

电感耦合等离子体光谱仪测定土壤中有有效态 铜、铁、锰、锌

杨芳梅*, 莫颖明

(海南省地质测试研究中心, 海口 570206)

摘要: **目的** 在“三普”工作中建立一种测定土壤中有有效态铜、铁、锰、锌的最优方法。**方法** AB-DTPA 浸提-电感耦合等离子体光谱法同时测定土壤中有有效态铜、铁、锰、锌。**结果** 铜、铁、锰在 0.50~100 mg/L、锌在 0.25~10.0 mg/L 浓度范围内线性关系好, 相关系数均在 0.999 以上, 方法检出范围为 0.06~0.69 mg/kg, 空白试验结果稳定, 方法精密度均小于 5.0%, 方法比对样品平行差均在合格范围之内。样品中有有效铁、锰和铜、锌差了一到两个数量级, 同时测定依然可以得到准确的结果。**结论** 此法的检出限、精密度符合分析要求, 准确度高, 适用于土壤中有有效态铜、铁、锰、锌的检测。

关键词: 电感耦合等离子体光谱; 检出限; 精密度; 准确度

Determination of available copper, iron, manganese and zinc in soil by inductively coupled plasma spectrometer

YANG Fang-Mei*, MO Ying-Ming

(Hainan Geological testing Research Center, Haikou 570206, China)

ABSTRACT: Objective To establish an optimal method for the determination of available copper, iron, manganese and zinc in soil in Sanpu. **Methods** AB-DTPA leaching and inductively coupled plasma spectrometry were used to determine the available Cu, Fe, Mn and Zn in soil simultaneously. **Results** The detection limit and precision met the analysis requirements, and the high accuracy of copper, iron and manganese were in the concentration range of 0.50~100 mg/L, and zinc was in the concentration range of 0.25~10.0 mg/L. The linear relationship was good, and the correlation coefficients were all above 0.999. The detection range of the method was in the range of 0.06~0.69 mg/kg, and the blank test results were stable. The precision of the methods was less than 5.0%, and the parallel differences of the samples were all within the qualified range. The available iron, manganese and copper, zinc in the sample are different by one to two orders of magnitude, and the determination can still obtain accurate results. **Conclusion** The detection limit and precision of this method meet the requirements of analysis, and the accuracy is high, which is suitable for the detection of available copper, iron, manganese and zinc in soil.

KEY WORDS: inductively coupled plasma spectrum; detection limit; precision; accuracy

* 通信作者: 杨芳梅, 高级工程师, 研究方向: 化学检测。E-mail: 153667092@qq.com

*Corresponding author: YANG Fang-Mei, Senior Engineer, Hainan Geological Testing Research Center, Haikou 570206, China. E-mail: 153667092@qq.com

0 引言

民以食为天,食以土为本。土壤“三普”的工作是通过外业调查采集到的土壤样品流转到检测实验室进行进一步检测。我单位作为承担土壤“三普”检测的重点实验室,在时间紧、任务重的客观条件下,检测人员必须为各种检测项目制定最优的检测方法。

《第三次全国土壤普查样品制备与检测》教材和NY/T 890-2004^[1]对土壤中有效铁、锰、铜、锌的检测给出了两种方法,分别是DTPA浸提-原子吸收分光光度法(AAS)和DTPA浸提-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)。于纯纯等人^[2]的研究中提到的土壤污染物重金属元素的测定方法适用于有效态铜、铁、锰、锌的测定。郭媛^[3]用DTPA-CaCl₂浸提-ICP测定四种目标元素;陈波等人^[4]用DTPA-CaCl₂浸提-ICP测定复垦土壤中四种目标元素;梅连平^[5]用DTPA-CaCl₂浸提-ICP测定碱性土壤中四种目标元素;谢飞等人^[6]用改进AB-DTPA浸提-ICP测定酸性土壤中四种目标元素,以上方法都得出了较好的结果。罗治定等人^[7]用DTPA-CaCl₂浸提-ICP-MS测定石灰性土壤中四种目标元素,且与ICP测定值基本一致。由于原子吸收分光光度法一次进样只能分析一种元素,而本次检测任务重、时间紧,需要建立一种快速检测的方法,根据实验室已配备的仪器,显然ICP法更具优势。但土壤样品类型多、样品中有效态铁、锰和铜、锌的含量差了一到两个数量级,需要验证方法的适用性。因此,本法通过对浸提剂选择、提取条件优化提出了AB-DTPA浸提-ICP-AES测定海南部分区域土壤中有效铁、锰、铜、锌的方法,确保来样即检、检时更快、快中有质,为后期开展土壤质量状况和土壤利用适宜性评价分析提供科学的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

iCAP 6300 Duo 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific); JJ1000Y 电子天平(美国双杰电子天平有限公司); THZ-82A 水浴恒温振荡器(常州国宇仪器制造有限公司)。

