

ICP- AES 和 AAS 测定土壤和植物中 常量及微量元素之比较(一)

傅 昀 谢克金

(中国科学院西双版纳热带植物园森林生态研究室, 昆明 650223)

李世萍

方绮军

赵黔榕

(云南省广播电视大学)

(云南农业大学)

(云南教育学院)

摘 要 本文阐述了 ICP- AES 和 AAS 在原理、火焰、检出限、精密性、干扰、分析速度、分析范围等方面的不同, 比较了在测定土壤和植物中常量及微量元素时, 如何根据 ICP- AES 和 AAS 的特性, 选择进行测定, 从而得到准确、合理的结果。

关键词 比较, ICP- AES, AAS, 测定

中图分类号 Q653

电感耦合等离子体发射光谱(ICP- AES)和原子吸收光谱(AAS)分析应用于土壤和植物中常量及微量元素的测定是较为广泛和普遍的手段之一。原子吸收光谱分析或称原子吸收分光光度分析是基于自由原子吸收光辐射的一种元素分析方法。自从 1955 年澳大利亚科学家 Walsh^[1]提出利用原子吸收现象作为一种成分分析手段, 这门技术得到非常迅速的发展。原子吸收法具有一些特点, 如: 极强的特效性、极低的检测限、较高的分析精密性等^[10]。而发射光谱分析是比较老的仪器分析技术, 自本世纪三十年代以来, 它在土壤、植物及其它生物试样的无机元素组成, 尤其是在痕量元素的分析中, 曾经是最重要的分析手段之一。六十年代以来, 在原子吸收分析技术发展起来之后, 由于当时发射光谱技术在多元素分析的灵敏度与精确度方面比原子吸收法要差, 其应用面似有减少。七十年代后期发射光谱新光源(如 ICP)的发展及电子计算机的应用使发射光谱技术有了很多新的突破, 很多元素的灵敏度和分析精度都有大幅度的提高。它在土壤、植物分析中的应用在新的水平上日益增多, 成为无机分析的最重要手段。但 ICP- AES 和 AAS 各有其特点, 在应用中必须根据试样的基体、测定项目以及浓度的不同, 选择不同的仪器进行测定, 才能得到准确的结果。

1 ICP- AES 与 AAS 的比较

1.1 原理的比较

在低能级 E_m 和高能级 E_n 之间, 电子跃进可有三种方式^[11], 见图 1 所示。

基态原子吸收入射光的光子, 被激发到高能级, 产生特征吸收光谱。在入射光轴的方向测量入射光被吸

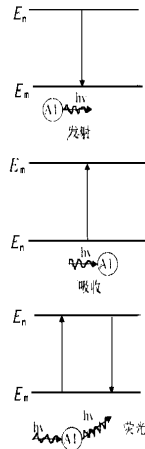


图 1 激发态原子部分跃迁方式

收的程度, 这就是原子吸收光谱分析, 这是一种受激吸收。在原子吸收光谱分析中, 常以化学火焰作为原子化源。在原子吸收中, 我们只研究入射光束强度降低的情况, 因而并不需很强的光源。发射光谱分析是测定物质元素组成和含量的一种分析技术。它根据待测物在高温下分解形成的原子所发射的特征光谱的波长及其强度来对各种元素进行定性和定量分析。发射光谱共有三种类型, 即连续光谱, 带光谱和线光谱。线状光谱是受到热能、电能或其他因素激发的原子或由原子产生的离子发射的。线状光谱由若干一般相距较远又无明显规律性的边缘清晰的谱线所组成。发射光谱分析中主要应用的是线状光谱。原子线状光谱是由于被激发的电子从激发态向基态或低激发态跃迁所产生, 谱线发射强度 I 与其在试样中含量 C 有如下关系:

$$I = ac^b \text{ 取其对数: } \log I = b \log c + \log a$$

这就是光谱定量分析的基本关系式。其中 a 、 b 虽是常数,但与很多经常变动的因素有关。由此可见,吸收与发射光谱的分析从原理上看,发射光谱分析需要有较高的能量使原子被激发,才能产生发射光谱,从而进行测定。

1.2 火焰的比较

在原子光谱分析中,分析物蒸发和原子化是一个关键问题。实现原子化的方法很多,对于原子吸收光谱(AAS),化学火焰法是其中应用最广泛的一种方法。它采用特定的燃气和助燃气混合气体(如:空气—乙炔、氧化亚氮—乙炔等),点燃,形成火焰。该火焰的优点是操作简便;稳定性良好;温度达 $2000 \sim 3000^{\circ}\text{C}$,能有效地蒸发和分解试样,并使待测元素原子化;低的背景发射和噪声,以保证必要的精密度和获得良好的灵敏度与检出限;燃烧安全。它的缺点是火焰温度较低,有些元素特别是一些难熔元素如硅、铝、钒、钛等,由于生成难离解氧化物,原子化效率低,无法测定这些元素。

