贺攀红, 杨珍, 龚治湘. 氢化物发生 – 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中的痕量砷铜铅锌镍钒[J]. 岩矿测试, 2020,39(2):235 – 242.
HE Pan – hong, YANG Zhen, GONG Zhi – xiang. Simultaneous Determination of Trace Arsenic, Copper, Lead, Zinc, Nickel and Vanadium in Soils by Hydride Generation – Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(2):235 – 242. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201904160048】

氢化物发生 – 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中的痕量砷铜铅锌镍钒

贺攀红[1,2], 杨珍[1,2], 龚治湘[3]
(1. 河南省核工业地质局, 河南 郑州 450044;
2. 河南省核工业放射性核素检测中心, 河南 郑州 450044;
3. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 抚州 344000)

摘要: 土壤中砷的测定方法多采用氢化物发生 – 原子荧光光谱法(HG – AFS);电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES)在多元素同时测定方面应用普遍,但测定砷的检出限稍高。氢化物发生技术与 ICP – OES 两者联用也多有研究,较大幅度降低了砷的检出限,已能实现砷锑铋汞等元素的同时测定。但联用技术只能应用于测定能够发生氢化反应的元素,无法实现易氢化元素和难氢化元素的同时测定。本文通过改进 ICP – OES仪器的进样装置,采用氢化反应气与 ICP – OES 雾化气双管路同时进样的方法,实现了一次溶样、一台设备同步测定样品中的砷和多种金属元素。土壤样品经氢氟酸、硝酸、高氯酸、盐酸溶解后,用 10% 盐酸提取,用硫脲 – 抗坏血酸溶液将砷元素预还原为 +3 价后双流路同时进样测定。对于溶液中共存的离子,高于 1.0mg/L 的 La 和 Dy 对砷测定有干扰;低于 50.0mg/L 的 K、Na、Ca、Mg、Fe,低于 20.0mg/L 的 Pb、Mo、Zn、Cu、Ba、Ti、Mn、Ni、Sr、V、Cr,低于 10.0mg/L 的 Co、Ag、U、Cd、Li、Au 对砷测定无影响。本方法提高了砷的测定灵敏度,又充分利用多元素同测的优势,实现了同时测定易氢化的痕量砷和难氢化的铜、铅、锌、镍、钒等元素。方法精密度高(RSD < 5%),经土壤标准物质验证方法可靠,适合痕量砷与其他元素的同步测定。

关键词: 土壤; 砷; 金属元素; 同时测定; 氢化物发生; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

(1) 改造进样装置使其兼具进雾化气、氢化反应气和排废液的功能。

(2) 详细研究了共存离子的影响,La 和 Dy 干扰 As 的测定。

(3) 实现 HG 与 ICP – OES 同时工作,达到同时测定 As 与多种金属元素。

(4) 为易氢化元素与多金属元素的同时测定提供了一种研究思路。

中图分类号: O657.31; O613.52 **文献标识码:** A

土壤环境安全日益得到重视,2018 年生态环境部修订了土壤环境质量标准,GB 15618—2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》和 GB 36600—2018《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》中对污染物指标及分析方法作了新的要求,明确了土壤污染风险筛选值。其中 Cu、Pb、Zn、Ni、V 等多种金属元素的测定方法主要有原子吸收光谱法(AAS)[1-4]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES)[5-8]、电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)[9-11]、X 射线荧光光谱法(XRF)[12-13]等。在这些方法中,XRF 仪器价格较贵且依赖于标准物质;AAS 则因单个元素测定给操

收稿日期: 2019 – 04 – 16; **修回日期:** 2019 – 08 – 14; **接受日期:** 2019 – 10 – 21
作者简介: 贺攀红,本科, 高级工程师,主要从事岩矿分析。E – mail: hepanhong1983@163.com。

作带来一定的繁琐;ICP－MS 应用较为广泛,其多元素同时测定以及对痕量元素有较高准确度的优势得以发挥,但对于高含量的多金属元素测定需要较小的称样量和较大的稀释倍数,在测定高含量多金属元素方面其准确度不如 ICP－OES。

