

Agilent 4200 微波等离子体原子发射光谱仪直接测定氢氟酸消解土壤中 Cu、Fe、Mn、P、Pb 和 Ti 元素的含量

应用简报

农业

作者

Dave McDonald、
Alejandro Amarin
安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

很多原因致使进行准确的土壤元素分析极其重要。已知铅和镉对健康和环境具有不良影响。磷、铜、铁、镁被视作植物中重要的常量及微量营养元素，因此这些元素在农业科学、作物选择和土壤修复研究中受到关注。土壤中的钛矿物还被用作风化指标 [1]。

分析土壤和岩石样品的实验室在样品前处理过程中必须使用氢氟酸 (HF) 以确保矿物元素完全溶解，可能存在硅酸盐基矿物时更应如此。样品在分析之前需经过中和处理，因为标准玻璃样品引入系统不适用于引入 HF 消解液，游离的 HF 会腐蚀玻璃和石英组件并使其降解。

但是，HF 中和步骤会降低实验室效率，并引入潜在的污染源。因此，实验室在日常分析使用 HF 消解液制得的样品时优先使用惰性样品引入组件，以便直接分析 HF 消解物而无需采用中和步骤。



Agilent Technologies

安捷伦开发出用于 4200 MP-AES 的惰性炬管，便于在不需提前中和的情况下分析 HF 消解液（图 1）。该惰性 MP-AES 炬管采用惰性氧化铝中心管，与惰性双通道雾化室和惰性雾化器（例如 OneNeb 雾化器）结合使用时，提供了完全适用于 HF 消解液的完整惰性样品引入系统。这使 Agilent 4200 MP-AES 的应用范围扩展至可对具有挑战性的地球化学样品进行分析。

在本研究中，使用 4200 MP-AES 和惰性样品引入系统（包括惰性 MP-AES 炬管，如图 1 所示）测定了使用王水和 HF 消解的各种土壤基标准参比物质 (SRM) 中的 Cu、Fe、Mn、P、Pb 和 Ti 元素的浓度。



图 1. 惰性 MP-AES 炬管

实验部分

仪器

4200 MP-AES 是一种基于多元素的快速连续发射光谱分析技术，以微波诱导氮气型等离子体激发样品。这款仪器无需使用昂贵且危险的气体（如乙炔），提高了操作安全性，即使在偏远地区也可实现仪器无人运行。氮气可通过瓶装气体、杜瓦瓶或 Agilent 4107 氮气发生器（空气由空气压缩机提供）供应。本应用中，杜瓦瓶提供氮气用来运行 MP-AES。

用于分析 HF 消解土壤样品的样品引入系统由惰性部件组成，包括惰性双通道雾化室、惰性 MP-AES 炬管和惰性 OneNeb 雾化器。

仪器由强大而易于使用的 MP Expert 软件进行控制。MP-AES 具有连续的波长覆盖范围，MP Expert 软件拥有全面的波长数据库，用户可根据待测元素的浓度范围选择合适而相对不受干扰的分析波长。

表 1. Agilent 4200 MP-AES 操作条件

参数	设定值/设置
炬管	带氧化铝中心管的惰性炬管
雾化器	OneNeb 惰性雾化器
雾化器流速	
	对于 P 为 0.4 L/min
	对于 Fe、Ti、Cu 和 Y 为 0.6 L/min
	对于 Mn 和 Pb 为 0.9 L/min
雾化室	惰性双通道雾化室
样品管	带橙色-绿色接头的 Solvaflex 泵管
内标管	带橙色-绿色接头的 Solvaflex 泵管
废液管	带蓝色-蓝色接头的 Solvaflex 泵管
泵速	10 rpm
重复次数	3
读数时间	对于 Pb 为 5 s
	对于 P 为 3 s
	对于所有其他元素为 1 s
稳定时间	10 s
提升时间	45 s (快速泵)
冲洗时间	120 s (快速泵)

标准参比物质

通过分析购自美国国家标准技术研究院 (NIST) 的三种土壤基 SRM 对本研究所用的方法进行验证（参见表 2）。所有 SRM 均来源于 Graham B. Jackson (澳大利亚) 公司，收货后即可使用。

表 2. 本研究中所使用的土壤标准参比物质及其标准浓度

参比物质	标准浓度 (mg/kg)					
	Cu	Fe	Mn	P	Pb	Ti
NIST SRM 2710a Montana I 土壤	3420	43200	2140	1050	5520	3110
NIST SRM 2711a Montana II 土壤	140	28200	675	842	1400	3170
NIST SRM 2709a San Joaquin 土壤	33.9*	33600	529	688	17.3	3360

* 参考值

校准标样和样品的前处理

样品前处理包括对标称重量 0.5 g 的样品进行 HNO₃-HCl-HF 消解。将称取的样品置于惰性 (PTFE) 反应容器中。为确保与酸混合液发生均相反应，首先加入 2 mL 去离子水将样品润湿。随后，依次加入 2 mL 硝酸 69% (Merck)、6 mL 盐酸 37% (Merck) 和 2 mL 氢氟酸 48% (Merck)。使用 Milestone UltraWave 微波消解系统消解样品。使用 40 bar 的氮气压力对微波消解系统的单反应室加压。使用 18 MΩ 去离子水将样品定容至 40 mL。样品前处理平行进行三次。

微波消解过程所用的温度程序列于表 3 中。

表 3. 微波消解参数 (其中, t 为时间, T1 和 T2 分别为初始和最终反应容器温度)

步骤	t (min)	T1 (°C)	T2 (°C)
1	10	室温	150
2	5	150	150
3	10	150	230
4	10	230	230

校准标样由安捷伦单元素有证标准物质水溶液制得。使用 20% 王水和 5% HF 的 18 MΩ 去离子水溶液稀释单元素储备溶液，混合之后来配制多元素校准标样。由于 Cu、Fe 和 Mn 存在光谱干扰，因此单独配制磷标准品。稀释溶液含有 20% 王水和 5%

HF 的 18 MΩ 去离子水溶液，用来与消解液的酸基质相匹配。校准范围基于 SRM 完全消解物中分析物的预期浓度来测定。所用的十种校准标样列于表 4 中。

表 4. 校准标样

溶液	Cu	Fe	Mn	Pb	Ti	P
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
消解空白	0	0	0	0	0	0
校准标样 1	4.0	20	8.0	1.0	4.0	-
校准标样 2	10	50	20	2.5	10	-
校准标样 3	20	100	40	5.0	20	-
校准标样 4	60	300	120	15	60	-
校准标样 5	80	400	160	20	80	-
校准标样 6	120	600	240	30	120	-
校准标样 7	240	1200	480	60	240	-
校准标样 8	-	-	-	-	-	5.0
校准标样 9	-	-	-	-	-	20
校准标样 10	-	-	-	-	-	50

波长选择、背景和干扰校正

表 5 列出了分析所选择的发射谱线，以及所用的背景和干扰校正方法。所选择的波长能够提供最小的光谱干扰以及宽动态范围，无需进行费时的样品稀释和重新分析。使用带 Y 型接头的橙色/绿色泵管在线输送溶于 2% HNO₃ 中的 10 mg/L 钇的内标溶液，该 Y 型接头用于在雾化之前将液流与样品混合。

表 5. 每种元素的谱线选择、背景和干扰校正方法

元素	波长 (nm)	类型	背景/ 干扰校正	干扰物
Cu	324.754	分析物	FLIC	Fe、Mn、 Ni、Ti
Fe	248.327	分析物	FLIC	Co
Mn	403.307	分析物	FLIC	Co、Fe、V
P	213.618	分析物	FLIC	Cu、Fe、 Mn、Ni、 Zn
Pb	405.781	分析物	FLIC	Co、Fe、 Mn、Ti、V
Ti	308.804	分析物	FLIC	Co
Y	437.494	内标	自动	-

大多数土壤样品中含有多种浓度不一的元素，这会造成一些谱线干扰。MP Expert 软件具有广泛的波长数据库，能够帮助分析人员基于强度和潜在的光谱干扰选择最佳分析波长。当干扰存在且没有其他谱线可提供所需的灵敏度或不受干扰时，安捷伦快速线性干扰校正 (FLIC) [2] 可用于校正。当光谱窗口存在多个部分重叠的光谱成分，或仅存在单一组分时，校正都可用 FLIC。FLIC 也可灵活校正结构化背景。FLIC 模型由空白、分析物及样品中的预期干扰的纯溶液构成。Agilent MP Expert 软件通过估算每个所需模型的含量最大程度减小未知谱图间的差方和，以及空白、分析物和预期干扰模型的比例之和。这一模型可对样品谱图中鉴定出的干扰进行准确、自动的校正。

本研究证明 FLIC 是一种有效的工具，能够解决所分析的参比物质中遇到的干扰。表 6 列出了本研究中用于创建土壤 SRM 的 FLIC 模型的解决方案。此处举例说明了 FLIC 如何帮助用户分析存在干扰的挑战性样品。测量元素铅 (Pb) 是个难题，因为土壤样品

中铅的预期浓度通常很低。土壤样品是一种非常复杂的基质，存在多种潜在的干扰物质 (表 5)。MP Expert 软件中的波长数据库有助于用户选择合适的干扰元素。使用 FLIC 创建的校正模型能够处理光谱干扰，使用户获得准确的结果。

本研究中所选 SRM 的 Pb 含量处于低至 20 mg/kg 至高于 5000 mg/kg 的范围内。为分析 Pb 浓度较低的样品，分析中选择最灵敏的发射谱线 (405.781 nm)。然而，在该发射谱线附近观察到许多干扰元素 (图 2)，其中一些元素在土壤 SRM 中的浓度为百分 (%) 级。

图 2 显示了 405.781 nm 处的 Pb 信号以及采用 FLIC 建模的干扰元素。钴在 405.818 nm 处产生干扰信号 (绿色迹线)。此外，在 405.734-405.875 nm 的波长范围内存在铁元素干扰 (紫色迹线)，土壤 SRM 中的铁元素浓度非常高 (2.8%-4.3% w/w)。另外发现 405.707 nm 处的 V 信号 (黄色迹线) 以及 405.762 nm 和 405.814 nm 处的 Ti 信号 (蓝色迹线) 同样对波长 405.781 nm 处的 Pb 产生干扰。最后，样品中较高浓度的 Mn 也在 405.795 nm 处产生了干扰信号 (深绿色迹线)。

尽管波长 405.781 nm 处的 Pb 信号存在干扰，但 FLIC 能够准确模拟这一复杂基质并获得出色的结果，使 Pb 在涵盖两个数量级的浓度范围内获得优异的回收率。

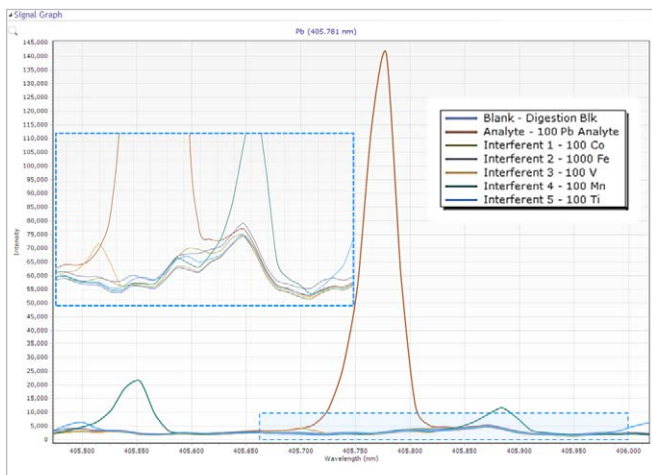


图 2. 使用 FLIC 处理的 Pb 405.781 nm 的光谱干扰

结果与讨论

方法检测限

在运行全范围校准（包括 FLIC 分析物和干扰）后运行 10 次消解酸空白的 10 个平行样品，通过这种方法来测定方法检测限 (MDL)。MDL 定义为各元素浓度读数标准偏差 (S) 的 3 倍。

本次分析的定量限 (LOQ) 估测为浓度读数标准偏差的 10 倍乘以 80。选择数值 80 是因为这是样品前处理过程中所用的总稀释倍数。

表 7. 方法检测限与定量限估测值

	Cu	Fe	Mn	P	Pb	Ti
溶液中的 MDL (mg/L)	0.0009	0.03	0.0005	0.119	0.010	0.018
固体中的 LOQ (mg/L)	0.2	7.0	0.1	31.7	2.7	4.7

长期稳定性

为检验长期测量过程中的仪器稳定性，在 8 小时的连续测量中，每 12 分钟分析一次 NIST SRM 2710a Montana I 土壤消解物样品。每隔 2.5 小时进行一次周期性的斜率重新校准，包括空白和一个标准品。这一长期测量中获得了优异的稳定性，方法中所有元素的平均回收率相差 $\pm 10\%$ 以内，整个 8 小时分析过程中的长期测量精密度小于 5% RSD (表 8)。采用相同样品类型的进一步研究表明，在雾化器气流中使用加湿器能够改善长期稳定性。使用加湿器后，整个 8 小时内获得的所有元素的长期测量精密度改善至 3% RSD 以下。

表 6. FLIC 序列矩阵 (括号中的数字表示溶液浓度，单位为 mg/L) MB = 基质空白

		干扰 1	干扰 2	干扰 3	干扰 4	干扰 5	干扰 6	干扰 7	干扰 8
空白	分析物	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Ti	V	Zn
MB	Cu (100)	-	-	Fe (1000)	Mn (100)	Ni (100)	Ti (100)	-	-
MB	Fe (100)	Co (100)	-	-	-	-	-	-	-
MB	Mn (100)	Co (100)	-	Fe (1000)	-	-	-	V (100)	-
MB	P (100)	-	Cu (100)	Fe (1000)	Mn (100)	Ni (100)	-	-	Zn (100)
MB	Pb (100)	Co (100)	-	Fe (1000)	Mn (100)	-	Ti (100)	V (100)	-
MB	Ti (100)	Co (100)	-	-	-	-	-	-	-

表 8. 8 小时内连续测量 NIST SRM 2710a Montana I 土壤消解物获得的长期精密度

精密度 (%RSD)					
Cu	Fe	Mn	P	Pb	Ti
3.2	2.8	3.2	4.2	2.2	2.0

加标回收率

在一份酸空白中加入目标分析物，该目标分析物的浓度为 2710a Montana I 土壤中浓度的 40% 左右。加标基质空白的回收率列于表 9 中。另外在一份 Montana I 土壤消解物中加入浓度约为土壤中预期浓度 40% 的目标分析物。土壤消解物加标样品的回收率列于表 10 中。

表 9. 加标回收率：基质空白 + 40% 加标样品

	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)
加标浓度	16	200	10	5	28	16
测定值	14.9	188	9.9	4.7	27.7	15.6
%回收率	93.3	94.1	99.1	93.0	98.9	97.3

表 10. 加标回收率：NIST SRM 2710a Montana I 土壤 + 40% 加标样品

	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)
加标浓度	16	200	10	5	28	16
测定值	14.5	189	10.1	5.7	26.8	13.7
%回收率	90.3	94.6	101	114	95.8	85.6

土壤基 SRM 的回收率

本研究所涉及 SRM 测得的元素回收率均处于 100%±10% 的范围内，突出表明该方法适用于本研究所涵盖的不同土壤基质（表 11-13）。这些结果使用配备两个不同 MP-AES 炬管的两台不同仪器测得，是三次独立消解重复测定三次得到的平均值。结果还证明 Agilent 4200 MP-AES 具有宽动态范围，因为元素测定在单次读数中可从 ppm 到 % 水平的宽浓度范围内进行。

表 11. NIST SRM 2710a Montana I 土壤的回收率

元素 (λ, nm)	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	不确定值 (mg/kg) U_{95}^{**}	标准偏差 (n=9)	回收率 (%)
Cu (324.754)	3420±50	3435	53	85.5	100
Fe (248.327)	43200±800	42527	461	743.3	98
Mn (403.307)	2140±60	2254	38	60.8	105
P (213.618)	1050±40	1022	62	99.6	97
Pb (405.781)	5520±30	5395	185	297.8	98
Ti (308.804)	3110±70	2955	57	91.4	95

表 12. NIST SRM 2711a Montana II 土壤的回收率

元素 (λ, nm)	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	不确定值 (mg/kg) U_{95}^{**}	标准偏差 (n=9)	回收率 (%)
Cu (324.754)	140±2	147	2.3	3.7	105
Fe (248.327)	28200±400	28640	366.3	591.0	102
Mn (403.307)	675±18	716	14.1	22.7	106
P (213.618)	842±511	804	52.3	84.4	96
Pb (405.781)	1400±10	1420	57.6	93.0	101
Ti (308.804)	3170±80	3061	86.3	139.2	97

表 13. NIST SRM 2709a San Joaquin 土壤的回收率

元素 (λ, nm)	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	不确定值 (mg/kg) U_{95}^{**}	标准偏差 (n=9)	回收率 (%)
Cu (324.754)	33.9±0.5*	34.3	0.7	1.1	101
Fe (248.327)	33600±700	32941	689.0	1112	98
Mn (403.307)	529±18	550	9.5	15	104
P (213.618)	688±13	633	47.3	76	92
Pb (405.781)	17.3±0.1	18	1.0	1.6	106
Ti (308.804)	3360±70	3189	57.5	93	95

* 这些值并非标准值，仅供参考

** 不确定值使用 t 分布 ($tS/n^{1/2}$) 在 95% 置信区间下计算得出；条件： $t(8) = 1.86$

不加 HF 时获得的土壤基 SRM 的回收率

消解过程中加入 HF 是为了确保土壤样品中的钛完全溶解。为证明 HF 在实现完全消解中发挥的作用，仅使用 HCl-HNO₃ 对一组样品进行消解，然后进行分析。将一种 HF 消解液同时配制三次得到的消解样品中的钛回收率进行比较。与预期结果相同，仅用王水消解时回收率很差（图 3）。

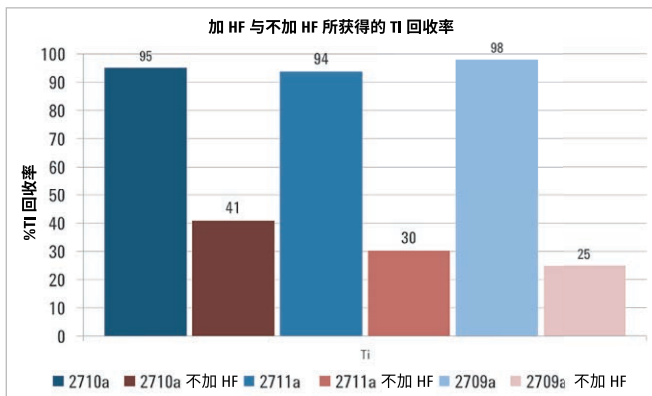


图 3.3 三种不同土壤基 NIST SRM 中的钛元素回收率，分别对比了仅使用王水配制的消解液（以红色柱显示）与使用 HF + 王水配制的消解液（以蓝色柱显示）

结论

本研究对土壤基 SRM 的分析结果表明，Agilent 4200 MP-AES 是一种优异的技术，适用于分析土壤及具有挑战性的地球化学样品。在同一样品中，元素测定在 ppm 到 % 水平的宽浓度范围内进行，在单次读数中即可获得出色的回收率，证明该仪器具有宽动态范围。配备惰性样品引入系统（包括惰性双通道雾化室、惰性 MP-AES 炬管和惰性 OneNeb 雾化器）后能够直接分析 HF 消解液，无需提前中和。这样就省去了样品前处理步骤，提高了效率并最大程度减少了潜在的样品污染源。

尽管存在大量干扰，但是 FLIC 校正算法仍能对复杂的干扰信号进行建模，使所有元素均能获得良好的结果，并在两个数量级的浓度范围内获得出色的回收率。事实证明 FLIC 校正算法是一种有效的工具，能够解决所分析的参比物质中遇到的干扰。

参考文献

1. Aide M. et al. Soil Science 168(3) (2003) 200–221
2. Agilent MP Expert Software (Agilent MP Expert 软件)，技术概述。安捷伦出版号 5990-8975EN

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015

2015年7月9日，中国出版
出版号：5991-5991CHCN