

SPECTRO ICP Report

Nr. ICP-44

SPECTRO GENESIS

等离子体原子发射光谱 ICP - OES 分析土壤与污泥

德国斯派克分析仪器公司
SPECTRO Analytical Instruments, Germany

摘要:

本应用报告介绍了利用新型的 SPECTRO GENESIS 等离子体光谱仪分析土壤与污泥。按欧洲标准 EN 13346:2000 制备样品。采用标准参考样 BCR-141R 和 NIST 2781 考察方法的准确度。利用 GENESIS 测定土壤污泥的微量元素可全满足分析的所有要求，具有较高的灵敏度，精度和准确度，显示了快速分析的卓越性能。本文叙述了分析谱线的选择，检出限以及测定精密密度与准确度的探讨。

1. 前言

土壤作为人类生存重要的，以及不可再生资源，国际社会已认识到保护土壤的重要性。由于污染物质进入到土壤中将导致土壤的功能受到损害或丢失，同时交叉污染到水资源，对食物链以及人体健康将产生不利的影 响，因此城市和工业废水处理的土壤及污泥的污染度必须受到监控。

欧盟已通过一些关于污泥农用的指令，并且已被成员国接受(“污泥管理指令 86/278/EEC” [1], “垃圾管理指令” [2], “有机农业指令” [3])。这些法规限制了除特殊需要外对污泥的使用。

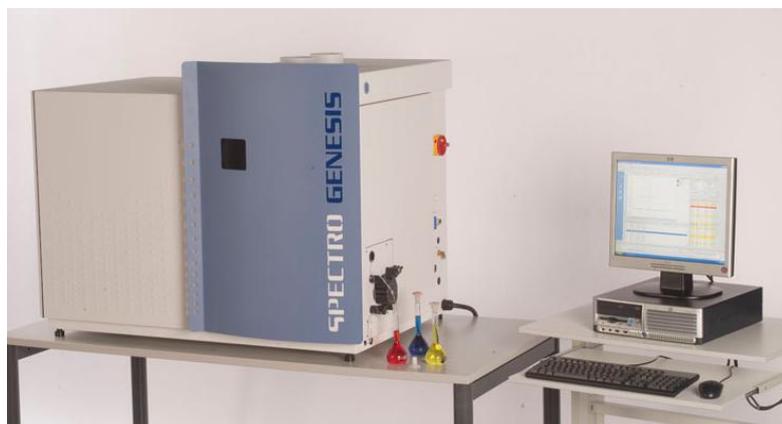


表 1: 污泥管理指令 86/278/EEC

元素	土壤 (mg/kg dm)	污泥 (mg/kg dm)	负荷率 (kg/ha/year)
Cd	1 – 3	20 – 40	0.15
Cu	50 – 140	1000 – 1750	12
Hg	1 – 1.5	16 – 25	0.1
Ni	30 – 75	300 – 400	3
Pb	50 – 300	750 – 1200	15
Zn	150 – 300	2500 – 4000	30

美国“环境保护局（EPA）城市污泥农用的设计处理手册，1983” [4]中，US EPA 规定了污泥农用的重金属最高含量的建议极限值。

表 2: 美国 EPA, 推荐允许作农用使用的金属
极限负荷

元素	阳离子交换当量 (CEC), meg/100g*		
	≤ 5	5 -15	> 5
	[kg/ha (lb/ac)]	[kg/ha (lb/ac)]	[kg/ha (lb/ac)]
Pb	560 (500)	1120 (1000)	2240 (2000)
Zn	280 (250)	560 (500)	1120 (1000)
Cu	140 (125)	280 (250)	560 (500)
Ni	140 (125)	280 (250)	560 (500)
Cd	5 (4.4)	10 (8.9)	20 (17.8)

* 土壤的酸度必须至少控制在 pH 6.5

电感耦合原子发射光谱（ICP-OES）以其多元素同时检测的能力，高动态线性范围和极高的灵敏度被广泛应用于土壤和污泥的分析。在美国 US-EPA Methods 3050B [5] 和 6010C [6]，EN13346:2000 [7] 或 ISO 11885:1996 [8] 中描述了具体的应用。

本文主要介绍了采用 SPECTRO GENESIS 等离子体光谱仪分析土壤与污泥。该报告涵盖了分析谱线的选择、检出限，以及对精度及准确度的研究。

2. 实验

2.1 仪器

所有检测都采用 SPECTRO GENESIS 水平观测原子发射光谱仪（德国斯派克分析仪器公司，Kleve, 德国）进行。SPECTRO GENESIS 采用的是帕那—龙格结构的最佳罗兰圆定位（ORCA）光学系统。它由两个中空的，体积进行了优化的铸件和 15 块线性排列的 CCD 检测器组成，能在 3 秒内同时完成在 175—777nm 谱区的全部谱线的测量。

采用 SPECTRO 公司专利的“智能逻辑校正系统 (ICAL)”，可使波长和强度标准化，以确保自动监控光学系统始终处于最佳的工作状态，并且分析方法可在各仪器之间互换使用。当测量在紫外 UV (波长范围小于 200 nm) 谱区,可用氩气或氮气吹扫光学系统。由于光室体积小，正常工作条件下吹扫速度仅需 0.5 L/min。

其自激式，频率 27.12 MHz 的风冷型激发光源，可确保甚至快速更换样品时始终具有稳定的等离子体能量。所有相关的 ICP 运行参数均为软件控制，便于选择最佳的运行条件。

表 1: ICP 运行条件

功率	1400 W
冷却气流	14 L/min
辅助气流	0.8 L/min
雾化气流	0.9 L/min
样品提升速率	2.0 ml/min
等离子体石英矩管	内径为 2.5 mm 一体化石英矩管
雾化室	双筒形雾室, Scott 型
雾化器	交叉雾化器
分析时间	50s/replicate

2.2 样品制备

样品制备按欧洲标准 EN 13346:2000 [8] 进行, 其提供了 4 种不同的污泥样品处理的方法。

- A. 沸腾回流萃取法
- B. 通过玻璃管沸腾回流萃取法
- C. 闭罐式微波消解萃取法
- D. 开罐式微波消解萃取法

下面叙述了方法 A 和方法 C, 本报告采用方法 C 制备样品。

A. 沸腾回流萃取法

将 3g 经研磨混匀的干燥样品置于反应器中, 加入 0.5-1ml 去离子水湿润样品, 再加入 21ml 盐酸和 7ml 硝酸。把回流冷凝器连接到反应器上, 使反应在室温下进行, 直到泡沫不再形成。然后加热混合物到沸腾。加热 2 小时, 在冷却到室温后, 吸收容器里的物质被转移到反应容器中, 最后在容量瓶中去离子水稀释, 定容至标定的容积。

C. 闭罐式微波消解萃取法

将 0.3-1g 经研磨混匀的干燥样品置于消解罐中, 加入 1 ml 硝酸和 6ml 盐酸, 消解罐密封

后放入微波炉内, 开始消解。消解完成后, 为降低消解罐内压力, 首先将其冷却至室温, 然后称量重量, 以验证消解过程中样品重量损失低于 10% (m/m)。

完成上述步骤后, 再通风橱中小心打开消解罐, 将其内的样品转移到容量瓶中, 稀释, 定容至标定的容积。

注解:

对于不溶物成分, 可用分离的方法或膜过滤器过滤。

2.3 校准标样

为确保基体一致, 所有标准溶液都同样含有 28ml 王水 /100ml, 元素的浓度分别为 Al 800mg/L, Ca 1000mg/L, Fe 600mg/L, K 50mg/L, Na 20mg/L, Ti 10mg/L. 在溶液稀释至 100ml 前, 加入各待测元素的商用贮备液配制标准系列。校准标样的浓度参见表 2。方法的质量控制 (QC) 的测定是通过对标准参考样 BCR-141R 和 NIST SRM 2781 的检测完成的。

表 2: 校准标样系列

元素	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Ag	0	0.025	0.1	0.5		
As	0	0.1	0.4	2	20	0.5
B	0	0.1	0.4	2		
Ba	0	0.1	0.4	2		
Be	0	0.1	0.4	2		
Cd	0	0.1	0.4	2	0.5	1
Co	0	0.1	0.4	2		
Cr	0	0.1	0.4	2	10	
Cu	0	0.1	0.4	2	10	20

Hg	0	0.1	0.4			
Li	0	0.1	0.4	2		
Mn	0	0.1	0.4	2	10	50
Mo	0	0.1	0.4	2		
Ni	0	0.1	0.4	2	10	
Pb	0	0.1	0.4	2	10	20
Sb	0	0.1	0.4	2		
Se	0	0.1	0.4	2		
Sn	0	0.1	0.4	2	10	
Sr	0	0.1	0.4	2		
V	0	0.1	0.4	2		
Zn	0	0.1	0.4	2	10	50

3. 结果与讨论

表 3 标明了所选择的谱线和其检出限 (LOD)。检出限LODs是根据以下公式计算出来的 [4]:

$$LOD = 3 RSD_b c/SBR$$

其中:

- RSD_b - 空白样本测量10次的相对标准偏差
- c - 标样的浓度
- SBR - 信噪比

LOD 按烘干样品质量计算 (1g 样品溶解于 30ml 溶液体积中), 单位用在原始固体中 mg/kg 表示。

表 3: 选择的谱线及其检出限 (LOD)

Elem.	λ [nm]	LOD (3s) [mg/kg]
Ag	328.068	0.05
As	189.041	0.90
B	182.641	0.23
Ba	455.404	0.003
Ba	233.527	0.04
Be	313.042	0.009
Cd	214.438	0.05
Cd	226.502	0.06

Cd	228.802	0.04
Co	228.616	0.05
Cr	267.716	0.06
Cu	327.396	0.05
Hg	184.950	0.18
Li	670.784	0.006
Li	460.295	2.50
Mn	346.033	0.50
Mo	202.030	0.15
Ni	231.604	0.06
Pb	220.353	0.66
Sb	206.833	0.90
Se	196.090	1.10
Sn	189.991	0.30
Sr	460.733	0.05
Tl	190.864	0.45
V	292.464	0.05
Zn	213.856	0.06

3.1 准确度

用标准参考样BCR-141R 和 NIST SRM 2781 考察了方法的准确度及精确度。如表4和表5 所示, 所有元素的测定值和标样值有极好的一致性。

表 4: 标样 BCR-141R (土壤) 标样值和测定值对比

El.	标样值 [mg/kg]	测定值 [mg/kg]	回收率 [%]
Cd	14.0 ± 0.5	13.68	97.7
Co	9.2 ± 0.5	9.6	104.3
Cr	138 ± 5	139.6	101.1
Cu	46.9 ± 1.8	47.08	100.4
Hg	0.24 ± 0.03	0.25	104
Mn	653 ± 16	640	98
Ni	94 ± 5	89	94.7
Pb	51.3 ± 2	47.8	93.1
Zn	270 ± 8	278.8	103.3

表 5: 标样 NIST SRM 2781 (家庭污泥) 标
样值和测定值对比

El.	标样值 [mg/kg]	测定值 [mg/kg]	回收率 [%]
Ag	86.3 ± 1.7	87.32	101.1
Co	11 ± 2	10.82	98.4
Cr	143 ± 14	139.5	97.5
Cu	601 ± 16	591	98.4
Mn	745 ± 33	780.6	104.8
Ni	72.3 ± 6.3	72.2	99.9
Pb	183 ± 15	187.9	102.7
V	81.9 ± 3.8	81.7	99.7
Zn	1120 ± 34	1192	106.4

4. 结论

SPECTRO GENESIS 水平观测等离子体光谱仪提供了一种简单、快速、准确、精确、经济实用的分析土壤与污泥的方法。在对BCR 141R 及 NIST SRM 2781的标准测定中获得了极佳的回收率。另外, 通过连接自动进样器 AS500, SPECTRO GENESIS 可全自动进行样品分析。全谱分析时间不依赖于谱线和元素的选择数目, 且总分析时间少于四分钟(包括3次重复预冲洗和方法漂洗)。

5. 参考文献

- [1] Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy Rev. 4.4
- [2] USEPA SW-846 Method 6010C Revision 3, November 2000
- [3] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption
- [4] P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta 46B, 431 (1991)

Products are protected by the following Patents: AT11821, AU18481/45, DE4419423, EP0699300, US5,731,872, WO95/25951, DE4114276, EP0512204, JP5133806, US5,255,681, DE19853754, FR2786271, JP2000171300

www.spectro.com

AMETEK[®]
SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS



DEUTSCHLAND

SPECTRO A. I. GmbH & Co. KG
Boschstrasse 10
D-47533 Kleve
Tel: +49.2821.892 2102
Fax: +49.2821.892 2202
info@spectro.com

U.S.A.

SPECTRO A. I. Inc.
450 Donald Lynch Blvd
Marlborough, MA 01752
Tel: +1.800.548 5809
+1.978.342 3400
Fax: +1.978.342 8695
info@spectro-usa.com

HONG KONG (Asia-Pacific)

SPECTRO A. I. (Asia-Pacific) Ltd.
2303-4 Sino Favour Centre
1 On Yip Street
Chaiwan
Tel: +852.2976.9162
Fax: +852.2976.9132
sales@spectro-asiapac.com.hk

Niederlassungen: CHINA: Tel +86.10.65544998, Fax + 86.10.65544990, pfyuan@spectro.com.cn,
FRANKREICH: Tel +33.1.34024040, Fax +33.1.34024049, info@spectro.fr, GROSSBRITANNIEN: Tel +44.121.5508997,
Fax +44.121.5505165, sales@spectro.co.uk, ITALIEN: Tel +39.02.9330951, Fax +39.02.93571483, info@spectro.it,
SÜD AFRIKA: Tel +27.11.9794241, Fax +27.11.9793564, spectro@spectro.org.za. SPECTRO ist weltweit in mehr als 50 Ländern
aktiv. Ihren örtlichen Ansprechpartner teilen die Zentralen gerne mit.

© SPECTRO 2005, Subject to technical modifications • H-05, Photos: SPECTRO, GettyImages.