对于砷(As)元素的测定,主要有原子荧光光谱法(AFS)[14－17]、ICP－OES[18]和 ICP－MS[19]等。应用 ICP－MS 测定 As,前处理复杂,多受试剂、器皿等污染的影响,空白较高。而 AFS 法测定 As 因其样品前处理简单,测定准确度高而应用广泛。ICP－OES测定常量、微量样品时具有同时测定的优势[20－21],但测定痕量 As、Hg 等元素时准确度不高。近年来氢化物发生(HG)－ICP－OES(HG－ICP－OES)测定 As 多见报道,其结合了 HG 的高灵敏度和 ICP－OES 多元素同时测定的优势,在 As、Sb、Bi、Hg 等易氢化元素同时测定方面得以应用[22－24]。但在已报道的 HG－ICP－OES 联用测定应用中,与 AFS 一样只能测定易氢化的元素[25],其采用氢化物发生器替换 ICP－OES 的进样装置,产生氢化反应气后直接进入 ICP－OES 中心管进行测定。若使用 ICP－OES 测定 Cu、Pb、Zn 等金属元素时,需要将氢化物发生器移除,复原 ICP－OES 进样装置,这种 HG－ICP－OES 联用的方法操作比较繁琐。

为进一步开发 HG－ICP－OES 联用技术的优势,最大限度地发挥 HG 的高灵敏度、高选择性和 ICP－OES 多金属元素同时测定的优势,实现痕量易氢化元素和常量、微量多金属元素的同时测定,本文对 ICP－OES 的进样系统进行了改造。即将氢化物发生器生成管路与 ICP－OES 雾化室巧妙联接,解决了 ICP－OES 雾化室排废液的问题,氢化物生成气体与 ICP－OES 雾化气同时进入 ICP－OES 中心管进行测定。通过优化测量条件,研究了共存离子的干扰,实现对土壤样品中痕量 As 和其他多金属元素一次溶样、同时测定的目标,同时也为其他易氢化元素(如 Hg)与多金属元素的同时测定提供了一种新的研究思路。

1　实验部分

1.1　仪器和主要试剂

iCAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher 公司)。仪器功率 1150W,辅助气流量 1.0L/min,载气压力 0.12MPa,转速 50 r/min,水平观测方式测量。

微型氢化物发生器(型号 MCA－E401,谱焰实业(上海)有限公司,专利号 ZL200420084256.7)。

ICP－OES 进样系统改造装置(自行改造,专利号 ZL201822164095.7)。

As 标准工作溶液:由 1000.0mg/L As 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)逐级稀释成标准溶液,10% 的盐酸介质,含 5% 的硫脲和抗坏血酸溶液。

Cu、Pb、Zn、V、Ni 多金属混合标准溶液:由 1000.0mg/L 的 Cu、Pb、Zn、V、Ni 单标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)逐级稀释并配制成多金属混合标准溶液,10% 的盐酸介质。

硼氢化钾－氢氧化钠溶液(15.0g/L):称取 1.5g硼氢化钾和 1.5g 氢氧化钠,溶于 100.0mL 去离子水中。

硫脲－抗坏血酸溶液(50g/L):称取 5.0g 硫脲和 5.0g 抗坏血酸,溶于 100.0mL 去离子水中。

实验所用无机试剂为优级纯,实验用水为去离子水。实验所用的玻璃器皿均需 20% 的硝酸浸泡 24h。

1.2　实验方法

1.2.1　样品分解

准确称取 0.1g(精确至 0.0001g)样品于聚四氟乙烯管型瓶中,加入 3.0mL 氢氟酸、2.0mL 硝酸、0.2mL高氯酸,加盖密封,在 160℃ 低温电热板上放置 48h 后开盖蒸发至近干,加入 0.5mL 硝酸加热蒸干以赶尽氢氟酸,再加入 10.0mL 50% 的盐酸加盖密封 2～3h 后,转移至 50mL 容量瓶中,加入 2.5mL 硫脲－抗坏血酸溶液将 As 预还原为 +3 价[26],定容,静置 30min 后测定。随样品同时制备三个试剂空白测定。

1.2.2　仪器测量

将氢化物发生器与改造后的 ICP－OES 进样系统联接,按照设定的仪器参数开机工作,待仪器稳定后,制作标准曲线。三条进样流路中,ICP－OES 原有流路进多金属混合系列标准溶液,氢化物发生器两条流路分别进硼氢化物溶液和 As 标准系列溶液。测定实际样品时,ICP－OES 进样流路与氢化物发生器进样流路均进样品溶液,氢化物发生器另一条流路进硼氢化物溶液。

2　结果与讨论

2.1　仪器条件优化

2.1.1　进样系统改进

实现痕量易氢化元素和常量、微量多金属元素

同时测定的目的,需要对现有 ICP - OES 的进样系统进行改进。充分利用 ICP - OES 原有的进样系统,改造其旋流雾化室[27],达到既满足 ICP - OES 进样雾化混匀,又能够提供氢化反应气流路,同时兼具排放废液的功能。自制同心进排液装置,安装在 ICP - OES 雾化室废液口,使原有旋流雾化室兼具进雾化气、氢化反应气和排液的功能。同时自备一台蠕动泵,用于氢化物发生装置排放废液。使用时氢化发生器和 ICP - OES 双管路同时吸取溶液,氢化反应气引入 ICP - OES 雾化室末端,氢化反应气与 ICP - OES 雾化气同时进入中心管测定。改造后的进样系统管路联接如图 1 所示。

