

新型电弧 直读发射光谱技术

在土壤重金属检测中的应用与研究

XINXING DIANHU ZHIDU FASHE GUANGPU JISHU
ZAI TURANG ZHONGJINSHU JIANCE ZHONG DE YINGYONG YU YANJIU

主编 / 李小英 钟 琦

张外借

四川科学技术出版社

四川省科技计划资助（2017GZ0299）



新型电弧直读发射光谱技术在土壤 重金属检测中的应用与研究

主编：李小英 钟 琦

四川科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型电弧直读发射光谱技术在土壤重金属检测中的应用与研究 / 李小英, 钟琦主编. — 成都: 四川科学技术出版社, 2019.1
ISBN 978-7-5364-9371-1

I. ①新… II. ①李… ②钟… III. ①电弧—发射光谱分析—应用—土壤污染—重金属污染—土壤监测—研究 IV. ①X833

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第024956号

新型电弧直读发射光谱技术在土壤 重金属检测中的应用与研究

XINXING DIANHU ZHIDU FASHE GUANGPU JISHU ZAI TURANG
ZHONGJINSHU JIANCE ZHONG DE YINGYONG YU YANJIU

主编: 李小英 钟 琦

出品人	钱丹凝
责任编辑	程蓉伟
封面设计	墨创文化
责任印制	欧晓春
出版发行	四川科学技术出版社
地 址	成都市槐树街2号
邮 编	610031
成品尺寸	185mm × 260mm
印 张	6.5
制 作	成都华林美术设计有限公司
印 刷	四川华龙印务有限公司
版 次	2019年3月第1版
印 次	2019年3月第1次印刷
书 号	ISBN 978-7-5364-9371-1
定 价	78.00元

■ 版权所有·翻印必究 ■

地址: 四川·成都市槐树街2号

电话: 028—87734035 87734656 邮编: 610031

如需购本书请与本社发行部联系

《新型电弧直读发射光谱技术在土壤 重金属检测中的应用与研究》

编委名单

主 编

李小英 钟 琦

编 委

胡斯宪 李自强 楚景涵 谢 勇 王 军 王雪莲 章志仁
王 君 苏文峰 刘 超 诸 堃 曹小燕 尚传胜 彭 萌
郭 楠 封永斌 张勇刚 陈雯婷 王琴儿 刘 琦

前 言

土壤是经济社会可持续发展的物质基础，既密切关系到人民群众的身体健康，也关系到美丽中国的生态文明建设。当前，我国土壤环境总体状况堪忧，部分地区污染较为严重。据四川省国土资源厅和四川省环境保护厅联合发布的《四川省土壤污染状况调查公报》显示，镉(Cd)、铜(Cu)、铅(Pb)等重金属是我省土壤污染的主要特征污染物。主要分布在攀西、成都平原、川南等区域，已严重影响到我省的农产品质量和人居环境。

为加快推进我国的生态文明建设，在国务院于2016年5月31日印发的《土壤污染防治行动计划》（国发[2016]31号）中，明确提出了将深入、全面地开展土壤中重金属等污染状况调查，为摸清土壤重金属污染状况和防治工作提供支撑的要求。土壤重金属检测是土壤重金属污染调查与评价的基础，目前，国土资源、农业、环保等部门开展的“多目标生态地球化学调查”“农产品地土壤重金属污染普查”“农业地质调查”等土壤重金属污染调查项目，均采用电感耦合等离子体光/质谱（ICP-AES/MS）、原子吸收（AAS）、X射线荧光光谱（XRF）等检测技术，但它们均存在如下问题：一是ICP-AES/MS、AAS均需先将土壤样品制备成溶液（即“消解”），操作步骤繁琐且耗时长，而且消解会使用 and 排放大量强酸，不仅会造成环境污染，还会增加检测成本；二是XRF等现有固体进样绿色检测技术，由于检出限过高，难以应用于土壤中痕量、微量重金属元素的检测。

