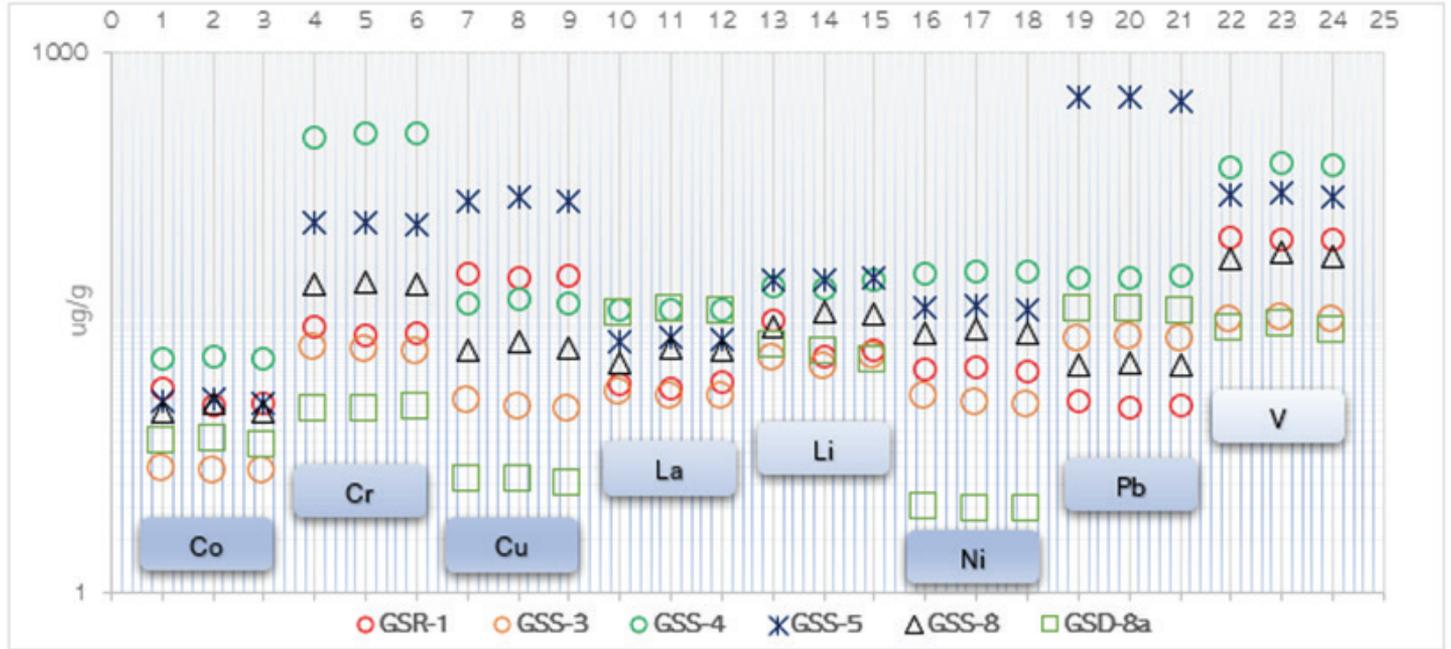
	Cu 327.396, [ug/g]	La 408.672, [ug/g]	Li 610.362, [ug/g]	Mn 259.373, [ug/g]	Mo 202.030, [ug/g]	Ni 231.604, [ug/g]
GSR-1	56.061	23.733	19.139	609.899	0.624	17.536
CRM	55 ± 3	22 ± 2	18.3 ± 0.9	604 ± 18	0.54 ± 0.09	17 ± 2
GSS-3	11.495	22.169	17.879	315.443	0.307	12.088
CRM	11.4 ± 1.1	21 ± 2	18.4 ± 0.8	304 ± 14	0.31 ± 0.06	12 ± 2
GSS-4	40.738	57.544	54.879	1,445.84	2.553	62.822
CRM	40 ± 3	53 ± 4	55 ± 2	1420 ± 75	2.6 ± 0.3	64 ± 5
GSS-5	148.51	36.034	56.065	1,394.54	4.762	39.252
CRM	144 ± 6	36 ± 4	56 ± 2	1360 ± 71	4.6 ± 0.4	40 ± 4
GSS-8	24.591	32.832	35.182	634.139	1.615	31.759
CRM	24.3 ± 1.2	36 ± 3	35 ± 2	650 ± 23	1.6 ± 0.1	31.5 ± 1.8
GSD-8a	5.296	47.326	22.63	631.082	1.225	2.896
CRM	5.8 ± 1.4	45 ± 2	22 ± 2	645 ± 22	1.3 ± 0.1	3.0 ± 0.6

	P 213.618, [ug/g]	Pb 168.215, [ug/g]	Sr 421.552, [ug/g]	Ti 334.941, [ug/g]	V 292.402, [ug/g]	Zn 213.856, [ug/g]
GSR-1	1,035.16	11.498	771.54	3,084.72	95.212	72.304
CRM	1030 ± 24	11.3 ± 1.8	790 ± 35	3090 ± 90	94 ± 4	71 ± 5
GSS-3	320.103	25.716	376.374	2,198.89	35.543	32.554
CRM	320 ± 18	26 ± 3	380 ± 16	2240 ± 80	36 ± 3	31 ± 3
GSS-4	684.731	58.265	77.595	10,844.24	243.778	210.697
CRM	695 ± 28	58 ± 5	77 ± 6	10800 ± 310	247 ± 14	210 ± 13
GSS-5	363.065	550.167	42.581	6,179.49	165.457	495.882
CRM	390 ± 34	552 ± 29	42 ± 4	6290 ± 210	166 ± 9	494 ± 25
GSS-8	769.761	20.677	235.05	3,772.35	77.559	67.035
CRM	775 ± 25	21 ± 2	236 ± 13	3800 ± 120	81 ± 5	68 ± 4
GSD-8a	224.613	37.432	52.036	2,872.26	30.841	79.59
CRM	221 ± 10	37 ± 2	52 ± 2	0.29% ± 0.01	31 ± 3	80 ± 2

### 3.5 日间稳定性与精密度测试

为考察样品溶液中元素稳定性与仪器再现性，实验样品中部分痕量级元素进行连续三天的测试，结果表明，在三天内数据据有较好的稳定性与再现性，完全符合方法学数据要求。



图：8种痕量元素日间稳定性对照图

### 4. 结论

采用Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES能够准确、高效进行各类土壤和沉积物样品中多种主、次、痕量元素含量的测定，iCAP PRO ICP-OES采用全新的中阶梯光栅和棱镜二维分光系统，有效解决样品中共存主量基体形成的邻近谱线和跨光谱级次间的干扰影响，结合400万像素结构的专利技术CID检测器，采用抗强光信号溢出、高量子化效率、宽线性范围、2MHz高速数据读取等特点，具有全行业最为领先的技术性能，实验结果表明，Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES能够以高灵敏度、宽线性范围、高稳定性、高准确性、高速度，低维护、低消耗等特点适用于各种环境土壤和地质化探样品中多种元素的精准测量。

### 参考资料

1. 《有色地质分析规程》，YD1.1.22-1991，中国有色金属总公司地质局
2. 《岩石矿物分析》第四版第四分册，第十四篇 地球化学调查样品分析第84章，地质出版社2011.2
3. 《土壤和沉积物 22种无机元素的测定，酸溶电感耦合等离子体发射光谱法》征求意见稿，生态环境部



赛默飞  
官方微信

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
www.thermofisher.com