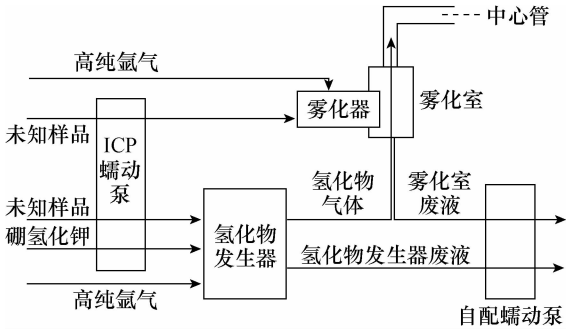


图 1　进样系统管路联接示意图

Fig. 1　Schematic diagram of injection system piping connection

2.1.2　氢化反应气端口位置的优化

优化氢化反应气端口在进样系统中的位置,在两路气(氢化反应气和 ICP - OES 雾化气)进入中心管之前,要尽可能减少两者的混合程度。

试验调节氢化反应气进样软管长度,考察端头在中心管的位置变化对 As 灵敏度的影响程度。实验采用 20.0μg/L As 标准溶液,测试时 ICP - OES 载气流量与氢化反应气流量一致,均为 530 mL/min,结果见表 1。由表 1 可知,氢化反应气端口位置对 As 信号强度有较大影响,端口位置需要进行调节以获取最佳的信号。20.0μg/L的As信号强度随氢化反应气端口位置的降低而降低,但各位置的数据重现性好。本文在实际工作中,采用距离雾化器水平位置上方 8.70cm 的位置进行试验。

表 1　氢化反应气端口位置

Table 1　Port position of hydrogenation gas

项目	端口至雾化器水平位置(cm)					
	到中心管	8.70	7.00	3.50	0.00	-2.00
As 信号强度(cts/s)	-	155	76.8	82.6	45.9	33.7
5 次测试的 RSD(%)	-	1.35	2.05	0.42	0.45	0.78
ICP 焰炬现象	点炬 1min 后熄灭	正常	有闪动	正常	正常	正常

注:表中数据为 0.16MPa 载气压力下的测试数据。

2.1.3　载气流量的优化

考虑到改造后的进样系统在进入 ICP - OES 中心管前有两路载气,一路为 ICP - OES 进样载气,通过雾化器进入雾化室,另一路为氢化发生装置载气。为减少两路载气的相互干扰,两者载气的流量要尽可能一致。

本仪器使用压力表调节氩气流量[28],使用皂膜电子流量计测定在不同压力下的 ICP - OES 雾化气和氢化反应气的流量,同时考察在不同流量下的 As 的灵敏度变化。由表 2 结果可知,载气流量对测量灵敏度有较大的影响,同时考虑到 ICP - OES 的载气使用要求[29],为提高测定灵敏度,本文最终选定在 0.12MPa 压力状态下进行试验。

表 2　不同压力下的信号强度比较

Table 2　Comparison of signal strength under different pressures

仪器压力表示值 (MPa)	实测雾化气流量 (mL/min)	实测氢化反应气流量 (mL/min)	As 的信号强度 (cts/s)
0.16	560	570	154
0.14	490	486	308
0.12	436	440	483

2.2　硼氢化钾的浓度

配制 5.00g/L、10.0g/L、15.0g/L 不同浓度的硼氢化钾(均含相同浓度的氢氧化钠),使用经过改造的进样系统测定 20.0μg/L 的 As 标准溶液,考察 As 的信号强度。结果显示,15.0g/L 的硼氢化钾溶液产生较高的信号强度,且在此浓度下焰炬无闪动现象,故为获取最大信号强度,实验选用 15.0g/L 的硼氢化钾溶液。

2.3　进样方式

本法改造的进样系统,采用氢化物发生器和 ICP - OES 双流路同时进样,两路载气同时进入 ICP - OES 中心管,不可避免地对各元素信号强度形成稀释。需要考察在此种进样流路情况下,各元素信号强度降低程度能否满足测定需要,与各自单独进样的信号强度进行比较,考察方法的实用性。