随着国家乃至我省农田及场地土壤重金属污染调查评价项目的大量开展（如仅农业地质调查样品数量就已达每年约10万件），现有检测技术与工作

效率、环境保护要求等方面的矛盾日益凸显，迫切需要一种绿色、环保、准确、快速、便于推广的新型固体直接进样检测技术，“新型固体进样—电弧直读发射光谱检测技术”的推广应用，势必会为四川省乃至全国土壤重金属污染调查与评价工作提供有力的支撑。

在研究和编写过程中，得到了国土资源部杭州矿产资源监督检测中心郑存江教授、孙朝阳高级工程师、金晨江工程师、代小吕工程师，国土资源部南京矿产资源监督检测中心蔡玉曼教授级高级工程师、常青高级工程师、张琦高级工程师、李明工程师，以及聚光科技(杭州)股份有限公司等多位地质实验测试领域专家的指导和帮助，在此一并致以衷心的感谢。

2018年10月

目 录

第 一 章

电弧直读发射光谱法测定生态地球化学评价土壤样品中铜、锌、钼、银、镉、锡、铅的含量..... 1

附 录：参考工作条件 6

第 二 章

新型固体进样—电弧直读发射光谱检测土壤中重金属的绿色快速分析方法编制说明 7

第一节 土壤重金属检测技术的研究现状及发展趋势 8

第二节 分析方法关键参数优化——样品激发参数 10

第三节 分析方法关键参数优化——光谱测定参数 62

第四节 可行性和可靠性研究 69

参考文献..... 94



第一章

电弧直读发射光谱法测定生态地球化学评价土壤

样品中铜、锌、钼、银、镉、锡、铅的含量

一、范围

本标准规定了电弧直读发射光谱法测定生态地球化学评价土壤样品中铜（Cu）、锌（Zn）、钼（Mo）、银（Ag）、镉（Cd）、锡（Sn）、铅（Pb）的含量。

本标准适用于生态地球化学评价土壤样品中铜、锌、钼、银、镉、锡、铅的含量测定，其他类型土壤样品中铜、锌、钼、银、镉、锡、铅的含量测定可参照执行。

方法检出限及测定下限见“附录”。

二、规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的，且仅有注明日期的版本适用于本标准。凡是没有注明日期的引用文件，只有其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 8170 数据修约规则与极限数值的表示与判定

DZ/T 0258—2014 多目标区域地球化学调查规范（1：250000）

JJG 768—2005 发射光谱仪检定规程

三、原理

试样以焦硫酸钾、碳粉、三氧化二铝、氟化钠混合物作缓冲剂，铟作内标，于电弧直读发射光谱上通过光谱采集系统获得光源信号，再经过基于CCD阵列检测器的高分辨全谱型罗兰圆光谱仪分光 and 信号采集，获得所激发样品的所有光谱。通过元素谱线强度对数值和标准曲线特征光谱的强度对数值进行比较，经计算直接获得固体样品中的元素成分和含量。

四、试剂

①焦硫酸钾：光谱纯。

②炭粉：光谱纯。

③氟化钠：光谱纯。

④三氧化二铟：光谱纯。

⑤碘化钾：光谱纯。

⑥三氧化二铝：光谱纯。

⑦氧化镁：光谱纯。

⑧二氧化硅：光谱纯。

⑨三氧化铁：光谱纯。

⑩氧化钙：光谱纯。

⑪硫酸钠：光谱纯。

⑫二氧化钛：光谱纯。

⑬硫酸钠：光谱纯。

⑭基物（70.5+12+5+5+5+2+0.5）：称取70.5 g二氧化硅、12 g三氧化二铝、5 g三氧化铁、5 g氧化钙、5 g硫酸钠、5 g硫酸钠、2 g氧化镁和0.5 g二氧化钛在玛瑙研钵中，研磨2d以上进行磨细、混匀。

