

使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 测定 DTPA 提取土壤中的营养元素

应用简报
食品安全与农业

作者

Elizabeth Kulikov,
安捷伦科技公司, 澳大利亚



前言

土壤的元素含量会影响植物发育、农作物产量以及植物农产品的安全。因此，通常需要对土壤中的微量营养元素进行检测以评价土壤肥力，同时对重金属进行分析以鉴定任何潜在毒性问题。

根据土壤中目标元素的不同，采用不同的提取方法和分析技术。通常使用含有二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 等整合剂的土壤提取溶液对微量营养元素进行提取。

通常用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 对这些提取溶液进行分析, 因为这种技术具有较低的分析成本和土壤试验所需的宽浓度范围, 使其适用于高通量农业实验室。

垂直观测 (RV) ICP-OES 仪器通常用于分析农业样品, 因为垂直炬管具有较高稳定性。然而, 由此带来的较低灵敏度会导致较高的检测限。相比之下, Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 采用水平观测的垂直等离子体。该系统非常适合分析土壤等复杂的农业样品, 因为 SVDV ICP-OES 的检测限比 RV ICP-OES 低得多。

Agilent 5110 SVDV ICP-OES 具有:

- **稳定性:** 5110 的固态射频 (SSRF) 系统在 27 MHz 下运行, 耐用而稳定的等离子体能够处理各种样品, 包括 DTPA 等复杂基质。SSRF 可针对等离子体中的快速变化进行调节, 即使在样品提升速度通过快速泵送提高至 80 rpm 的情形下也是如此。这使得各种样品类型均可使用相同的等离子体气体流速, 从而通过简化分析参数设置加快了方法开发
- **简便易用性:** 直观的 Agilent ICP Expert 软件采用熟悉的工作表界面, 可轻松实现方法开发
- **速度和性能:** SVDV 与智能光谱组合 (DSC) 技术能够在一次读数中采集等离子体的水平和垂直观测结果。Vista Chip II CCD 检测器能够在单次读数中测量所有波长, 从而提供更高的精密度、缩短分析时间, 并减少每个样品的氦气消耗量。总之, 5110 ICP-OES 可提供快速预热、高通量、高灵敏度和极宽的动态范围

- **可靠性:** 5110 ICP-OES 采用垂直的即插即用式炬管, 能够测量最具挑战性的基质。快速简单的炬管载架设计可自动完成炬管定位并连接气体, 任何操作者均可实现快速启动并获得可重现的一致性能

- **灵活性:** 对于高通量应用, 完全集成的高级阀系统 (AVS 6/7) 六通或七通切换阀可轻松添加至 5110 ICP-OES 中 [1]

本应用简报介绍了使用 Agilent 5110 ICP-OES 测定 DTPA 提取土壤样品中的微量营养元素 Cu、Fe、Mn、Zn、Co、Ni 及重金属 Cd 和 Pb。为比较样品分析时间和氦气消耗量, 还使用配备集成式高级阀系统 (AVS 6) 六通切换阀的 5110 ICP-OES 生成结果。

实验部分

仪器

采用配备 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 进行所有测量。样品引入系统由 SeaSpray 雾化器、双通道旋流雾化室和 1.8 mm 内径的中心管炬管组成。仪器方法参数和分析物设置列于表 1 中。

表 1. Agilent 5110 SVDV ICP-OES 仪器和方法参数

| 参数 | 设置 | | | | | | | |
|---------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Cu | Fe | Mn | Zn | Cd | Co | Ni | Pb |
| 波长 (nm) | 324.754 | 234.350 | 293.305 | 213.857 | 214.439 | 228.615 | 231.604 | 220.353 |
| 雾化器 | SeaSpray | | | | | | | |
| 雾化气流速 | 0.7 L/min | | | | | | | |
| 雾化室 | 双通道旋流 | | | | | | | |
| 泵速 | 12 rpm | | | | | | | |
| 样品泵管 | 白色-白色 | | | | | | | |
| 废液泵管 | 蓝色-蓝色 | | | | | | | |
| RF 功率 | 1.20 kW | | | | | | | |
| 等离子体流速 | 12 L/min | | | | | | | |
| 辅助气流速 | 1.0 L/min | | | | | | | |
| 炬管 | 可拆卸 DV, 带有 1.8 mm 内径的中心管 | | | | | | | |
| 观测高度 | 8 mm | | | | | | | |
| 读数时间 | 5 s | | | | | | | |
| 重复次数 | 3 | | | | | | | |
| 样品提升延迟 | 15 s | | | | | | | |
| 冲洗时间 | 5 s | | | | | | | |
| 稳定时间 | 15 s | | | | | | | |
| 背景校正 | 拟合 | | | | | | | |

样品

提供干燥并磨碎的土壤样品。

样品前处理和校准

DTPA 提取溶液: 提取溶液中含有 0.005 M 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)、0.01 M 二水合氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 0.1 M 三乙醇胺 (TEA)。将 1.97 g DTPA、1.47 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 14.92 g TEA 分别溶解于去离子水中, 然后混合。使用浓盐酸将 pH 调节至 7.3, 并加入蒸馏水使体积达到 1 L。

