

ICP—AES 和 AAS 测定土壤和植物中 常量及微量元素之比较(二)

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)

1.5 线性分析范围的比较

ICP—AES 分析校准曲线一般具有较大的线性范围, 多数可达 4~6 个数量级, 因而可以用一条校准曲线分析该元素从痕量到较大浓度品位的样品, 给分析操作带来极大方便。图 4 所示为锰的 ICP—AES 校准曲线与火焰—AAS 校准曲线的比较。可以看出前者线性范围达 6 个数量级($10^{-3} \sim 10^3 \mu\text{g/ml}$), 比后者的线性范围大 2 个数量级以上。这是由于 AAS 的自吸收效应严重, 也就是说辐射能被其自身的原子(离子或分子)所吸收而使相应谱线强度减弱, ICP—AES 的放电自吸收效应比 AAS 小得多, 与 AAS 光源相比, 在高浓度时 ICP—AES 放电的校准曲线的线性范围得到明显的扩展。

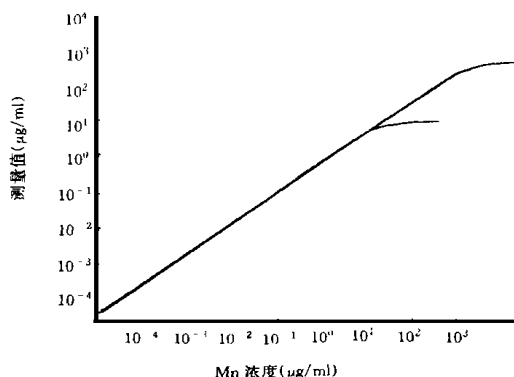


图 4 ICP—AES 与 AAS 测定 Mn 时分析校准
曲线线性范围比较

1.6 分析速度的比较

AAS 分析, 测定每个元素都需要一个特定元素的空心阴极灯光源, 这对同时测定试样中多种元素颇为不便。而多元素同时分析是 ICP—AES 的特点, 它可对样品中多种成分(有时多达数十种)进行同时定量分析, 这样大大提高了分析的工作效率。

1.7 有关干扰的比较

干扰效应, 按其性质与产生的原因, 大致可分为四

类: 电离干扰、物理干扰、光谱干扰和化学干扰。电离干扰是由于原子在火焰中电离而引起的干扰效应。物理干扰是指试样在转移、蒸发和原子化过程中, 由于试样任何物理特性的变化而引起吸收或发射强度变化的效应。物理干扰是非选择性干扰, 对试样中各元素的影响基本上是相似的。

化学干扰是指溶液中或气相中被测元素与其他组分之间的化学作用而引起的干扰效应, 它主要影响被测元素化合物离解和它的原子化。这种影响可以是正效应, 提高原子吸收信号, 也可以是负效应, 降低原子吸收信号, 通常所谓的干扰, 都是指负效应。它是一种选择性干扰效应, 对各种元素的干扰是各不相同的, 而且随火焰温度、火焰状态及部位、共存的其他组分、雾化效率的大小等实验条件的变化而改变的。对于 AAS 分析, 由于火焰温度低, 化合物离解和原子化效率低, 因此化学干扰是主要的。被测元素和共存元素之间形成热力学更稳定的化合物, 这是产生化学干扰的重要原因之一。被测元素在火焰中趋向形成难熔氧化物是引起化学干扰的又一个重要原因。铝、硅、硼、稀土不能在空气—乙炔火焰中测定。钛、锆、钨、钼、铌、钽等测定的灵敏度很低, 其原因皆在于它们在火焰中形成很稳定的氧化物, 降低了原子化效率。对某些元素来说, 形成稳定的碳化物和氮化物也是降低原子化效率的重要原因。硼、铀甚至在还原性的氧化亚氮—乙炔火焰中测定灵敏度都很低, 其原因就在于它们生成了难熔的碳化物和氮化物。在石墨炉原子化器中, 钨、硼、钼、锆、钽等容易生成碳化物, 使测定灵敏度降低。当使用氮气作保护气时, 钽、钼、钛形成氮化物, 也使测定灵敏度降低。因此用 AAS 测定土壤和植物中的以上元素, 就没有优越性。要消除化学干扰, 必须采用化学分离; 提高火焰温度; 改良基体; 加入释放剂、保护剂、缓冲剂等方法, 使工作烦琐、复杂, 容易引起一些不必要的误差, 影响工作效率。而 ICP—AES 在这方面的测定却颇具优越性。当 K, Al, P(干扰剂)对 Ca