⑮缓冲剂（5+23+55+17）：分别称取5 g氟化钠、23 g焦硫酸钾、55 g三氧化二铝、17 g炭粉在玛瑙研钵中，研磨8 h以上进行磨细混合。此缓冲剂中另外加入0.1%三氧化铟作为内标。

五、仪器和设备

①电弧直读发射光谱仪。三透镜照明系统，狭缝宽度10 μm ，高7 mm，水冷电极夹。全息凹面光栅：刻线3 600条/mm，倒线色散率0.65 nm/mm，波长范围190~350 nm。仪器各项性能指标应符合JJG 768—2005规定。

②分析天平：感量0.0001 g。

③电极规格：10 mm×3 mm×0.5 mm，颈长9 mm环状石墨电极。

④玛瑙研钵。

⑤瓷坩埚：容积约5 mL。

六、试样

- ①试样粒径应小于0.074mm（200目）。
- ②试样在80℃烘箱中烘干2h，装入塑料瓶中保存。

七、分析步骤

1. 试料

称取0.05g试样，精确至0.0001g。

2. 空白试验

随同试料分析用基物进行双份空白试验。

3. 验证试验

随同试料同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

4. 测定

（1）设置工作条件

仪器参考工作条件参见“附录（1.）”，各元素分析线的波长参见“附录（2.）”。
使用水平电极对试料进行摄谱分析。

（2）校准曲线绘制

①于5mL瓷坩埚中分别称取国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质系列GBW07701~GBW07708 0.0500g，并分别加入缓冲剂0.0350g，碘化钾0.0300g，依次在玛瑙研钵中研磨1min，最后装入石墨电极中压紧。

②按照设置的工作条件，以元素谱线强度（ C ）的对数值（ $\lg C$ ）为横坐标；以铜、锌、钼、银、镉、锡、铅量（ P ）的对数值（ $\lg P$ ）为纵坐标，绘制各元素的标准曲线。

（3）试料测定

①将试料0.0500g和0.0350g缓冲剂、0.0300g碘化钾置于5mL瓷坩埚中，依次放入玛瑙研钵中研磨1min，最后装入石墨电极中压紧。

②按照设置的工作条件，根据待测元素与内标的强度比值，得到校正后的待测元素谱线强度，由校准曲线查得试料中铜、锌、钼、银、镉、锡、铅的含量。

(4) 标准物质测定

每批样品测定时，同时测定标准物质。

八、分析结果计算

试样中各元素的含量以质量分数 $\omega(X)$ 计，数值以微克/每克 ($\mu\text{g/g}$) 表示，按式 (1) 计算：

$$\omega_i = \frac{m_i - m_0}{m}$$

式中：

ω_i ——试样中待测元素*i*的质量分数，单位为微克/每克 ($\mu\text{g/g}$)；

m_i ——从校准曲线上查得试料中待测元素*i*的质量，单位为微克 (μg)；

m_0 ——从校准曲线上查得空白试料中待测元素*i*的质量，单位为微克 (μg)；

m ——试样质量，单位为克 (g)。

计算结果数据修约规则按GB 8170 执行；计算结果表示为： $0.00 \times \times$ 、 $0.0 \times \times$ 、 $0. \times \times$ 、 $\times. \times \times$ 、 $\times \times. \times$ 、 $\times \times \times$ 。

九、质量保证和质量控制

1. 控制方法

①要求分析者能够熟练操作电弧直读发射光谱仪，了解基本干扰的原理，并能进行背景校正。

②每批试料分析时，应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证和质量控制。

2. 控制样品的数量

每批试料分析时，按试样总数随机抽取5%的试样进行重复性密码分析。

3. 控制指标

控制指标按DZ/T 0258执行。

4. 对验证试验不合格的处理

当过程失控时，应查找原因；纠正错误后，应重新进行校核。

附录：参考工作条件

1. 摄谱仪工作条件

电极架形状：水平电极架；
波长：190~350 nm；
狭缝：宽度10 μm，高7 mm，水冷电极夹；
全息凹面光栅刻线：3 600条/mm；
激发光源：交流电弧，电流17 A；
曝光时间：47 s（Cd 25s）截取曝光。