在六十年代和七十年代中期又迅速发展了非火焰原子化法,它包括电热石墨炉高温原子化法、低温原子化法、金属器皿(如金属丝)原子化法、阴极溅射原子化法等,而应用最广泛的是石墨炉高温原子化法。石墨炉高温原子化法的原理是将试样放置在电阻发热体上,用大电流通过电阻发热体,产生高达 $2000 \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 的高温,使试样蒸发和原子化。与火焰原子化法相比,石墨炉高温原子化法的特点在于:(1)绝对灵敏度高,元素的检出限低。(2)用样量小,通常固体样品为 $0.1 \sim 10\text{mg}$,液体样品为 $1 \sim 50\mu\text{L}$ 。因此石墨炉高温原子化法特别适用于微量样品(例如生物样品)的分析,这是一个优点。但取样量小,相对灵敏度低,样品不均匀性的影响就比较严重,测定精度比火焰原子化法差,通常约 $2 \sim 5\%$ 。(3)因为是直接进样,也就减少了试样物理性质对测定的影响,而且也直接分析固体试样提供了可能性。(4)排除了通常在火焰原子化法中所存在的火焰组分与被测组分之间的相互作用,减小了因此而引起的化学干扰。(5)石墨炉高温原子化法所用设备比较复杂,费用昂贵。但它在工作中比火焰原子化系统安全,并且能在密闭的条件下操作,适用于放射性材料和有毒物质的分析。(6)石墨炉产生的总热量比火焰小,这是石墨炉原子化器的一个主要缺点,也是造成干扰的重要原因之一。为了减少干扰,一是采用较大的石墨炉原子化器,二是在石墨炉原子化器中引入如抗坏血酸这一类能分解产生活性炭的物质,以创造良好的还原气氛,有利于原子化。

电感耦合等离子体光谱法(ICPS),是以电感耦合等离子炬(Inductively Coupled Plasma Torch,简称 ICP 或 ICPT)为激发源的原子化装置或离子源的一类新型

光谱分析方法^[12],包括 ICP 原子发射光谱法(ICP-AES)、ICP 原子吸收光谱法(ICP-AAS)、ICP 原子荧光光谱法(ICP-AFS)和 ICP 质谱法(ICP-MS)。但是,至今为止,无论是仪器的研制、商品化、或是理论基础的研究及应用方面,绝大多数属于 ICP-AES。电感耦合等离子炬(即 ICP),是指高频电能通过电感(感应线圈)耦合到等离子体所得到的外观上类似火焰的高频放电光源。它是本世纪六十年代提出,七十年代迅速发展起来的发展历史较短的光源,它主要有直流等离子体(Direct Current Plasma,简称 DCP)、微波等离子体(Microwave Induced Plasma,简称 MIP)、电容耦合等离子体(Capacitively Coupled Plasma,简称 CCP)和电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma,简称 ICP)光源。这里主要介绍在土壤、植物及其他有关试样分析中发展较快的 ICP 光源。ICP 光源的焰炬装置见图 2 所示。焰炬由三个同心石英管组成。在内、中、外三层分别通入不同流速的氩气。在外层管口绕有数匝铜感应线圈。当有高频电流(一般为 27.12MHz 或 40.68MHz)通过时,在线圈的周围产生高频电磁场。当在灯炬口用高频火花检漏器点火时,由于氩离子在电磁场涡流中的高速运动,在炬口形成温度高达 $6000 \sim 10000^{\circ}\text{K}$ 的等离子体。被喷成雾状的试样溶液随氩载气一同带入石英内管,并穿透等离子体核心区,在此过程中分子被分解为原子或离子并受到激发而被测定。它最主要的优点是温度高。温度是火焰最主要的特征之一,它对火焰中化合物的形成和离解及待测元素的原子化有着重大的影响。因此对于难熔元素如硅、铝、钛、硼、钼等,用 ICP-AES 测定优于 AAS。

1.3 检出限的比较

检出限(detection limit)是指:能以适当的置信水平(confidence level)被检出的最小测量值(X_L)所对应的分析物浓度(C_L)和绝对量(Q_L)。前者称为相对检出限,后者称为绝对检出限。检出限的高低主要取决于仪器操作参数、进样方式和元素的性质。发射光谱法的检出限与背景测量的相对标准偏差(RSD),分析线的信背比(SBR)或背景等效浓度(BEC)等密切相关,而这些影响因素都是光谱分析过程基本参数的函数。因此,在分析过程中如何选择分析条件及参数是关键问题。