的浓度比从 0、10、30、100、300 和 1000 时, ICP—AES, Ca II 393.4nm 所显示的 Ca 浓度基本保持 $1\mu\text{g/ml}$ 。

光谱干扰是指与光谱发射和吸收有关的干扰效应。对于 ICP—AES 分析, 由于等离子体火焰温度高, 化合物离解和原子化效率高, 化学干扰是次要的, 而恰恰因为其火焰温度高, 大多数元素基本全部电离, 发射出的光谱多, 而且复杂, 因此光谱干扰是 ICP—AES 分析中最重要的干扰之一。这种干扰包括背景和谱线重叠干扰。背景干扰一种相当复杂的干扰效应。背景的来源包括散射光、连续辐射以及光源气体辐射和分子带。其中光源气体辐射及分子带只出现于已知的特定区域, 属结构化背景, 其他几种情况均为连续背景。在连续背景中, 除了仪器因素外, 只有少量元素如钙、镁的强发射线在其浓度比较高时才能引起比较明显的散射光。在大部分情况下, 背景位移的主要原因来自连续辐射, 其程度随基本成分不同而不同。因此, 对分析条件(特别是入射功率、载气流量及观测高度)进行最优化, 即可大大降低或消除基体效应。谱线重叠干扰是当分析元素发射线与其他原子线或离子线在光谱仪上不能分辨时便出现光谱重叠干扰, 样品中若含有富线元素如过渡金属、镧系等, 则出现重叠干扰的可能性就大大增加。在 ICP—AES 分析中, 背景的变化及谱线重叠成为误差的主要来源, 严重的光谱干扰甚至使分析无法进行。因此如何消除或校正光谱干扰是一个重要的研究领域。(1) 对光谱仪器进行改进, 提高分辨率, 可以减少光谱干扰。因为谱线重叠干扰只是相对于光谱分辨率而言, 对于低分辨率仪器可能是完全重叠的情况, 在高分辨率仪器上就可能变为部分重叠或完全不重叠。高分辨率仪器正向两个趋势发展: 一是中阶梯光栅光谱仪^[2], 可在紫外区获得 5×10^5 的分辨率; 二是 Fourier 变换光谱仪^[3], 在 200nm 处的分辨率可达 10^6 , 是一米光栅单色器的 20 倍, 而且还具有多路传输、光通量大等优点。它们的应用将会大大提高实际分析的准确度。(2) 采用化学分离: 用分离或富集的办法将微量、痕量成分与主成分分开是一种可行的办法。经典的萃取、离子交换等方法过于耗时且容易引入前处理误差, 而流动注射法(FIA)与 ICP—AES 相结合在解决某些干扰效应方面具有独到的优越性。(3) 内标及干扰系数校正法等等。近年来, 由于微机的应用越来越普及, 使仪器在处理干扰方面能够实现智能化。一是干扰预测智能化^[4], 可在计算机屏幕上观察到灵敏线受干扰的情况, 这样既加强了选择分析方法的可靠性, 又避免了不必要的人力、物力消耗; 二是干扰校正智能化^[5], 光谱仪在计算机控制下可自动进行寻峰、背景校正及峰强度的计算, 可以同时记录一定波段的光谱及背景, 使背景校正完全实现自动化^[6]。

从以上几个方面的比较可以看出, ICP—AES 的

主要优点是干扰水平低、线性分析范围宽和同时或顺序多元素测定能力强。它也有许多局限性, 设备和操作费用较高, 对碱金属元素的检出限甚至不如 AAS。而 AAS 的主要优点是设备比较简单, 操作方便、灵敏度高, 但它的分析速度比 ICP—AES 慢一些, 测定难熔元素的灵敏度和检出限也不如 ICP—AES。因此, 从总体来看, 二者各有其优缺点, 在实际应用中应该互相取长补短, 根据试样的具体情况选择 ICP—AES 或 AAS 进行测定, 以达到较高的准确度, 获得满意的分析结果。