2. 分析线、内标线、方法检出限和测定下限

测定元素的分析线、内标线、方法检出限和测定下限参见下表。

分析线、内标线、方法检出限和测定下限参数表

元素	分析线/nm	内标线/nm	方法检出限 ^a /（μg/g）	测定下限 ^b /（μg/g）
Cu	223.01	In293.26	0.96	3.19
Zn	334.50		1.10	3.64
Mo	315.82		0.097	0.32
Ag	328.07		0.0071	0.024
Cd	228.80		0.0087	0.029
Sn	284.00		0.080	0.27
Pb	287.33		0.41	1.37

注：a.方法检出限是采用标准曲线除零点外第一个点平行分析12次的3倍标准偏差计算求得。
b.测定下限是用采用标准曲线除零点外第一个点平行分析12次的10倍标准偏差计算求得。



第一章

新型固体进样——电弧直读发射光谱检测土壤中

重金属的绿色快速分析方法编制说明

第一节

土壤重金属检测技术的研究现状及发展趋势

一、研究现状

原子发射光谱技术是利用原子光谱学进行多元素同时分析的重要手段之一，广泛应用于地质、环保、冶金等领域。原子发射光谱技术的研究和应用，一直是分析仪器领域研究的热点。随着科学技术的进步，通过多种激发光源和原子发射光谱技术的结合，由此形成了很多特色独具的产品。利用电弧/火花作为原子发射光谱激发光源的研究也一直没有中断。

早在20世纪中叶，以电弧作为激发光源的电弧发射光谱技术，就已成功引入到地球化学样品中多元素的研究工作，如针对地质样品中的铌、钽等微量稀有元素，李滦宁等人^[1]利用丹宁富集和载体蒸馏法分离等手段，实现了发射光谱法的同时测定；郝志红等人^[2]通过探究不同电极形状等因素对光谱蒸发的影响，实现了Ag、B、Sn、Mo、Pb等5个元素的同时测定；张雪梅等人^[3]通过试验对比了缓冲剂体系及背景扣除对分析过程中的影响。近年来，有许多学者在致力于电弧发射光谱同时检测多种元素的研究，例如Ag、Sn、B、Mo、Pb等元素的测定，张文华等人^[4]针对AAS、ICP-MS等分析方法存在难以分解或试剂空白较高，同时测定较困难且速度慢等缺点，利用交流电弧直读光谱仪实现了快速测定；熊艳等人^[5]研发出了用深孔电极载体蒸馏光谱法测定化探样品中As、Sb、Bi等8个易挥发元素；韩宝君等人^[6]对Mo、W等4种元素进行了检测方法探索。从相关文献来看，电弧发射光谱还主要应用于易挥发元素的检测，如何将其应用于不同挥发程度的多元素快速检测、扩展其应用范围，必将成为未来关注的焦点。

二、存在的问题

传统的电弧发射光谱，就如同用胶卷相机照相，拍照完成后需要冲洗胶片，再显影、定影、测光、扣背景、手工绘制曲线，计算结果。整个检测流程冗长，条件难以掌握，自动化程度低，检测信号与元素含量不成线性，造成分析结果误差大，因此，目前基本被ICP-AES/MS、AAS等国外检测技术所替代。目前，仅用于地球化学样品中Ag、B、Sn等特殊元素的实际检测。

三、发展趋势

为响应国家“科学仪器设备自主创新发展”的号召，四川省地矿局成都综合岩矿测试中心（国土资源部成都矿产资源监督检测中心）联合国内仪器生产厂家，依据传统的电弧发射光谱分析原理，率先引入“自动校准电极、中阶梯光栅、CCD全谱直读检测技术”，并结合计算机释谱、定量技术，研发、改造了新型的固体进样—电弧全谱直读光谱分析仪（工作原理如图2-1所示），将落后的“手动调焦胶卷相机”升格成了“自动对焦数码相机”，解决了传统电弧激发—发射光谱“流程冗长、条件难以掌握，自动化程度低，分析结果误差大”等缺点，可实现多元素同时