试验同一份试液采用三种不同的进样方式。第一种为 ICP - OES 原有雾化器进样方式,考察 As 与 Cu、Pb、Zn、V、Ni 的信号强度;第二种采用氢化物发生器进样,考察 As 的信号强度;第三种采用改造的 HG - ICP - OES 进样系统进样,考察 As 与 Cu、Pb、

Zn、V、Ni 的信号强度。试验采用 20.0μg/L As 标准溶液及 4.0mg/L Cu、Pb、Zn、V、Ni 混合标准溶液进行测定。表 3 中的测试数据表明:ICP－OES 单独进样测定 20.0μg/L As 只能产生 24.0cts/s 的信号,而氢化物发生器单独进样测定 20.0μg/L As 能产生 1100cts/s 的信号,信号提升约 46 倍。采用 HG 与 ICP－OES 同时进样测定时,As 信号提高了约 23 倍,而其他金属元素的信号强度均有不同程度的降低,但4.0mg/L的多金属元素仍可以产生 1000cts/s 至上万 ct/s 的信号,表明本方法可以实现 As 与多金属元素的同时测定。

表 3　不同进样方式的信号强度比较

Table 3　Comparison of signal strength with different injection methods

进样方式	元素信号强度(cts/s)					
	As	Cu	Pb	Zn	V	Ni
ICP－OES 进样	24.0	112000	11760	116600	181000	54037
HG 进样	1100	–	–	–	–	–
HG、ICP－OES 同时进样	541.8	11940	1069	12920	23850	8697

注:氢化物发生器单独进样只能测定 As,无法测定 Cu、Pb、Zn、V、Ni 等元素。

一些金属元素的信号强度降低的主要原因可能是,其一是对于此种进样流路结构,双流路进样对载气流形成稀释作用;其二是在原有雾化室结构上引入微型进样软管,对载气流形成扰流。

2.4　共存离子的影响

选用 20.0μg/L As 标准溶液进行试验,配制不同浓度的共存离子系列溶液,在选定条件下考察各共存离子对 As 的影响。离子浓度为 0～50.0mg/L 的 K、Na、Ca、Mg、Fe,0～20.0mg/L 的 Mn、Ba、Ti、Cu、Pb、Zn、Ni、Mo、Sr、V、Cr,0～10.0mg/L 的 Co、Li、Cd、Au、Ag、U 以及 15 种稀土混合(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)。以共存离子浓度为横坐标,以 20.0μg/L 砷的信号值为纵坐标,绘制共存离子影响状况图,结果如图 2 所示(图中数据为 0.16MPa 载气压力下测试数据)。

图 2 结果显示试液中 50.0mg/L 以内的 K、Na、Ca、Mg、Fe,20.0mg/L 以内的 Pb、Mo、Zn、Cu、Ba、Ti、Mn、Ni、Sr、V、Cr,10.0mg/L 以内的 Co、Ag、U、Cd、Li、Au 不影响 As 测定。稀土元素对 As 测定有影响,研究发现试液中 1.0mg/L 以内的 15 种稀土混合无影响,1.0mg/L 以上的 15 种稀土综合影响 As 测定,产生正干扰。进一步判