铜、铁、锰、锌单元素标准溶液: 1000 mg/L(北京坛墨质检科技有限公司)。使用时,用去离子水稀释至所需质量浓度。

超纯水机:(艾柯 Exceed-Ad-100)。

AB-DTPA 浸提剂(碳酸氢铵: AR, 西陇科学; DTPA: AR, 国药集团)。

CaCl₂-DTPA-TEA 浸提剂(氯化钙: AR, 广州化学试剂厂; 三乙醇胺: AR, 广州化学试剂厂; DTPA: AR, 国药集团)。

土壤参比物质: 中国地质调查局地球物理地球化学勘查研究所、国家地质实验测试中心等。

1.2 仪器工作条件

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Instrument operating condition

ICP 功率	1150 W	载气流量	0.5 L/min
雾化器	高盐	屏蔽气流量	0.7 L/min
中心管	高盐	测量时间	短波 6 s, 长波 6 s
观测方式	水平/垂直	—	—

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

郝冠军等人^[8]对浸提剂 AB-DTPA 和 CaCl₂-DTPA-TEA 进行了对比研究,结论是 AB-DTPA 对四种元素的浸提效果优于 CaCl₂-DTPA-TEA。本试验进一步验证两种浸提剂效果的差别,步骤:在同等条件下分别使用 AB-DTPA 和 CaCl₂-DTPA-TEA 对两种土壤样品进行浸提,然后按试验方法测定铜、铁、锰、锌的含量。

以 AB-DTPA 为浸提剂,同一土壤样品与浸提剂的土液比(m/V)分别为 1:1、1:2、1:3,按试验方法测定浸提中铜、铁、锰、锌含量。

实验中在不同振荡时间下(0.5、1、1.5、2、2.5、3 h),分别测定土壤中四种元素含量。

1.3.2 标准工作曲线绘制

在一组 8 个 100 mL 容量瓶中,用移液枪分别移取 0、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、5.00、10.00 mL 铁、锰、锌单元素标准溶液(1000 mg/L)和 0、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00 mL 铜单元素标准溶液(100 mg/L)至对应的 1~8 号容量瓶中,用 AB-DTPA 浸提剂稀释至刻度,混匀。将仪器调整至最佳工作状态,以标准系列中第一个溶液校正仪器零点,在电感耦合等离子体光谱仪上分别测量标准系列中铁、锰、铜、锌的吸光度。以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,分别绘制铁、锰、铜、锌的标准曲线。

1.3.3 空白试液的制备

在具塞三角瓶中加入(25±2)℃的 AB-DTPA 浸提剂 20.0 mL,将瓶塞盖紧,置于 25℃的水浴恒温振荡器中,以 180 r/min 的振荡频率振荡 2 h。

1.3.4 样品前处理——土壤有效铜、铁、锰、锌的浸提

在电子天平上称取 10.00 g 样品,通过 2 mm 孔径尼龙筛筛选后,将风干试样置于干燥的 150 mL 具塞三角瓶中,加入(25±2)℃的 AB-DTPA 浸提剂 20.0 mL,将瓶塞盖紧,置于 25℃的水浴恒温振荡器中,以 180 r/min 的振荡频率振荡 2 h 后立即过滤。保留滤液,48 h 内完成检测。仪器测定时样品体积 20 mL。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的优化

2.1.1 浸提剂的选择

结果显示, AB-DTPA 浸提中铁、锰、铜、锌含量均高于 CaCl₂-DTPA 浸提剂。铁、锰元素高约 8%, 铜、锌元素高约 5%, 表明 AB-DTPA 对这四种元素的浸提率高于 CaCl₂-DTPA, 而两者的结果相关性较好。因此, 本法选择 AB-DTPA 作浸提剂。