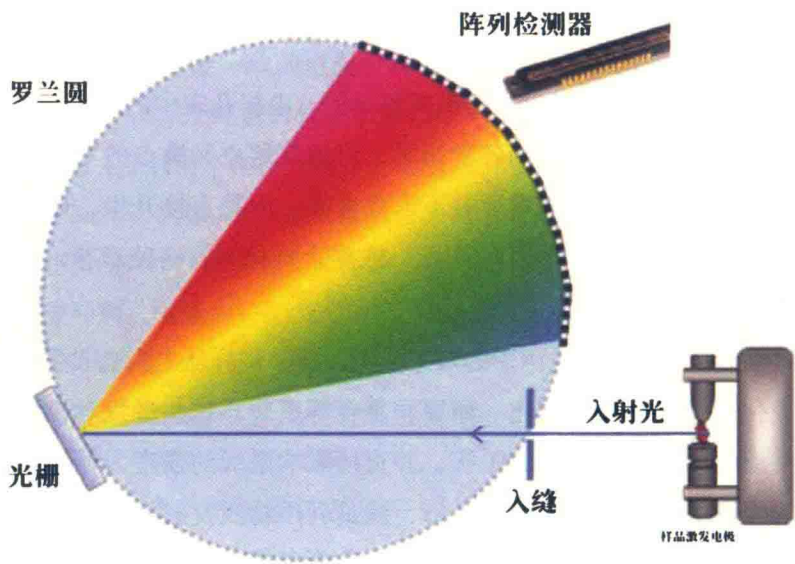


图2-1 新型固体进样—电弧全谱直读光谱分析仪工作原理示意图

快速测定，对于部分元素的分析性能，甚至超越了现有主流分析测试手段^[7]。

鉴于该新型设备具有固体进样、自动化程度高的特点，相比AAS、ICP-AES/MS等传统主流检测方法，解决了污染程度大、样品消解繁琐的弊端，明显具备环保、快速等优势，必将成为土壤重金属检测领域的有力技术手段。

综上所述，为了建立与新设备相适宜的土壤重金属检测方法，本项目拟利用新型的固体进样—电弧全谱直读光谱分析仪，针对土壤重金属样品和待测元素的特点，通过检测关键环节的技术难点和方法验证，建立起土壤中主要重金属污染物绿色、准确、快速的标准检测方法，达到相关土壤污染调查评价规范的技术要求。这对促进国产检测仪器的开发，推动土壤绿色检测技术的进步都具有重要的意义。

第 二 节

分析方法关键参数优化——样品激发参数

一、导言

试样物质在电极中的蒸发过程是极其复杂的。电极孔穴中的试样，在起弧以后会很快呈现出熔融状态，试样中的各种物质，将按其熔点和沸点的不同，依次蒸发而进入放电隙。在高温下，有些物质并不形成液态，而是直接升华，还有一些物质在未达到其沸点时便会分解、氧化、还原，或复合转化为另一种形态，并按新生成物质的沸点高低依次蒸发。

激发与电离是光谱分析光源中的两个重要过程。试样从电极孔穴中蒸发时，将产生热扩散及化合物的分解、氧化、还原、复合等反应。这些过程对元素进入放电隙的速度和持续时间会造成显著的干扰，并直接影响谱线的强度。根据不同物质均能发射其特征光谱的特性，所谓光谱分析，就是利用物质发射的不同光谱来判断物质的组成成分。光谱谱线有两个重要的参数：一是谱线的波长；二是谱线的强度。在一定的制约条件下激发试样物质，谱线强度既能衡量样品元素含量的多少，也是光