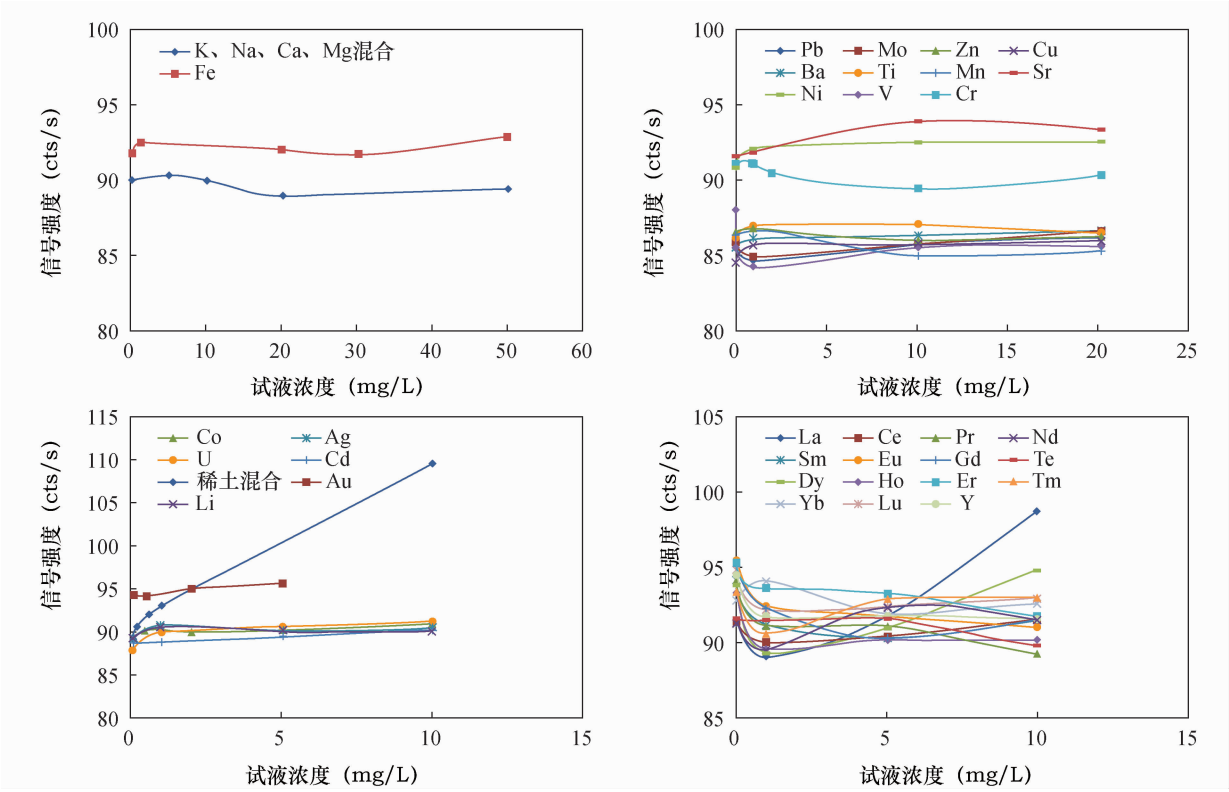


图 2　共存离子的影响

Fig. 2　Effect of coexisting ions

定稀土的干扰来源主要是 La 和 Dy,这个两元素的干扰程度与总稀土综合的干扰程度基本吻合。

2.5　标准曲线与方法检出限

配制 0、10.0、20.0、50.0、100.0μg/L 的 As 标准溶液系列,保持 10% 的盐酸酸度,加入 2.0mL 硫脲 - 抗坏血酸混合溶液(50g/L)。同时配制 0、1.0、4.0、10.0mg/L 的 Cu、Pb、Zn、V、Ni 混合标准溶液系列,10% 的盐酸酸度。在选定的条件下按照 1.2.2 节测量方法进行测定,绘制各元素标准曲线。同步制备 11 个试剂空白溶液,以 3 倍标准偏差计算方法检出限[30],结果见表 4。

表 4　标准曲线和检出限

Table 4　Standard curve and detection limit of the method

元素	线性回归方程	相关系数	方法检出限(mg/kg)
As	$A = 11.105\rho - 6.0138$	0.9995	0.8
Cu	$A = 5258.1\rho + 90.208$	0.9999	1.2
Pb	$A = 173.6\rho + 0.896$	0.9998	1.6
V	$A = 4657.6\rho - 34.242$	0.9998	0.4
Ni	$A = 2186.8\rho - 107.71$	0.9992	0.7
Zn	$A = 2299.8\rho + 51.486$	0.9998	1.7

3　样品分析

按照 1.2 节制定的实验方法平行 7 次测定土壤标准物质 GBW07402、GBW07407、GBW07408,表 5 中数据显示测定结果的相对标准偏差(RSD,$n = 7$)小于 5%,土壤标准样品中待测元素的分析结果与认定值基本吻合,表明本法适用于土壤样品中 As 与其他多种金属元素的同时测定。

4　结论

本研究通过改造 ICP - OES 仪器的进样系统,将 HG 与 ICP - OES 同时工作,实现了易氢化元素与多种金属元素的同时测定,解决了以往 HG - ICP - OES 只能同时测定易氢化元素不能测定多金属元素的问题,为 HG - ICP - OES 的应用提供了一种新的思路,今后可以进一步拓展 HG - ICP - OES 在多种痕量易氢化元素与多种金属元素同时测定方面的应用。

在实际分析工作中,需要注意的是,本方法会造成多金属元素检测灵敏度降低,对于金属元素含量极低的样品需另行考虑。

表 5　标准物质分析结果

Table 5　Analytical results of the standard materials

元素	GBW07402			GBW07407			GBW07408		
	认定值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	RSD(%)	认定值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	RSD(%)	认定值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	RSD(%)
As	13.7	13.0	1.09	4.80	4.30	4.52	12.7	11.8	3.43
Cu	16.3	15.1	1.41	97.0	94.8	2.15	24.3	24.0	4.04
Pb	20.0	19.4	3.61	14.0	14.4	4.01	21.0	20.5	2.57
Zn	42.0	41.2	1.41	142	143	2.69	68.0	69.7	1.52
V	62.0	63.4	1.92	245	240	2.83	81.0	84.3	1.37
Ni	19.4	19.1	3.41	276	288	2.24	31.5	30.2	4.04

5　参考文献

[1]　王微. 火焰原子吸收法连续测定土壤样品中的铜、铅、锌、钴、镍[J]. 有色矿冶,2010,26(2):57 - 59.
Wang W. Sequential determination of Cu,Pb,Zn,Co and Ni in soil samples by flame atomic absorption spectrometry[J]. Non - Ferrous Mining and Metallurgy,2010,26(2):57 - 59.