2 土壤和植物中常量及微量元素的测定技术与选择

2.1 土壤中常量及微量元素的测定技术与选择

用于测定土壤常、微量元素的技术主要有: (1) 比色分析技术; (2) 离子选择电极技术; (3) 极谱分析技术; (4) AAS 分析技术; (5) 发射光谱分析技术; (6) ICP—AES 分析技术; (7) 连续流动分析技术; (8) 流动注射分析技术; (9) X—荧光分析技术; (10) 中子活化分析技术等^[13]。除了后两种技术的仪器设备价格昂贵、操作复杂, 目前普遍应用尚有困难外, 其他一些技术的应用都是比较容易实现的。对于土壤和植物中常规的常量(氮除外)、微量元素的测定, ICP—AES 和 AAS 已完全能满足要求, 并获得满意的结果。但 ICP—AES 仪器的价格比 AAS 计贵很多。

2.1.1 土壤中常量元素的测定 土壤中的常量元素主要是指其含量在 0. X~ XX% 范围内的元素。它包括 N、P、K、Na、Si、Fe、Al、Ca、Mg、Mn、Ti 和 S。土壤中矿物成分(氮不在内)的全量分析就包括这些元素。全量成分的测定一般需要事先通过熔融或消化来破坏土壤的矿物晶格, 把待测成分转移到溶液中。常用的方法有碱熔融和酸消化两种^[14]。碱熔融法可用 NaCO_3 或 NaOH (KOH) 高温熔融, 使难溶于酸的硅酸盐类形成完全可溶于盐酸的盐类, 用盐酸提取, 使矿物元素成为氯化物, 制备成系统分析试液。此分析液的缺点是: 需加一定量的 NaCO_3 或 NaOH (KOH), 容易造成总盐量过高, 样品通过炬管时易发生堵塞, 而且不能测钠或钾。新发展的偏硼酸锂(LiBO_2) 熔融法已被广泛用于土壤全量分析。熔块用硝酸溶解, 可测定包括 K、Na、Si 在内的许多常量和微量元素。酸消化法可用 HNO_3 — HClO_4 —HF 消化, 土壤样品先用 HNO_3 — HClO_4 消化以氧化有机质, HF 脱硅, 再用 HClO_4 赶氟。消化物用盐酸溶解, 制备成系统分析试液。此分析液的缺点是: 如果消化温度掌握不好, 某些元素易挥发, 造成损失, 而且不能测定硅。这两种待测液几乎包括了土壤中需测定的所有全量元素。土壤中总 N 只能用经典的开氏法或杜氏法。常量 Si、Fe、Al、K、Na、Ca、Mg、

Mn、Ti、P、S 用 ICP- AES 测定,既准确又方便。用 AAS 测定 Fe、Mn、K、Na,但这些元素含量较高,AAS 线性分析范围窄,需稀释或选择次灵敏线进行测定。因土壤中有大量的 Si、Fe、Al 存在,且基体复杂,对 Ca、Mg 测定有化学干扰,需加入释放剂,既烦琐又容易造成误差。Si、Al、Ti、P、S 用 AAS 很难测定或是分析的灵敏度及准确度差。由此可见,测定土壤中常量元素,选择 ICP- AES 优于 AAS。

2.1.2 土壤中微量元素的测定 土壤中的微量元素包括土壤矿物中的全量 B、Zn、Cu、Co、Ni、Mo、Pb、Cd、Cr、Se、Sr、Ba、As、Hg 等,以及有效态的 B、Mn、Zn、Cu、Mo、P、K、Na、Ca、Mg、Fe、Al、Si、S 都可用 ICP- AES 测定。其中 K、Na、Zn、Cu 也可用火焰- AAS 测定,Mo、Pb、Cd 也可用石墨炉- AAS 测定,Se 用氢化物发生- ICP- AES 或氢化物发生- AAS 测定皆可。总 As、Hg 因为在消化过程中易挥发损失。因此,中国科学院林业土壤研究所(现应用生态所)分析组用 $V_2O_5-H_2SO_4$ 消煮土壤,以冷蒸汽原子吸收法测定土壤中的总 Hg^[7]。方肇伦等^[8]用浓盐酸浸泡土壤 24 小时(Melton 法^[9])提取 As,用氢化物发生- AAS 及 ICP- AES 测定皆可。Si、Al、P、B、S、Co、Ni 等难熔及非金属元素,用 ICP- AES 测定最佳。Ca、Mg、Sr、Ba 等用 AAS 测定有化学干扰的元素,最好是用 ICP- AES 进行测定。

2.2 植物中常量及微量元素的测定技术与选择

植物样品的组成亦如土壤一样较为复杂,而且不同的植物种类及同种植物的不同部位中的元素含量差异很大。在光谱分析之前,一般都要通过干法灰化或湿法消煮除去有机成分,留下无机成分在溶液中。植物中的常量与微量元素有: N、P、K、Ca、Mg、Na、S、Cl、Si、Fe、Mn、Zn、Cu、B、Ti、Mo、Ba、Co、Ni、Sr、Pb、Cd、Hg 等。其基体复杂,各组分含量不一,以前的分析,需选用光谱分析中效能更高的光谱缓冲剂,并加大稀释倍数以减轻基体成分变化的影响。ICP 光源出现以后,它在提高分析灵敏度,降低基体影响方面显然有很大的优越性,其应用也越来越广泛。如上节中所述,难熔及非金属需用 ICP- AES 测定,其他元素选择 ICP- AES 或 AAS 测定。对于常量的 Ca、Mg 等元素,如果用 AAS 测定,一定要加消除干扰的缓冲剂以及稀释后

再测定,否则结果偏低。我们曾用 ICP- AES 和 AAS 同时测定一批植物样品中的 Ca、Mg,含量低的样品结果相吻合,含量高的样品,用 AAS 测定的结果偏低,这是因为 AAS 测定的线性范围窄,高含量时曲线已弯曲,造成结果偏低。As、Hg、Se 这些元素用氢化物发生的 ICP- AES 或 AAS 都可测定。

总之,最优化地选择 ICP- AES 或 AAS 对土壤及植物中的常量和微量元素进行测定,以获得高精度及高准确度的结果,对土壤诊断、因地制宜地施用肥料、探讨肥料施入土壤中的转化与利用率、养分元素在土壤和植物供求关系中的作用、调节生态系统养分元素循环和控制环境质量等方面具有极大的意义。

参 考 文 献

- [1] WALSH A, Spectrochim. Acta[J], 1955, 7, 108.
- [2] BOUMANS P W J M, VRAKKING[J] J A M, Spectrochim[J]. Acta[J], 1984, 398, 1239.
- [3] STUBLEY E A, HORLICK G, APPL. Spectrosc[J]., 1985, 39, 800.
- [4] BURTON L L, BLADES M W. Spectrochim. Acta[J], 1988, 43B, 305.
- [5] FRANCOIS J P, JANSSENS F. XXV Colloqum Spectroscopicum Internationale, Abstracts[C] 1987, 74.
- [6] VAN DER PLAS P S C, UITBEIJERSE E. DE LOOS- VOLLEBREGT M T C, de Galan L. Spectrochim. Acta[J]. 1987, 42B, 1027.
- [7] 中国科学院林业土壤研究所测试技术室. 理化检验(化学)[M]. 1976, 1, 12.
- [8] 方肇伦, 张素纯, 姜恒春. 中国科学院林业土壤研究所集刊(四)[M]. 北京: 科学出版社, 1980, 139.
- [9] MELTON J R, et al. Soil Sci. Soc. Amer Proc[J]. 1973, 37, 558.
- [10] 邓勃. 原子吸收分光光度法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1981.
- [11] TRASSY C, MERMET J M. 电感耦合等离子体光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [12] 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用[M]. 天津: 南开大学出版社, 1987.
- [13] 方肇伦. 仪器分析在土壤学和生物学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.