

解决方案|ICP-7700 测定土壤中重金属元素有效态含量

土壤是宝贵而有限的自然资源之一，重金属污染了的土壤，不但直接表现在引起土壤本身的理化、生物学性质发生变化，而且会通过土壤→植物→动物→人食物链最终进入人体，损害身体健康。土壤中的重金属元素，与其它常量元素相似，仅仅有一小部分是植物吸收利用的，因而有必要就各元素的总量（全量）和有效部分，即土壤元素有效态加以区别。

土壤中重金属的有效态含量分析常常是采用某一浸提液对土壤中的重金属进行浸提，以浸提液中重金属的含量来分析重金属有效态的含量。常用的提取剂有中性的电解质，如 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ ；弱酸的缓冲溶液，如醋酸或草酸；螯合试剂，如 EDTA、DTPA；还原性试剂，如 $NH_2OH \cdot HCl$ ；氧化性试剂，如 H_2O_2 ；以及强酸，如 HCl 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 HF 。常用的分析仪器主要有 AA、ICP-OES、ICP-MS 等。

目前，我国土壤重金属有效态的标准方法主要有：《土壤有效态锌、锰、铁、铜的测定》（NY/T 890-2004）、《土壤质量有效态铅和镉的测定》（GB/T 23739-2009）、《土壤检测第 9 部分 土壤有效钼的测定》（NY/T 1121.9-2012）、《森林土壤有效锌的测定》（LY/T 1261-1999）、《森林土壤有效钼的测定》（LY/T 1259-1999）、《森林土壤有效铜的测定》（LY/T 1260-1999）和《土壤 8 种有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 804-2016）等。

本文根据《土壤 8 种有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 804-2016），利用 ICP-7700 电感耦合等离子体发射光谱仪建立土壤中铜(Cu)、钴（Co）、铅（Pb）、铁（Fe）、锰（Mn）、锌（Zn）、镉（Cd）、镍（Ni）八种重金属元素有效态含量的方法，结果表明，该方法简单、可靠，可供相关人员参考。

实验原理

用二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺（DTPA-CaCl₂-TEA）缓冲溶液浸提出土壤中的各种有效态元素，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其含量。

试样由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线，在一定浓度范围内，其特征谱线强度与元素浓度成正比。

仪器设备与试剂

ICP-7700 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪；

三乙醇胺（TEA）；

二乙烯三胺五乙酸（DTPA）；

二水合氯化钙；

盐酸，优级纯；

硝酸；

Cu、Co、Pb、Fe、Mn、Zn、Cd、Ni 单元素标准物质；

土壤标准物质。

仪器条件

元素	波长 (nm)	RF功率 (w)	载气流量 (L/min)	辅气流量 (L/min)	等离子气 (L/min)	PMT电压 (V)
Cd	226.502	1000	0.60	0.00	0.0	999
Co	228.616					990
Cu	324.754					800
Fe	259.940					600
Mn	257.610					600
Ni	231.604					980
Pb	220.353					990
Zn	213.856					700

样品前处理

配制浸提液

在烧杯中依次加入 14.94 g 三乙醇胺，1.967 g 二乙烯三胺五乙酸，1.470 g 二水合氯化钙，加入水并搅拌使其完全溶解，继续加水稀释至 800 ml，用盐酸溶液调整 pH 值为 7.3 ± 0.2 （用 pH 计测定），转移至 1000 ml 容量瓶中定容至刻度，摇匀。

制备试样

称取 20.0 g 样品，置于 100 ml 三角瓶。加入 40.0 ml 浸提液，将瓶塞盖紧。在 20 ± 2 °C 条件下，以 160 r/min-200 r/min 的振荡频率振荡 2 h。将浸提液缓慢倒入离心管中，于离心机离心 10 min，上清液经中速定量滤纸过滤后于 48 h 内进行测定。