[2]　胡健平,王日中,杜宝华,等. 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿中的银铜铅锌[J]. 岩矿测试,2018,37(4):388 - 395.
Hu J P,Wang R Z,Du B H,et al. Determination of silver,copper,lead and zinc in sulfide ores by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(4):388 - 395.

[3]　Alothman Z A,Habila M A,Yilmaz E,et al. Ultrasound - assisted supramolecular microextraction of copper in water, food, hair, and tobacco samples prior to microsampling flame atomic absorption spectrometry[J]. Atomic Spectroscopy,2018,39(3):106 - 111.

[4]　Habila M A,Alothman Z A,Yilmaz E,et al. Dispersive liquid - liquid microextraction of lead(Ⅱ) as tropaeolin OOO chelates from environmental samples prior to microsampling flame atomic absorption spectrometry[J]. Atomic Spectroscopy,2018,39(3):112 - 117.

[5]　陈娜,任楠. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中重金属[J]. 云南地质,2019,38(1):141 - 144.
Chen N,Ren N. On the testing of the heavy matel in soil

with induction coupled plasma emission spectrometry [J]. Yunnan Geology, 2019, 38(1): 141 – 144.

[6] 沙艳梅,赵学沛,张歌,等. 多向观测电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤和水系沉积物中常量和微量元素[J]. 岩矿测试,2008,27(4):291 – 294.
Sha Y M, Zhao X P, Zhang G, et al. Simultaneous determination of macro – amount and trace elements in soil and stream sediment samples by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry with multi – direction viewing mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4): 291 – 294.

[7] 李星,姜云军,张宁,等. 混合酸溶解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 17 种元素[J]. 理化检验(化学分册),2019,55(3):291 – 296 .
Li X, Jiang Y J, Zhang N, et al. Determination of 17 elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after dissolution with mixed acid [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(3): 291 – 296.

[8] 杨叶琴,赵昌平,赵杰. 微波消解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 8 种重金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册),2019,55(1):63 – 67.
Yang Y Q, Zhao C P, Zhao J. Determination of eight heavy metal elements in soil by microwave digestion – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(1): 63 – 67.

[9] 陈秋生,张强,刘烨潼,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中多种金属含量的研究[J]. 中国土壤与肥料,2013(4):97 – 101.
Chen Q S, Zhang Q, Liu H T, et al. Study on simultaneous determination of multiple elements in soil with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2013 (4): 97 – 101.

[10] 于悦. 微波消解 – 电感耦合等离子体质谱法测定环境土壤中 6 种常量金属元素[J]. 化学分析计量,2018,27(4):85 – 88.
Yu Y. Determination of six major metal elements in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(4): 85 – 88.

[11] Tel – Cayan G, Ullah Z, Ozturk M, et al. Heavy metals, trace and major elements in 16 wild mushroom species determined by ICP – MS [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 29 – 37.

[12] 刘江斌,党亮,殷桃刚,等. 粉末压片 – X 射线荧光光谱法测定土壤中的铜铅锌砷锑钴铬镍等重金属元素[J]. 分析测试技术与仪器,2015,21(1):42 – 46.
Liu J B, Dang L, Yin T G, et al. Determination of heavy metals elements copper, lead, zinc, arsenic, antimony, cobalt, chromium, and nickel in soil by X – ray fluorescence spectrometry with powder pelleting [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2015, 21(1): 42 – 46.

[13] 刘玉纯,林庆文,马玲,等. 粉末压片制样 – X 射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化[J]. 岩矿测试,2018,37(6):671 – 677.
Liu Y C, Lin Q W, Ma L, et al. Optimization of measurement conditions for geochemical survey sample analysis by X – ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 671 – 677.

[14] 唐鹏,李义连,徐佳丽,等. 王水水浴溶解 – 原子荧光法测定土壤中的砷和汞[J]. 安全与环境工程,2019,26(4):50 – 55.
Tang P, Li Y L, Xu J L, et al. Determination of arsenic and mercury in soil dissolved by aquaregia in water bath digestion – atomic fluorescence spectrometry[J]. Safety and Environmental Engineering, 2019, 26(4): 50 – 55.

