

## 使用微波等离子体-原子发射光谱仪 (MP-AES) 通过 DTPA 提取法测定土壤中的金属元素

### 应用简报

农业

#### 作者

Marília S. Teodoro<sup>1</sup>, Daniela Schiavo<sup>2</sup>, Mônica Ferreira Abreu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>坎皮纳斯农业研究所, IAC, 巴西圣保罗坎皮纳斯

<sup>2</sup>安捷伦科技公司, 巴西圣保罗州圣保罗市



#### 摘要

使用 Agilent 4100 微波等离子体-原子发射光谱仪 (MP-AES) 分析土壤样品中的金属含量。用含二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA) 的提取混合物提取金属。定量分析镉、铬、铜、铁、锰、铅和锌的浓度。使用样品引入系统和 MP 专家软件最大限度地减少基质干扰。检测限介于 0.4-103.0  $\mu\text{g/L}$  之间, 通过与不同分析技术, 如火焰原子吸收光谱 (FAAS) 和电感耦合等离子体-发射光谱 (ICP-OES) 的比较来验证重现性。



Agilent Technologies

## 前言

金属累积到一定浓度会有毒，鉴于金属毒性的不良影响，测定土壤中金属元素的浓度极为重要。化肥、农药以及用于农业的其它产品的持续使用都会导致金属的累积。标准农业操作会引入过量的金属，这些金属被农作物吸收后会降低农作物产量，并有可能进入到食物链中 [1]。工业生产排放的废水、农村生活污水、不合理使用农药或化肥以及在不当的地点处理固体废物，这些都是土壤金属污染的来源 [2]。

评估土壤中微量营养元素生物有效性的一个最有效、最常用的方法是 DTPA 提取法。该提取方法的原理在于使用 pH 值经严格控制的整合剂提取金属络合物。整合剂与溶液中的游离离子反应，生成水溶性络合物，从而降低溶液中游离金属的活性 [1, 3]。本方法已经成为巴西圣保罗州土壤微量营养元素（铜、铁、锰和锌）提取的官方方法。需要注意的是，尽管镉和铅不是微量营养元素，但是由于整合剂会与溶液中的这类元素发生反应，所以本方法也分析了这两种元素。

通常，人们使用 FAAS 或 ICP-OES 测定这些元素。本应用简报介绍了在采用传统分析方法进行样品前处理（用 DTPA 提取）的条件下，使用 Agilent 4100 MP-AES 测定土壤中的微量营养元素。MP-AES 采用的氮等离子体可以降低仪器的运行以及维护成本。通过空气压缩机和氮气发生器，为微波等离子体提供氮气。仪器运行无需额外的气源。这种仪器使用磁耦合微波能量，可以产生稳定强大的等离子体。再结合惰性 OneNeb 雾化器等有效的样品引入系统，采用 DTPA 提取法制备土壤样品，即可获得精确结果。

## 实验部分

### 仪器

使用 Agilent 4100 MP-AES 进行所有的分析测定。样品引入系统由 PVC 蠕动泵管（白色/白色和蓝色/蓝色）、单通道玻璃旋流雾化室以及 OneNeb 雾化器组成。使用安捷伦 MP 专家软件自动扣除分析信号中的背景信号。记录空白溶液的背景光谱，然后从每个分析的标准溶液和样品溶液中自动扣除背景光谱。另外，该软件还对每个选定波长的雾化器压力和观测位置进行优化，以获得最高的灵敏度。正是由于进行了优化，并且都是按顺序进行所有的测定，所以每种分析物都是在优化的条件下进行的。标准参比溶液可以让您快速、轻松地优化参数。

表 1 和表 2 列出了采用 DTPA 提取法测定土壤金属元素的仪器操作条件。

表 1. 使用 Agilent 4100 MP-AES 通过 DTPA 提取法分析土壤的仪器参数

仪器参数	操作条件
雾化器	惰性 OneNeb
雾化室	旋流单通道
读取时间 (s)	2
重复次数	3
稳定时间 (s)	10
背景校正	自动

表 2. 使用 MP-AES 通过 DTPA 提取法测定镉、铜、铬、铁、锰、铅和锌的波长、观测位置、雾化器压力以及校准拟合

元素	波长 (nm)	观测位置 (mm)	雾化器压力 (kPa)	校准拟合
Cd	228.802	10	100	线性
Cr	425.433	-10	180	线性
Cu	324.754	0	120	线性
Fe	259.940	10	100	线性
Mn	257.610	10	100	线性
Pb	405.781	0	140	线性
Zn	213.857	10	80	有理