2.1.2 土液比、振荡时间和振荡频率的优化

土液比(m/V) 分别为 1:1、1:2、1:3, 所测土壤中有效铜、锰、铁、锌含量呈相同的趋势, 铜含量分别为 0.67、0.74、0.72 mg/kg, 锰含量分别为 6.32、7.18、7.07 mg/kg, 铁含量分别为 85.20、99.42、96.78 mg/kg, 锌含量分别为 2.79、3.08、3.00 mg/kg。结果表明, 随着浸提剂的不断加入, 所测土壤中有效铜、锰、铁、锌含量逐渐增大, 当土液比为 1:2 时, 所测四种元素含量最高, 继续加入浸提剂后四种元素含量开始降低, 因此将土液比定为 1:2。

不同振荡时间下所测元素含量有如下趋势: 随着振荡时间不断增大, 土壤中四种元素含量逐渐增大, 振荡时间为 2 h

时, 浸提效果最佳, 继续增加振荡时间四种元素含量变化不明显, 因此将振荡时间定为 2 h。元素含量随振荡时间变化如图 1 所示。

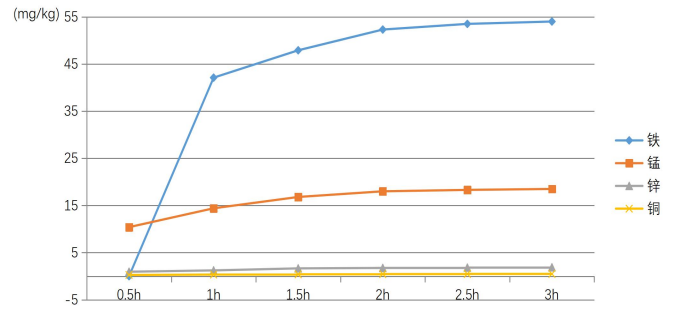


图 1 元素含量与振荡时间的关系图

Fig.1 The relationship between element content and oscillation time

实验中对振荡频率也进行了分析, 当振荡频率为 180 r/min 时, 浸提效果最好, 继续增大振荡频率, 土壤中四种元素含量影响不大, 因此将振荡频率定为 180 r/min。

2.2 标准曲线

标准曲线相关参数详见表 2。结果表明, 四种目标物质的相关系数均大于 0.999, 满足分析要求。

表 2 线性参数

Table 2 Linearity parameters

序号	检测指标	浓度范围(mg/L)								校准曲线方程	相关系数 r	判定要求: 相关系数
		1	2	3	4	5	6	7	8			
1	有效铜	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	50.0	100	$y = 645.34x + 0.075$	0.99996	>0.999
2	有效铁	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	50.0	100	$y = 43.035x + 0.855$	0.99994	>0.999
3	有效锰	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	50.0	100	$y = 737.06x + 1.133$	0.99960	>0.999
4	有效锌	0.00	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	—	$y = 594.04x + 7.141$	0.99915	>0.999

2.3 方法检出限、测定下限

空白试样中检测出目标检测物, 按照样品分析的全部步骤, 重复 7 次空白试验, 计算 7 次平行测定的标准偏差。检出限按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算, 其中 t 为自由度 $n-1$, 置信度 99% 时的 t 分布值 (单侧), 详见 HJ 168-2020^[9] 表 A.1, S 为 7 次平行测定的标准偏差。计算检出限的 4 倍为计算测定下限。检出限保留 1 位有效数字, 且只入不舍。标准 NY/T 890-2004^[1] 对方法的检出限没有作明确要求, 按照任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值 ± 估计检出限的 1/2”对方法检出限是否符合要求进行判别。具体数据见表 3。结果表明, 方法检出限能满足分析要求。

2.4 空白试验

以浸提剂作为空白试验的对象, 以确定实验过程中试剂可能存在的背景噪声, 并通过空白试验结果对样品试验结果进行校正。同时, 通过空白试验确定样品中可以可靠检测到的最低浓度, 确定方法的灵敏度和可靠性。结果表明, 空白试验中有

测试值, 且高于检出限, 但比较稳定, 能满足分析要求。具体数据见表 4。

表 3 方法检出限、测定下限数据

Table 3 Methods detection limit and determination lower limit datas

平行样品编号	有效铜	有效铁	有效锰	有效锌	
1	0.044	0.38	0.13	0.10	
2	0.046	0.20	0.16	0.10	
3	0.051	0.32	0.14	0.10	
测定结果(mg/kg)	4	0.043	0.43	0.27	0.14
	5	0.050	0.25	0.27	0.14
	6	0.045	0.33	0.26	0.14
	7	0.044	0.19	0.30	0.13
平均值 \bar{x} (mg/kg)	0.046	0.30	0.22	0.12	
标准偏差 S (mg/kg)	0.003	0.09	0.07	0.02	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算检出限(mg/kg)	0.01	0.29	0.22	0.06	
计算测定下限(mg/kg)	0.04	1.16	0.88	0.24	