[15] 马名扬,张丽佳,张朝阳,等. 微波辅助提取 – 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中无机砷[J]. 岩矿测试,2007,26(5):372 – 376.
Ma M Y, Zhang L J, Zhang C Y, et al. Hydride generation – atomic fluorescence spectrometric determination of inorganic arsenic in soil samples with microwave – assisted extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(5): 372 – 376.

[16] 李自强,胡斯宪,李小英,等. 水浴浸提 – 氢化物发生 – 原子荧光光谱法同时测定土壤污染普查样品中砷和汞[J]. 理化检验(化学分册),2018,54(4):480 – 483.
Li Z Q, Hu S X, Li X Y, et al. Determination of As and Hg in survey samples of soil pollution by HG – AFS with water bath extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(4): 480 – 483.

[17] 宋帅娣. 原子荧光光谱法同时测定农产品产地土壤中砷、汞[J]. 化学与黏合,2018,40(5):377 – 379.
Song S D. Determination of arsenic and mercury in agricultural soil by hydride generation – atomic fluorescence Spectrometry [J]. Chemistry and Adhesion, 2018, 40(5): 377 – 379.

[18] 余海军,张莉莉,屈志朋,等. 微波消解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP – AES)法同时测定土壤中主次元素[J]. 中国无机分析化学,2019,9(1):1 – 4.
Yu H J, Zhang L L, Qu Z P, et al. Determination of primary and secondary elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 1 – 4.

[19] 胡汉青. 自动石墨消解 – 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中砷、汞、硒、锑元素含量 [J]. 分析仪器,2019(4):23 – 26.
Hu H Q. Determination of arsenic, mercury, selenium and antimony in soil by automatic graphite digestion – ICP –

MS[J]. Analytical Instrumentation,2019(4):23 - 26.

[20] 余晓志,沈杰平,孙剑,等. ICP - OES 法同时测定功效牙膏中 10 中元素[J]. 分析试验室,2016,35(2):197 - 200.
Yu X Z, Shen J P, Sun J, et al. Simultaneous determination of 10 elements in toothpaste by ICP - OES [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35 (2):197 - 200.

[21] 孙晓慧,李章,刘希良. 微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤和水系沉积物中 15 种组分[J]. 冶金分析,2014,34(11):56 - 60.
Sun X H, Li Z, Liu X L. Determination of fifteen components in soil and stream sediment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis,2014,34 (11):56 - 60.

[22] 付慧敏,周益奇,王巧环. 氢化物发生电感耦合等离子体原子发射光谱同时测定土壤中十四种微量元素[J]. 环境化学,2013,32(6):1094 - 1095.
Fu H M, Zhou Y Q, Wang Q H. Simultaneous determination of 14 trace elements in soil by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32 (6):1094 - 1095.

[23] 吴峥,熊英,王龙山. 自制氢化物发生系统与电感耦合等离子体发射光谱法联用测定土壤和水系沉积物中的砷锑铋[J]. 岩矿测试,2015,34(5):533 - 538.
Wu Z,Xiong Y,Wang L S. Determination of As,Sb and Bi in soil and stream sediment by a self - developed hydride generation system coupled with inductively coupled plasma - optical emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(5):533 - 538.

[24] 贺攀红,吴领军,杨珍,等. 氢化物发生 - 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷锑铋汞[J]. 岩矿测试,2013,32(2):240 - 243.
He P H, Wu L J, Yang Z, et al. Simultaneous determination of trace As, Sb, Bi and Hg in soils by hydride generation - inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013,32(2):240 - 243.

[25] 叶建平,周西林. 氢化物发生 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定球墨铸铁中砷、锑、铋[J]. 理化检验(化学分册),2013,49(9):1073 - 1075.
Ye J P,Zhou X L. HG - ICP - AES determination of As, Sb, and Bi in ductile iron [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(9):1073 - 1075.

[26] 汤大山,李苗. 浅析硫脲 - 抗坏血酸溶液对水质砷的还原效率[J]. 广州化工,2016,44(7):160 - 161.
Tang D S, Li M. Analysis of reduction efficiency of thiourea - ascorbic acid solution on the water quality arsenic[J]. Guangzhou Chemical Industry,2016,44(7): 160 - 161.

[27] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005:86 - 87.
Xin R X. Plasma Emission Spectrum Analysis [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005:86 - 87.