进样系统是光谱分析仪器的的重要组成部分,它对分析性能有极大的影响。不同的进样方式,它们雾化效率不同,检出限也不同。如表 1 所示。在光谱分析中,不同元素的检出限往往相差十分悬殊,这主要是因为元素光谱化学性质的多样性所造成的。元素的光谱化学性质一般是指元素的电离能、激发能、沸点(及气化热)和化合物的离解能等与分析物蒸发—原子化—激发—电离有关的性质,以及光谱复杂程度、灵敏线种

类和波长分布等与谱线的分辨和测量有关的性质。无

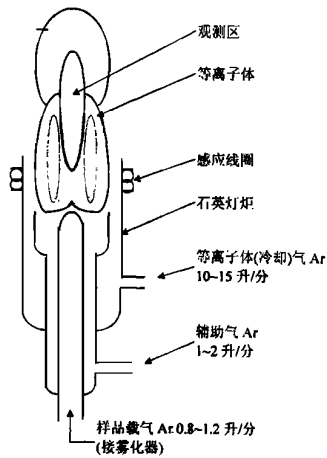


图 2 电感耦合等离子体(ICP)炬管

论前者或后者,与元素的其他化学性质一样,是元素原子序数的周期性函数,因此元素的检出限与元素周期律密切相关。对于 ICP- AES 和 AAS,由于它们的特性不同,对周期表中不同族及周期的元素检出限不同。对于难熔的过渡元素和非金属元素, ICP- AES 比 AAS 的检出限好。而对碱金属元素如钾、钠, AAS 比 ICP- AES 的检出限好。如表 2 所示。

表 1 各类原子光谱的氢化法与气动雾化法

检出限的比较 (ng/ ml)

元素	AAS		AFS		ICP- AES		MIP- AES
	雾化法	氢化法	雾化法	氢化法	雾化法	氢化法	
As	630	0.3	100	0.1	40	0.8	0.35
Sb	60	0.5	50	0.1	200	1	0.5
Bi	44	0.2	5	—	50	0.8	—
Ge	20	4	100	—	150	0.8	0.15
Sn	150	0.5	50	—	300	0.2	2
Pb	17	100	10	—	8	—	—
Se	230	1.8	40	0.06	30	0.8	1.25
Te	44	1.5	5	0.08	80	1	—

1.4 精密度的比较

精密度(重复性)是指同一样品多次重复测量(由一个人在同一实验室,用同一分析方法),结果相符合的程度。常用相对标准偏差的百分数(RSD%)表示。精密度的大小取决于仪器操作参数、分析物浓度及分析过程中随机(偶然)误差。仪器操作参数如:工作气

体流速、观测高度、溶液雾化条件、高频发生器电源、阻抗匹配条件的漂移和积分时间等参数,都与分析的精

表 2 ICP- AES 与 AAS 测定水样的检出限比较

($\mu\text{g/ml}$)

元素	ICP- AES	AAS	元素	ICP- AES	AAS
Si	0.005	1	B	0.002	5
Al	0.005	0.5	Co	0.002	0.05
Ca	< 0.0001	0.001	V	0.002	0.1
Mg	< 0.0001	0.001	Ni	0.005	0.5
Ti	0.001	0.1	W	0.001	—
S	0.01	—	Zr	0.002	5
P	0.03	—	Ba	0.0002	0.02
K	0.08	0.003	Sr	0.0002	0.02
Na	0.001	0.0001	La	0.0005	—

密度有关。往往在不同工作条件下,研究并得到最佳稳定性的工作条件,由此产生最好的精密度。由于不同的设备,参数的调整存在着很大的差别,只有通过对所有参数进行系统地研究,得到最佳工作条件,才能获得高的精密度。

精密度与分析物浓度也有很大的关系。如图 3 所示。由图 3 可看出,当分析物浓度在较低或较高的浓度范围内精密度较差,在检出限附近, $\text{RSD}\% = 50\%$ 左右。而当分析物浓度在检出限以上 $50 \sim 100$ 倍时, $\text{RSD}\% < 1\%$ 是可能的。而对于 ICP- AES 和 AAS,前者“最”精密测量的最适浓度范围宽,而后者较窄。

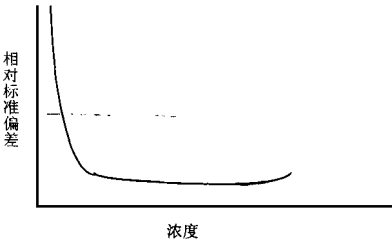


图 3 相对标准偏差与分析物浓度关系示意图

在分析过程中,如果进行化学处理,亦可能产生误差。如试剂空白、外来玷污、记忆效应、分析物不规则损失、样品称量和溶解误差等。特别是对于痕量分析,试剂空白及外来玷污不仅破坏检出能力,而且使精密的测定无法进行。因此在分析结果精密度评价时,有时必须考虑化学处理误差的影响。(持续)