### 材料

样品前处理使用了聚氯乙烯容量瓶 (10 cm<sup>3</sup>)、聚乙烯锥形瓶、振荡器 (转速 220 rpm)、滤纸和 pH 计。样品前处理以及溶液制备还使用了容量移液管、自动移液器和烧杯。玻璃器皿用洗涤剂清洗, 然后浸泡在 10% v/v 的盐酸溶液 (HCl) 中过夜。

### 溶液

为了制备 DTPA 提取液, 先向 1.96 g DTPA (Aldrich) 中加 200 mL 超纯水, 再加入 14.9 mL 三乙醇胺 (Merck), 搅拌, 确保完全溶解。然后再加入 1.47 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck)。将溶液转移至 1 L 的容量瓶中, 用超纯水定容至 1 L。用 4 mol/L 的盐酸将溶液 pH 调至 7.3。调节 pH 所用的盐酸体积很小, 不会使 PbCl<sub>2</sub> 析出。向 50 mL 超纯水中加入 33 mL 浓盐酸 (Merck), 加入超纯水使总体积为 100 mL, 即得到 4 mol/L 的盐酸。

用含镉、铜、铬、铅、锌 (50 mg/L) 以及铁和锰 (500 mg/L) 的多元素溶液 (Specsol ICP-G475) 制备校准溶液。该多元素溶液通过 DTPA 提取混合物来制备, 以确保实施基质匹配。校准溶液的浓度为: 0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0 mg/L (镉、铬、铅和锌) 以及 5、10、20、30 和 40 mg/L (铁和锰)。图 1 为使用 MP-AES 测定铜、铁、锰和锌的校准曲线。

### 提取液的制备

取 20 cm<sup>3</sup> 的土壤置于聚乙烯锥形瓶中, 加入 40 mL DTPA 溶液, 混匀。锥形瓶盖上盖, 在水平方向上以 220 rpm 的速度环形振荡 2 小时。每个样品做三个重复。振荡结束之后, 立即过滤悬浮液。