表 4 空白试验数据
Table 4 Blank test datas

序号	检测指标	平行测试结果(mg/kg)							范围 (mg/kg)	稳定性 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	有效铜	0.044	0.046	0.051	0.043	0.050	0.045	0.044	0.043~0.051	0.003	0.046
2	有效铁	0.38	0.20	0.32	0.43	0.25	0.33	0.19	0.19~0.43	0.09	0.30
3	有效锰	0.13	0.16	0.14	0.27	0.27	0.26	0.30	0.13~0.30	0.07	0.22
4	有效锌	0.10	0.10	0.10	0.14	0.14	0.14	0.13	0.10~0.14	0.02	0.12

2.5 方法精密度

方法精密度也是评价化学分析方法可靠性的关键指标之一, 有助于识别和减少实验误差。精密度的大小可以直接反映出方法的重复性和再现性, 以确定方法是否准确、可靠。同一样品经过 7 次平行测定, 用以下公式计算出精密度: 变异系数 CV 或相对

标准偏差 RSD= 标准偏差 / 平均值 × 100%, 相对偏差 = (A-B) / (A+B) × 100%, 相对极差 = 极差 / 平均值 × 100% - 极差的相对值, 相对双差 = 2(A-B) / (A+B) × 100%, 标准偏差和相对标准偏差等一般保留 2 位有效数字。根据 GB/T 27417-2017^[10] 中附录 B, 判定方法精密度均满足分析要求。具体精密度数据见表 5。

表 5 方法精密度数据
Table 5 Precision of the method datas

检测指标	有效铜				有效铁				
	GBW07944a	GBW07952a	GBW07959a	GBW07964a	GBW07944a	GBW07952a	GBW07959a	GBW07964a	
标准(参比)物质									
平行测定结果 (mg/kg)	1	20.73	10.76	2.73	30.59	198	88.1	42.2	109
	2	20.75	10.87	2.74	30.61	198	88.7	42.1	108
	3	20.16	10.55	2.64	30.00	197	85.3	43.1	111
	4	20.76	10.33	2.77	29.92	196	84.7	43.3	113
	5	19.73	9.97	2.71	30.80	199	90.2	43.5	116
	6	19.02	10.54	2.60	30.58	198	91.5	43.7	114
	7	20.53	10.71	2.58	32.11	197	92.5	44.4	110
平均值 x(mg/kg)	20.24	10.53	2.68	30.66	198	88.7	43.2	111	
标准偏差 s(mg/kg)	0.66	0.30	0.073	0.72	1.0	2.9	0.82	2.7	
精密度(%)	3.3	2.8	2.7	2.3	0.5	3.3	1.9	2.4	
判定要求(%)	5.3	5.3	7.5	5.3	3.8	5.3	5.3	3.8	
检测指标	有效锰				有效锌				
	GBW07944a	GBW07952a	GBW07959a	GBW07964a	GBW07944a	GBW07952a	GBW07959a	GBW07964a	
标准(参比)物质									
平行测定结果 (mg/kg)	1	61.8	102	36.2	40.2	9.93	9.03	33.94	167.90
	2	61.6	101	36.1	40.2	9.89	9.15	33.84	167.48
	3	60.7	105	34.8	38.2	10.15	9.38	34.43	175.44
	4	60.5	105	33.5	39.2	10.13	9.60	35.30	174.34
	5	59.1	102	33.4	38.8	10.39	8.99	33.87	170.50
	6	60.8	101	35.9	39.0	10.46	9.51	36.04	169.00
	7	62.2	104	34.1	40.0	10.10	9.10	33.75	171.25
平均值 x(mg/kg)	60.9	103	34.9	39.4	10.15	9.25	34.45	170.84	
标准偏差 s(mg/kg)	1.0	1.8	1.2	0.79	0.21	0.24	0.89	3.1	
精密度(%)	1.6	1.7	3.4	2.0	2.1	2.6	2.6	1.8	
判定要求(%)	5.3	3.8	5.3	5.3	5.3	7.5	5.3	3.8	