[28] 赵庆令,李清彩. iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪的常规维护方法[J]. 岩矿测试,2014,33(5): 767 - 772.
Zhao Q L, Li Q C. The maintenance of iCAP6300 inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (5):767 - 772.

[29] 戴亚明. 电感耦合等离子体原子发射光谱仪器的安装准备及故障判别[J]. 现代科学仪器,2012(6): 165 - 172.
Dai Y M. Solution for outstanding preparation of installation, general troubleshooting and common testing problems of ICP - OES [J]. Modern Scientific Instruments,2012(6):165 - 172.

[30] 王艳洁,那广水,王震,等. 检出限的涵义和计算方法[J]. 化学分析计量,2012,21(5):85 - 88.
Wang Y J, Na G S, Wang Z, et al. Connotation and calculation methods of detection limit [J]. Chemical Analysis and Meterage,2012,21(5):85 - 88.

Simultaneous Determination of Trace Arsenic, Copper, Lead, Zinc, Nickel and Vanadium in Soils by Hydride Generation - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry

HE Pan - hong[1,2], *YANG Zhen*[1,2], *GONG Zhi - xiang*[3]

(1. Henan Province Nuclear Industry Geology Bureau, Zhengzhou 450044, China;
2. Henan Radionuclide Detection Center of Nuclear Industry, Zhengzhou 450044, China;
3. School of Chemistry, Biology and Material Science, East China University of Technology, Fuzhou 344000, China)

HIGHLIGHTS

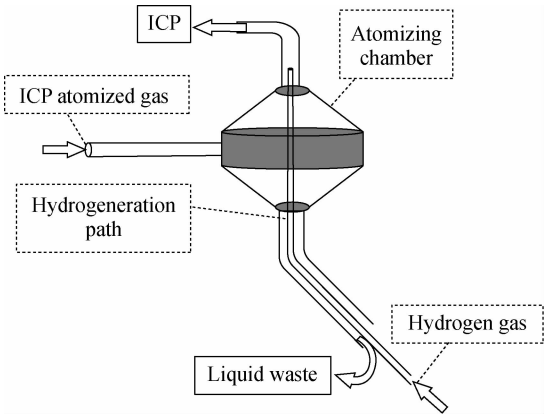
(1) Injection device for ICP – OES was improved to have the functions of introducing atomization gas, hydrogeneration reaction gas, and liquid discharge.

(2) The influence of coexisting ions and the interference of La and Dy on the determination of As were studied.

(3) HG and ICP – OES can be operated simultaneously for the simultaneous determination of As and multiple metal elements.

(4) The method provided a novel approach for the simultaneous determination of easy hydrogenation elements and multiple metal elements.

ABSTRACT



BACKGROUND: Hydride generation – atomic fluorescence spectrometry (HG – AFS) is widely used for the determination of arsenic in soil. Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES) is widely used in the simultaneous determination of multiple elements, but the detection limit of arsenic is slightly higher. The combination of hydride generation technology and ICP – OES has been widely studied, which can greatly reduce the detection limit of arsenic and yield the simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, mercury and other elements. However, the combination technology can only be used to determine easy hydrogenation elements but it cannot simultaneously determine easy hydrogenation elements and difficult hydrogenation elements.

OBJECTIVES: To obtain the simultaneous determination of arsenic and various metal elements in samples by one dissolved sample and one apparatus.

METHODS: The soil samples were dissolved by hydrofluoric acid, nitric acid, perchloric acid and hydrochloric acid, followed by the addition of thiourea ascorbic acid solution to reduce arsenic to +3, by using 10% hydrochloric acid as the dissolving medium. The elements were determined by double flow method at the same time.

RESULTS: For the coexisting ions in the solution, La and Dy higher than 1.0mg/L had interference on the determination of arsenic. These elements had no effect on the determination of arsenic, when K, Na, Ca, Mg, and Fe concentrations were lower than 50.0mg/L, Pb, Mo, Zn, Cu, Ba, Ti, Mn, Ni, Sr, V, when Cr concentrations were lower than 20.0mg/L, and Co, Ag, U, Cd, Li, Au concentrations were lower than 10.0mg/L.

CONCLUSIONS: This method improves the sensitivity of arsenic and has the advantages of multi – element simultaneous determination. It can simultaneously determine trace arsenic and difficult hydrogenation elements such as copper, lead, zinc, nickel, and vanadium. The relative standard deviation (RSD) of the method is less than 5%. This method is confirmed by soil standard materials and is proved to be reliable and suitable for the simultaneous determination of trace arsenic and other elements.

KEY WORDS: soil; arsenic; metal elements; simultaneous determination; hydride – generation determination; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry