

Authors:

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

微波消解 -ICP-OES 检测土壤中的 微量元素

引言

土壤中所蕴含的微量元素是人类食用、加工的农作物以及牲畜饲料的基础要素。这些微量元素是植物正常生长与发育的核心，被植物吸收后进入食物链，最后进入我们

的身体。因此，土壤微量元素的平衡性对于全球的种植者、生产者以及消费者都至关重要。每一份土壤的基础元素组成都各不相同，这取决于区域性的地质条件以及在土壤使用过程中肥料或其他添加剂是否改变了土壤的组分。如果无法直接分析土壤元素，我们就无法确切地了解土壤的状况，无法对土壤进行调节，或有效地为其选择种植的农作物。

土壤前处理过程对于整个元素分析是一个巨大的挑战。进行无机元素分析的土壤样品通常是在加热至接近沸点的酸中消解，然后提取元素进行分析。如果在加热器中使用敞口容器，完成这项提取工序一般需要 4 小时或更长时间。随后必须在分析之前用离心机分离样品或过滤样品，去除固体颗粒。微波消解系统能在不到 50 分钟的时间里完成酸消解过程，从而大幅加速分析进程。另外如有必要，微波消解系统可以应用相应的酸进行土壤的全消解，从而提供元素总含量分析，而不仅仅是溶出态元素分析。

一般在多元素分析环境下电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 备受青睐，其检测能力正好适用于微量元素的定量分析。火焰原子吸收 (AA) 系统虽然具有成本低廉、操作简便和单个元素分析速度快等优势¹，但是利用火焰原子吸收测量多个元素则需要单独分析每个样品的每个元素，效率低下。

本文利用珀金埃尔默公司的 Titan™ MPS 微波消解仪配合 Avio™ 200 ICP-OES 分析所选土壤样品的微量元素。

实验部分

样品及前处理

不同区域的土壤差异十分明显，即便是同一片大面积地块的土壤也存在很大的区别。为了说明这个差异性，我们从住宅后院、园地和商业农场与牧场中提取土壤样品。园地样品十分引人关注，因为它所代表的是被精心照料的高度改良土壤，含有很大比例的袋装工业堆肥土壤，即在家庭和园艺商店里常常可以见到的土壤。为了确定该方法的准确性，我们采用了两种参考物质：土壤溶液 A 和土壤溶液 B (High Purity Standards™, Charleston, South Carolina, USA)。溶液无需稀释，直接进样分析。

土壤样品利用珀金埃尔默公司的 Titan MPS 微波消解系统，通过封闭容器微波消解法消解，以供分析。所用的参数和试剂列于表 1 和表 2。称量一定量的样品，放入 Titan MPS 75 mL 标准压力消解容器，然后加入试剂和样品加标（如需）。敞开静置 10 分钟，待反应完全。10 分钟以后，封闭容器，放入 Titan MPS 系统进行加热和消解。消解完成后，用去离子 (DI) 水冲洗三次将样品从消解容器中转移入容量瓶，然后稀释至刻度。稀释后，将样品静置，使得悬浮颗粒从溶液中沉淀出来。用离心机分离样品约 10 分钟还可以加快这一步骤。

表 1 Titan MPS 微波消解参数

步骤	温度 (°C)	压力限值 (bar)	升温时间 (分钟)	保温时间 (分钟)	功率限 (%)
1	150	35	5	5	80
2	195	35	2	20	100
3	50	35	1	15	0

表 2 样品参数

参数	容积
使用的试剂	6 mL HCl (37%) 和 3 mL HNO ₃ (70%)
最初样品重量	1 g
最终溶液重量 (稀释后)	50 g

仪器条件

所有分析均是在配备了珀金埃尔默公司 S10 自动进样器的 Avio 200 ICP-OES 上进行的。土壤样品分析的相关元素和仪器条件列于表 3 和表 4。我们用到了 Meinhard® 玻璃雾化器、有挡板的标准玻璃旋流雾室，进样速率为 0.80 mL/min。加上在线内标，雾化器的液体总流速为 1 mL/min。用储备溶液制成外部校准标准，用去离子水、微量金属级盐酸和硝酸稀释至表 5 所示的最终元素浓度。最终的酸度约为 10%，匹配消解和稀释样品中相对较高的酸度。

表 3 Avio 200 ICP-OES 仪器参数

参数	数值
雾化器	Meinhard 玻璃类型 K1 (货号: N0777707)
雾室	有挡板的玻璃旋流雾室 (货号: N0791352)
进样速率 (mL/min)	0.80
射频功率 (W)	1500
雾化气流量 (L/min)	0.70
辅助气流量 (L/min)	0.2
等离子体气流量 (L/min)	8

表 4 方法参数

元素	波长 (nm)	观测方式	积分时间 (秒)
Al	308.215	径向	0.1-2
Ba	233.527	轴向	0.1-5
Ca	317.993	径向	0.1-2
Co	228.616	轴向	0.1-5
Cu	327.393	轴向	0.1-5
Fe	238.204	径向	0.1-2
K	766.490	径向	0.1-2
Mg	285.213	径向	0.1-2
Mn	257.610	径向	0.1-2
Na	589.592	径向	0.1-2
Ni	231.604	轴向	0.1-5
P	178.221	轴向	0.1-5
S	181.975	轴向	0.1-5
V	292.464	轴向	0.1-5
Zn	206.200	轴向	0.1-5
Y (内标)	371.029	径向	0.1-5
Y (内标)	371.029	轴向	0.1-5

表 5 校准曲线

元素	标准 1 (mg/L)	标准 2 (mg/L)	标准 3 (mg/L)	标准 4 (mg/L)	标准 5 (mg/L)
Al			25	100	500
Ba	1	10	25		
Ca			25	100	500
Co	1	10	25		
Cu	1	10	25		
Fe			25	100	500
K			25	100	500
Mg			25	100	500
Mn	1	10	25		
Na		10	25	100	
Ni	1	10	25		
P		10	25	100	
S		10	25	100	
V	1	10	25		
Zn	1	10	25		

分析采用标准的左右 2 点背景校正, 无其他光谱校正公式。钇作为所有待测元素的内标, 在适当的情况下使用轴向或径向观测方式。

珀金埃尔默 Avio 200 ICP-OES 拥有久经考验的优异品质, 以及一系列全新的独特功能。获得专利的平板等离子体 (Flat Plate™ plasma) 技术可以提供稳健的等离子体, 无需维护, 无需冷却, 并且只需螺旋感应线圈系统所需的一半氩气。整个进样系统和等离子体炬总成内置于一个封闭环境中, 易于使用和维护。

Avio 的双向观测功能可以实现自动轴向或径向观测功能, 与卓越的光学分辨率结合能够提供大线性动态范围和优异的稳定性和检测限。所有的仪器控制、样品分析和数据处理都是利用珀金埃尔默公司的 Syngistix 软件完成的。

结果和讨论

校准曲线如表 6 所示。卓越的线性相关性证明 Avio 200 ICP-OES 具有良好的准确性和精密度。独立校准验证 (ICV) 回收率确保校准的有效性和结果的准确性。

表 6 校准结果

元素	相关系数	ICV (% 回收率)
Al	0.99999	97
Ba	0.99999	98
Ca	0.99998	101
Co	0.99993	96
Cu	0.99988	96
Fe	0.99999	100
K	0.99992	97
Mg	0.99991	108
Mn	0.99999	102
Na	0.99985	96
Ni	0.99998	97
P	0.99986	98
S	0.99985	98
V	0.99995	99
Zn	0.99990	98

为了确定该方法的准确性, 测量了两种有证标准土壤溶液, 结果如表 7 所示。所有结果均介于两个样品认证值的 $\pm 15\%$ 以内, 证明了该方法的准确性。

实际土壤样品分析的结果见图 1, 可见该方法可以准确定量实际样品。部分土壤的特定元素浓度相差甚至达到了 10 倍, 而其他的则表现出了惊人的一致性。由于所有的样品均取自相对较小的地理区域, 这个结果符合实际情况。

表 7 土壤标准溶液的分析结果

元素	土壤溶液 A			土壤溶液 B		
	认证值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	% 回收率	认证值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	% 回收率
Al	500	459	92	700	662	95
Ba	5	4.75	95	7.00	6.94	99
Ca	350	343	98	125	126	101
Co	---	0.027	---	0.100	0.087	87
Cu	0.300	0.289	96	3.00	3.01	100
Fe	200	201	101	350	356	102
K	200	196	98	210	210	100
Mg	70	73	104	80.0	82.6	103
Mn	0.100	0.110	110	100	95.2	95
Na	70.0	63.8	91	100	92.5	92
Ni	0.300	0.287	96	0.20	0.20	100
P	---	6.72	---	---	6.76	---
S	---	1.86	---	---	2.03	---
V	0.100	0.096	96	0.800	0.772	97
Zn	1.00	1.02	102	70.0	68.9	98

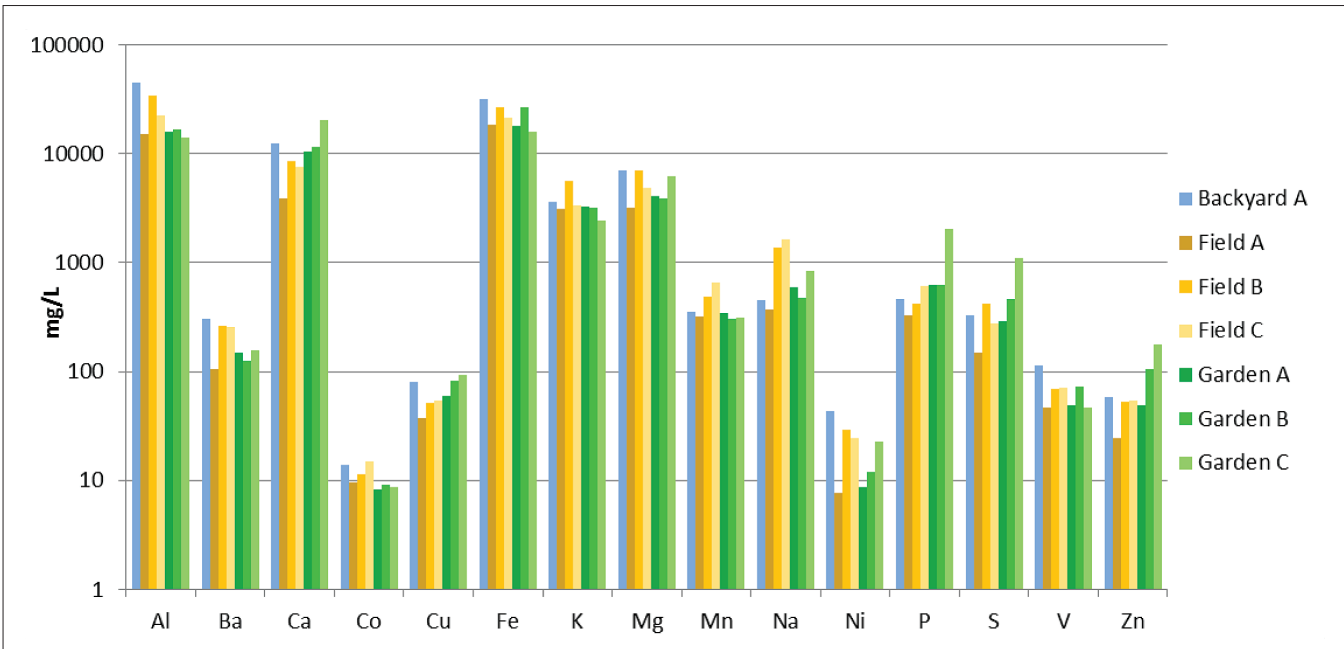


图 1 实际土壤样品分析的结果

由于 Avio 200 ICP-OES 具备大动态范围和双向观测功能，因此分析相对较高和较低浓度的元素时不必多次稀释样品，也就是说可以稀释样品一次，在一次分析中测量每个元素。因而检测效率和样品通量均有所提高。涵盖了各个元素浓度范围的校准曲线、标准土壤溶液的使用、ICV 和样品加标均确保了分析的准确性。

加标回收实验用来评估各种土壤样品的基体效应并验证实际土壤样品检测结果的准确性，加标水平如表 8 所示。得出的加标回收率列于图 2，所有回收率均介于真实值的 $\pm 10\%$ 以内。利用 Titan MPS 系统的有效消解就能省去为了确保分析有效而预先进行基体匹配或使用标准加入法的必要。在各种情况下，加标浓度都匹配或接近样品中元素的预期浓度。由此确保与样品信号相关的加标信号有意义，有益于分析评估。

表 8 消解前加标水平（所有单位均为 mg/L）

元素	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	V	Zn
浓度	5000	500	5000	50	100	5000	5000	5000	500	500	50	500	400	50	50

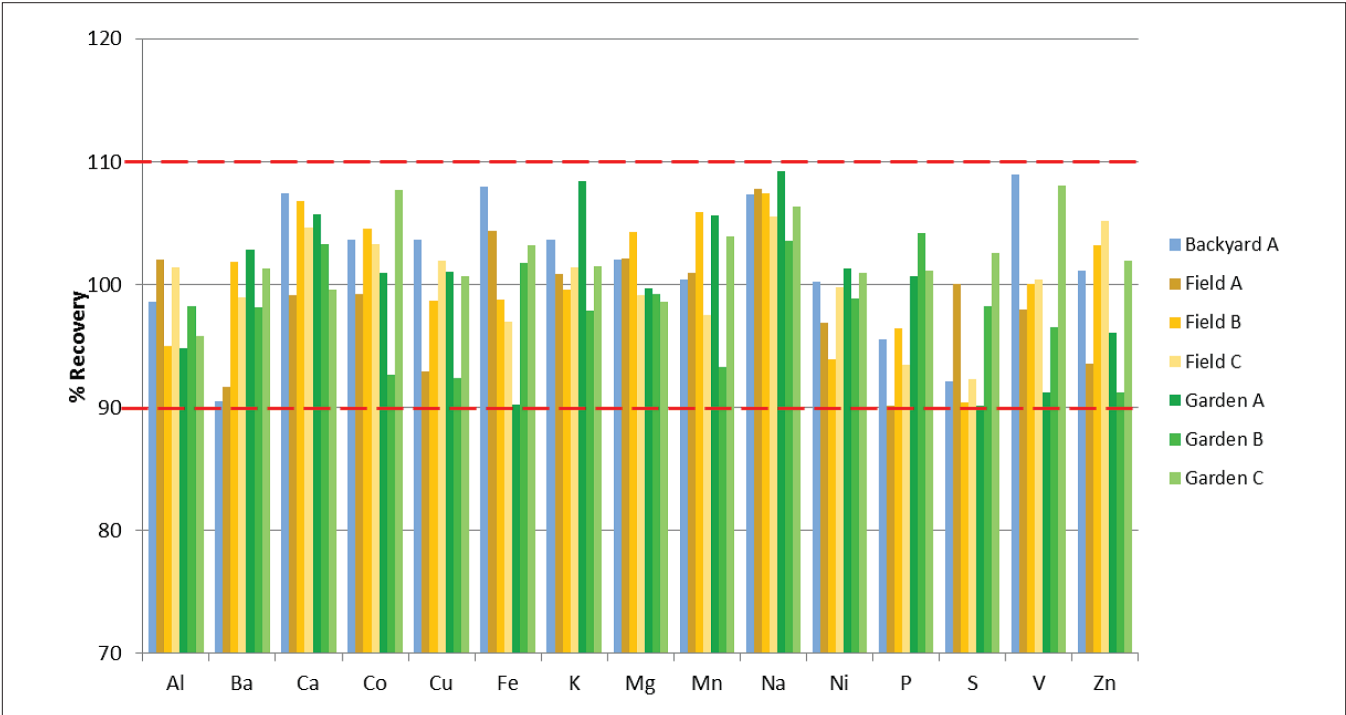


图 2 土壤样品的加标回收率（% 回收率）

样品的分析结果和加标回收率，以及在测量有证参考物质过程中对该方法准确性的验证都说明利用 Titan MPS 微波消解系统制备土壤样品、利用 Avio 200 ICP-OES 进行最终样品分析都是行之有效的方法。

结论

本文证明：可以利用 Avio 200 ICP-OES 在很广的浓度范围内可靠有效地分析大量土壤样品的多种元素。由于 Avio 200 ICP-OES 具有多项扩展功能，与火焰原子吸收相比，它能提供更高的多元素样品处理量，同时还能分析火焰原子吸收所不能处理的元素（例如，磷和硫）。

与电热板消解相比，Titan MPS 微波消解系统能够简化样品前处理工序，同时大幅提升实验室的通量和效率。即使是全消解，效率也是敞口容器消解无法比拟的。

用于样品消解的 Titan MPS 系统和用于分析的 Avio 200 ICP-OES 是快速、简单、准确地分析土壤微量元素的理想组合。

参考文献

1. Spivey, Nick, "Analysis of Micronutrients in Fruit Juice Using FAST Flame Sample Automation for Increased Sample Throughput", Application Note, PerkinElmer 2015.

耗材和试剂

Avio 200 ICP—OES	
耗材	货号
红 / 红 PVC 蠕动泵软管 (排液管)	09908585
黑 / 黑 PVC 蠕动泵软管 (进样管)	09908587
橙 / 绿 PVC 蠕动泵软管 (内标)	N0777110
自动进样器定量管	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)
仪器校准溶液 2	N9301721 (125 mL)
仪器校准验证标准溶液	N9303953 (125 mL)
高纯磷标准溶液 (10,000 mg/L)	N9303788 (125 mL) N9300139 (500 mL)
高纯硫标准溶液 (1000 mg/L)	N9303796 (125 mL) N9300154 (500 mL)
高纯钇标准溶液 (10,000 mg/L)	N9303810 (125 mL) N9300167 (500 mL)

Titan MPS 消解系统	
耗材	货号
标准 75 mL 消解容器及配件	N3132000
标准 75 mL 消解容器的防爆膜 (25 件)	N3132001
标准 75 mL 消解容器的加压密封 (10 件)	N3132002
气体密封歧管的端帽塞	N3134004
标准 75 mL 消解容器的单口密封工具	N3132015
标准 75 mL 消解容器的 8 位唇形密封工具	N3132014

珀金埃尔默公司
 940 Winter Street
 Waltham, MA 02451 USA
 电话: (800) 762-4000 或
 (+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



欲了解我们公司全球办事处的完整信息, 请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2016 珀金埃尔默公司版权所有。PerkinElmer® 是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其它商标是其各自公司的财产。

012881A_CHN_01 PKI