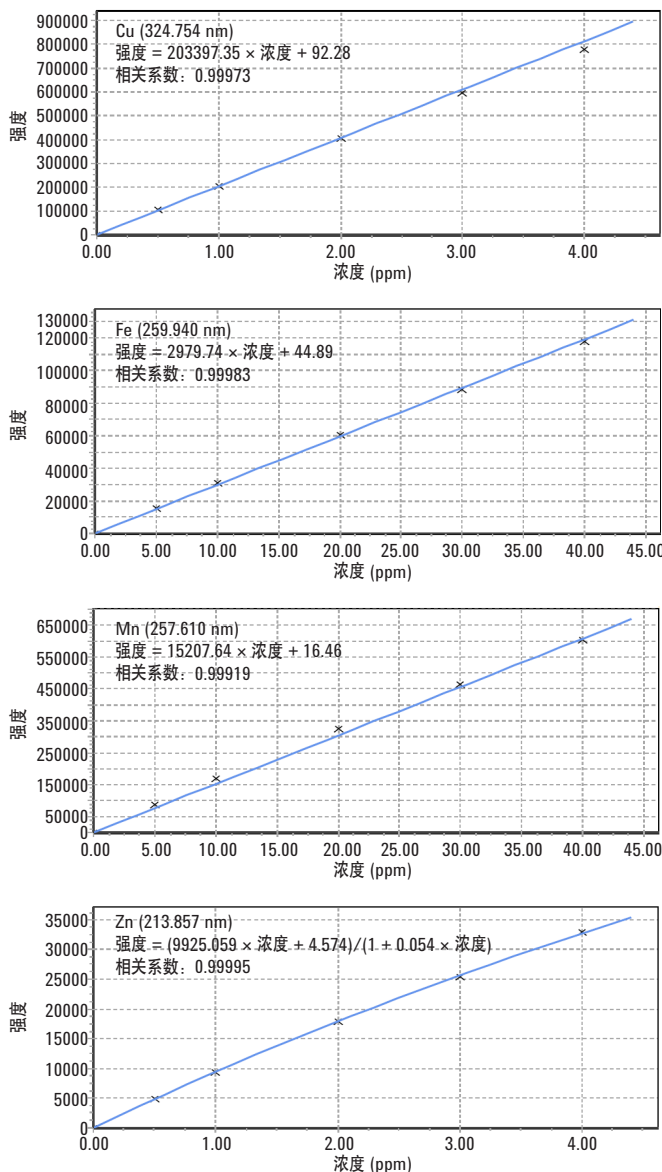


图 1. 使用 MP-AES 测定铜、铁、锰和锌的校准曲线

## 结果

连续测量空白 14 次，通过标准偏差的 3 倍和 10 倍分别计算检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。表 3 列出了使用 4100 MP-AES 和 FAAS 测定所有元素的检测限和定量限。从数据结果可以看出，4100 MP-AES 具有非常出色的检测能力。镉、铜和铁的检测限分别比 FAAS 的检测限低 5 倍、14 倍和 29 倍。某些元素的检测限甚至可以与 ICP-OES 相媲美 [4]。与 FAAS 相比，磁耦合微波能量形成的等离子体具有非常突出的优势，因为它不需要源气体（乙炔和/或一氧化二氮），且 MP-AES 的分析通量更高。本应用中 4100 MP-AES 可以在 40-60 秒内完成七种元素的手动分析。如此短的分析时间可以与 ICP-OES 相媲美，且 MP-AES 无需使用高消耗、高成本的氦气。

为了评估提取方法的重现性，所有元素都使用 MP-AES、FAAS 和 ICP-OES 进行测定。结果见表 4-8。样品中镉和铬的浓度低于检测限。由于铅在样品中的浓度很低，所以仅使用 MP-AES 和 ICP-OES 进行对比实验，而未使用 FAAS。为了验证仪器之间是否存在统计学差异，我们进行了方差分析。结果表明不同仪器的测定结果在 95% 置信水平 ( $\alpha = 0.05$ ) 下没有差异。此外，在 95% 置信水平 ( $\alpha = 0.05$ ) 下进行随机因子设计和 Tukey 多范围检验，以检测不同仪器采用 DTPA 方法测定铜、铁、锰和锌等微量营养元素时的显著差异 (表 9)。

表 3. 使用 Agilent 4100 MP-AES 借助 DTPA 提取液分析土壤的仪器参数

元素	MP-AES		FAAS	
	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Cd	3.3	10.9	17.0	56.6
Cr	0.4	1.4	*	*
Cu	2.8	9.3	40.0	133.2
Fe	8.6	28.6	250.0	832.5
Mn	3.1	10.4	5.0	16.6
Pb	103.0	343.1	*	*
Zn	30.2	100.4	15.0	49.9

\*未计算使用 FAAS 测定铬和铅的 LOD

## 结论

使用 4100 MP-AES 通过 DTPA 提取法定量分析土壤中的金属浓度是一种简单有效的方法，可以轻松用于常规分析，该方法精密度良好。此外，4100 MP-AES 使用空气运行，无需使用乙炔、氦气和一氧化二氮，降低了运行和维护成本。该方法的检测限低于 FAAS，可与 ICP-OES 相媲美。统计分析的结果表明，Agilent 4100 MP-AES 采用 DTPA 提取法可用于土壤样品中金属元素的测定。

## 参考文献

1. C. A. de Abreu; M. F. de Abreu; L. H. Soares; and J. C. de Andrade, The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant.*, 1-11, 28, 1997.
2. T. Hettipathirana, 安捷伦 4100 微波等离子体原子发射光谱测定土壤中的金属元素, 中国, 2011, 出版号 5990-8914CHCN
3. W. L. Lindsay and W. A. Norvell, Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 421-428, 42, 1978
4. T. T. Nhan, Analysis of soil extracts using the Agilent 725-ES, United States of America, 2010, 10-034

表 4. 使用 MP-AES、FAAS 和 ICP-OES 借助 DTPA 提取液测定土壤样品中的铜 (n=3)

Cu 样品	mg/L					
	MP-AES		ICP-OES		FAAS	
	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)
1	0.28 ± 0.01	3.57	0.250 ± 0.005	2.00	0.32 ± 0.01	3.12
2	1.17 ± 0.02	1.70	1.23 ± 0.02	1.62	1.21 ± 0.08	6.61
3	0.98 ± 0.02	2.04	1.09 ± 0.02	1.83	1.12 ± 0.05	4.46
4	1.65 ± 0.03	1.81	1.75 ± 0.02	1.14	1.70 ± 0.05	2.94
5	2.03 ± 0.04	1.97	2.23 ± 0.04	1.79	2.29 ± 0.16	6.98
6	0.27 ± 0.01	3.70	0.29 ± 0.01	3.44	0.38 ± 0.05	13.15
7	1.12 ± 0.02	1.78	1.24 ± 0.01	0.80	1.28 ± 0.01	0.78

表 5. 使用 MP-AES、FAAS 和 ICP-OES 借助 DTPA 提取液测定土壤样品中的铁 (n=3)