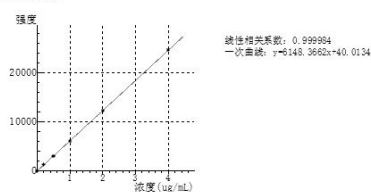
实验结果

标准曲线

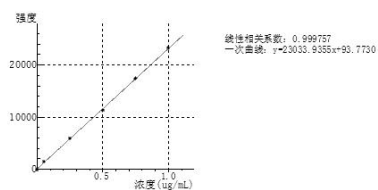
按下表配置标准系列溶液，点燃等离子体后，设置工作参数，待仪器预热至各项指标稳定后开始依次对混合标准溶液进行测试。以目标元素的质量浓度为横坐标，其对应的发射强度值为纵坐标，建立标准曲线。

元素	C ₀ (mg/L)	C ₁ (mg/L)	C ₂ (mg/L)	C ₃ (mg/L)	C ₄ (mg/L)	C ₅ (mg/L)
Cd	0.00	0.01	0.02	0.04	0.08	0.12
Co	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Cu	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00
Fe	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	80.00
Mn	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00
Ni	0.00	0.05	0.25	0.50	0.75	1.00
Pb	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	5.00
Zn	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00

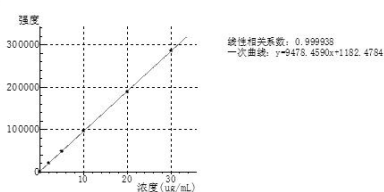
Zn元素-213.856(1)



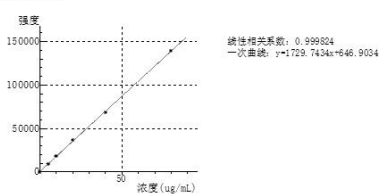
Ni元素-231.604(1)



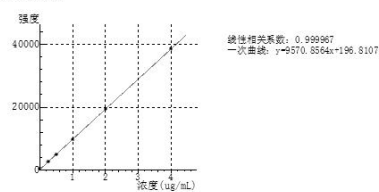
Mn元素-257.610



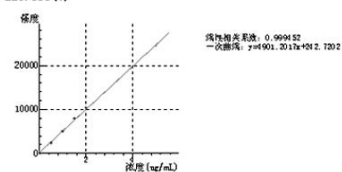
Fe元素-259.940(1)



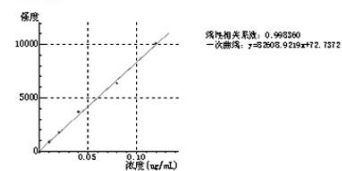
Cu元素-324.754(1)



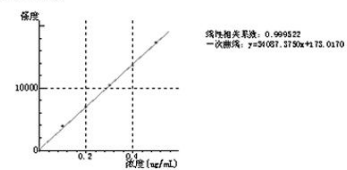
Pb元素-220.353(1)



Ca元素-228.502(1)



Co元素-228.616(1)



样品检测

按照标液测定相同的仪器条件和步骤，将样品导入仪器中进行测定，并按标准曲线计算样品的浓度。

检测结果

mg/kg

元素	检测结果	土壤标准物质含量
Cu	3.24	3.39±0.31
Co	0.610	0.601±0.0641
Pb	4.47	4.48±0.51
Fe	54.1	51.8±5.7
Mn	25.3	26.7±2.4
Zn	5.73	6.18±0.61
Cd	0.150	0.154±0.013
Ni	1.45	1.49±0.15

实验总结

本文参考《土壤 8 种有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 804-2016），利用 ICP-7700 电感耦合等离子体发射光谱仪建立土壤中铜(Cu)、钴（Co）、铅（Pb）、铁（Fe）、锰（Mn）、锌（Zn）、镉（Cd）、镍（Ni）八种重金属元素有效态含量的方法，并以土壤标准物质对实验方法进行了考查，结果表明：该方法操作简便、结果准确，可以满足检测需求。在实验过程中，**需要注意的是**：在样品前处理阶段，浸提液的 PH 保证在 7.3±0.2；浸提液与样品的比例保证在 2:1（v/m）；实验温度严格控制在 20±2℃；样品处理完后应在 48 小时内完成全部检测。