2.6 方法比对

按照试验方法分析2个实际土壤样品,并与火焰原子吸收分光光度法进行比对,结果见表6。结果表明,本方法与火焰原子吸收分光光度法测定结果基本一致,且均可以满足分析要求。火焰原子吸收法操作简单,分析不同的元素需要切换不同的元素灯,适用于单一元素样品的测定,而本方法相对于火焰原子吸收法虽然仪器成本较高,但分析效率高,对于量大、多元素样品的测定更具优势,且稳定性高。

表6 方法比对结果

Table 6 Comparison results of the methods

元素	样品 1(mg/kg)				样品 2(mg/kg)			
	有效铁	有效锰	有效铜	有效锌	有效铁	有效锰	有效铜	有效锌
本法	31.3	12.51	0.34	1.49	19.4	4.82	0.58	2.00
AAS	28.7	12.74	0.39	1.62	20.4	4.84	0.59	1.99
允许差	10	1.5	0.15	0.15	10	1.5	0.15	10
平行差	8.8	0.2	0.0	0.1	5.0	0.0	0.0	0.2

2.7 实验过程中需要注意的事项

土壤样品振荡完后,必须立即过滤,停留一段时间会导致结果偏低。测试样品如果需要稀释,需使用AB-DTPA浸提剂稀释,以保证基体一致。样品测试过程中定期插入标准物质进行准确度控制,如果准确度达不到要求,重新绘制标准曲线。

本方法做优化条件试验时选用两种不同的酸性土壤,可能用其他类型的土壤做试验数据会有偏差。

3 讨论与结论

本方法在选择浸提剂时,分析结果显示AB-DTPA浸提测得的四种元素含量要高于CaCl₂-DTPA-TEA,有可能是AB-DTPA中的碳酸氢根能更好地洗脱土壤中的阳离子。通过对土液比、振荡时间和振荡频率进行优化(由于锌在土壤中含量较低,选择条件时以其他三种元素为主),最终将土液比定为1:2,振荡时间定为2h,振荡频率定为180r/min。

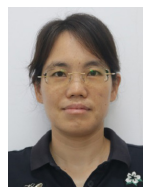
在选定的试验条件下,本工作建立了AB-DTPA浸提—电感耦合等离子体光谱法同时测定土壤中有效铜、铁、锰、锌的分析方法。铜、铁、锰在0.50~100mg/L、锌在0.25~10.0mg/L浓度范围内线性关系好,相关系数均在0.999以上,方法检出范围为0.06~0.69mg/kg,空白试验结果稳定,方法精密度均小于5.0%,采用试验方法与原子吸收光谱法对照试验,测定值基本一致,平行差均在合格范围之内。此法在“三普”检测工作中效率高、准确度高,得到了很好的应用。

由于条件限制,本试验没有对全部类型的土壤进行分析。以后需要进一步深入研究,不断优化改进我国现有土壤分析技术。

参考文献

- [1] 中华人民共和国农业部.土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法:NY/T 890-2004[S].北京:中国农业出版社,2004.
- [2] 于纯纯,王智慧,徐雅晴,等.浅谈土壤污染物重金属元素的检测方案[J].天津化工,2023,37(03):69-71.
- [3] 郭媛.DTPA-CaCl₂-TEA浸取—电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效锌、锰、铁、铜[J].当代化工研究,2024,(04):59-61.
- [4] 陈波,马玲,王金云.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定复垦土壤中有效铜、锌、铁、锰、硫的含量[J].理化检验—化学分册,2022,58(02):166-172.
- [5] 梅连平.混合溶液提取—电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碱性土壤中速效钾和有效磷、铁、锰、铜、锌的含量[J].理化检验(化学分册),2019,55(09):1112-1116.
- [6] 谢飞,唐娟,严妍,等.改进AB-DTPA用于一次性浸提测定酸性土壤中6种营养元素有效态方法研究[J].安徽农业科学,2020,48(12):193-195.
- [7] 罗治定,张宁,王敬功,等.二乙基三胺五乙酸浸取—电感耦合等离子体光谱法测定石灰性土壤中有效态铜锌铁锰[J].冶金分析,2019,39(01):42-47.
- [8] 郝冠军,周建强,方海兰.AB-DTPA法测定我国典型土壤多元素有效态含量的适用性分析[J].上海农业学报,2016,32(06):100-107.
- [9] 中华人民共和国国家生态环境标准.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ168-2020[S].北京:中国环境出版集团有限公司,2020.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.合格评定化学分析方法确认和验证指南:GB/T27417-2017[S].北京:中国标准出版社,2017.

作者简介



杨芳梅,高级工程师,研究方向:化学检测。