Fe 样品	mg/L					
	MP-AES		ICP-OES		FAAS	
	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)
1	5.83 ± 0.28	4.80	6.45 ± 0.09	1.39	6.42 ± 0.92	14.33
2	3.42 ± 0.02	0.58	3.93 ± 0.08	2.03	3.67 ± 0.27	7.35
3	17.44 ± 0.59	3.38	19.22 ± 0.35	1.82	18.03 ± 1.29	7.15
4	4.49 ± 0.15	3.34	4.79 ± 0.07	1.46	4.29 ± 0.17	3.96
5	2.35 ± 0.15	6.38	2.19 ± 0.07	3.19	3.25 ± 1.94	59.69
6	6.23 ± 0.28	4.49	7.10 ± 0.15	2.11	6.31 ± 1.12	17.74
7	2.85 ± 0.05	1.75	2.93 ± 0.04	1.36	2.72 ± 0.20	7.35

表 6. 使用 MP-AES、FAAS 和 ICP-OES 借助 DTPA 提取液测定土壤样品中的锰 (n=3)

Mn 样品	mg/L					
	MP-AES		ICP-OES		FAAS	
	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)
1	50.73 ± 0.41	0.80	50.91 ± 1.06	2.08	51.67 ± 0.28	0.54
2	14.04 ± 0.36	2.56	16.11 ± 0.08	0.49	17.12 ± 1.34	7.82
3	5.90 ± 0.05	0.84	5.89 ± 0.19	3.22	6.27 ± 0.28	4.46
4	4.40 ± 0.16	3.63	4.57 ± 0.06	1.31	4.81 ± 0.27	5.61
5	0.88 ± 0.07	7.95	0.91 ± 0.01	1.09	1.00 ± 0.25	25
6	22.48 ± 0.98	4.35	25.96 ± 0.69	2.65	24.82 ± 1.54	6.20
7	8.30 ± 0.16	1.92	8.94 ± 0.14	1.56	9.07 ± 0.35	3.85

表 7. 使用 MP-AES、FAAS 和 ICP-OES 借助 DTPA 提取液测定土壤样品中的铅 (n=3)

Pb 样品	mg/L				
	MP-AES		ICP-OES		
	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)	结果
1	< LD	-	< LD	-	-
2	0.54 ± 0.02	3.70	0.49 ± 0.005	1.02	-
3	0.62 ± 0.006	0.96	0.78 ± 0.04	5.12	-
4	0.13 ± 0.01	7.69	0.13 ± 0.02	15.38	-
5	0.17 ± 0.01	5.88	0.20 ± 0.006	3.0	-
6	0.23 ± 0.03	13	0.28 ± 0.005	1.78	-
7	0.37 ± 0.01	2.70	0.36 ± 0.004	1.11	-

表 8. 使用 MP-AES、FAAS 和 ICP-OES 借助 DTPA 提取液测定土壤样品中的锌 (n=3)

Zn 样品	mg/L					
	MP AES		ICP OES		FAAS	
	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)	结果	R.S.D. (%)
1	0.22 ± 0.008	3.63	0.21 ± 0.01	4.76	0.28 ± 0.01	3.57
2	0.70 ± 0.02	2.85	0.79 ± 0.02	2.53	0.79 ± 0.08	10.12
3	0.26 ± 0.006	2.30	0.26 ± 0.02	7.69	0.30 ± 0.04	13.33
4	0.43 ± 0.01	2.32	0.48 ± 0.01	2.08	0.63 ± 0.05	7.93
5	0.39 ± 0.02	5.12	0.42 ± 0.05	11.90	0.56 ± 0.02	3.57
6	0.64 ± 0.05	7.81	0.77 ± 0.04	5.19	0.50 ± 0.02	4.00
7	0.34 ± 0.02	5.88	0.34 ± 0.005	1.47	0.49 ± 0.02	4.08

表 9. 使用 MP-AES、ICP-OES 和 FAAS 借助 DTPA 提取液测定土壤样品中的铜、铁、锰和锌的均值 (误差) (α = 0.05) (单位 mg/L)

仪器	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	'均值	'均值	'均值	'均值	'均值
MP-AES	2.60a (0.44)	23.81a (8.44)	18.98a (4.76)	0.67a (0.10)	0.78a (0.09)
ICP-OES	2.94a (0.44)	28.30a (8.44)	19.53a (4.76)	0.86a (0.10)	0.86a (0.09)
FAAS	2.96a (0.44)	29.42a (8.44)	20.58a (4.76)	-	0.96a (0.09)

1 — 每一列中均值后面相同的字母表明在 5% 水平下使用 Tukey 检验差异不显著

**[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)**

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013

2013年8月20日印刷

出版号：5991-2961CHCN



**Agilent Technologies**