样品提取: 称取 10 g 土壤, 并加入 20 mL DTPA 提取溶液。振摇 120 分钟后, 用直径 110 mm 的滤纸对样品进行过滤。

多元素校准标样: 0.01、0.05、0.1、0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cd; 0.05、0.25、0.5、2.5 和 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Co 和 Ni; 0.1、0.5、1.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cu、Zn 和 Pb; 0.5、2.5、5.0、25.0 和 50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mn; 1.0、5.0、10.0、50.0 和 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Fe。所有校准空白和标样均用 DTPA 提取溶液制备。

加标样品: 将 25 mL 最高浓度的多元素校准标样加入 25 mL 的提取土壤样品中。

工作浓度范围

所有元素均获得了线性校准结果。校准系数大于 0.999 (表 2)，各个点的校准误差均小于 10%。图 1 显示了浓度高达 50 mg/kg 的 Mn 293.305 nm 的校准曲线，其相关系数大于 0.999，且各个校准点的校准误差小于 3% (表 3)。

表 2. 波长与工作校准浓度范围

| 元素与波长 (nm) | 浓度范围 (mg/kg) | 浓度系数 |
|------------|--------------|-------|
| Cu 324.754 | 0.1-10 | 0.999 |
| Fe 234.350 | 1-100 | 0.999 |
| Mn 293.305 | 0.5-50 | 0.999 |
| Zn 213.857 | 0.1-10 | 0.999 |
| Cd 214.439 | 0.01-1 | 0.999 |
| Co 228.615 | 0.05-5 | 0.999 |
| Ni 231.604 | 0.05-5 | 0.999 |
| Pb 220.353 | 0.1-10 | 0.999 |

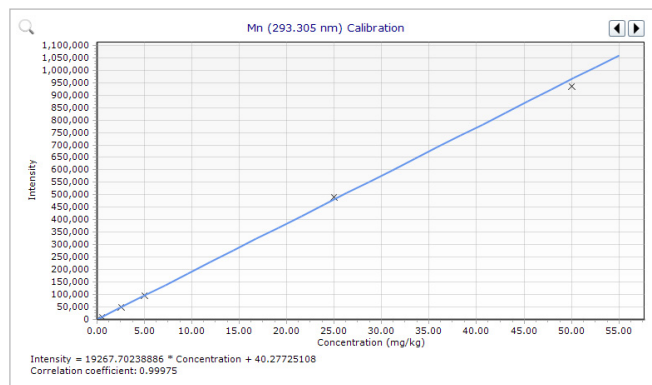


图 1. Mn 293.305 nm 的校准曲线在整个校准范围内表现出优异的线性，相关系数达到 0.99975

表 3. Mn 293.305 nm 各个校准点的校准误差 (%)

| 标准品 | 浓度 (mg/kg) | 校准误差 (%) |
|-------|------------|----------|
| 空白 | 0.0 | 0.00 |
| 标准品 1 | 0.5 | 1.98 |
| 标准品 2 | 2.5 | 0.92 |
| 标准品 3 | 5.0 | 0.05 |
| 标准品 4 | 25.0 | 1.88 |
| 标准品 5 | 50.0 | 2.74 |

结果与讨论

方法检测限

表 4 所示的方法检测限 (MDL) 是基于空白 DTPA 提取溶液 10 次重复测定的 3 倍标准差，分析运行过程中的样品量为 10 g。结果为两台不同仪器上 6 次测定的平均值。各种元素的 MDL 均小于 0.025 mg/kg。

表 4. 基于样品量为 10 g 的 DTPA 提取所得到的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 方法检测限

| 元素 | 波长 (nm) | MDL (mg/kg) |
|----|---------|-------------|
| Cu | 324.754 | 0.003 |
| Fe | 234.350 | 0.012 |
| Mn | 293.305 | 0.005 |
| Zn | 213.857 | 0.002 |
| Cd | 214.439 | 0.002 |
| Co | 228.615 | 0.005 |
| Ni | 231.604 | 0.008 |
| Pb | 220.353 | 0.025 |

加标回收率

土壤提取物中的所有元素均得到测定。显示的加标回收率为两台仪器上对加标样品分析两次 (即 n = 4) 所获得的结果平均值 (表 5)。所有加标回收率均处于预期值的 ±10% 以内。

表 5. 使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 获得的 DTPA 提取土壤样品中所有元素的加标回收率

| 元素与波长 (nm) | DTPA 提取土壤样品 (mg/kg) | 加标浓度 (mg/kg) | 加标浓度测定值 (mg/kg) | 回收率 (%) |
|------------|---------------------|--------------|-----------------|---------|
| Cu 324.754 | 0.93 | 5 | 4.76 | 95 |
| Fe 234.350 | 12.62 | 50 | 46.27 | 93 |
| Mn 293.305 | 0.76 | 25 | 23.5 | 94 |
| Zn 213.857 | 0.12 | 5 | 4.77 | 96 |
| Cd 214.439 | 0.002 | 0.5 | 0.47 | 94 |
| Co 228.615 | 0.07 | 2.5 | 2.37 | 96 |
| Ni 231.604 | 0.06 | 2.5 | 2.37 | 95 |
| Pb 220.353 | 0.55 | 5 | 4.76 | 95 |

高级阀系统：结果比较

安捷伦高级阀系统 (AVS 6) 是完全集成的切换阀系统，专为 Agilent 5110 ICP-OES 设计，可实现更简单、更快速、更经济有效的样品分析 [1, 2]。为对上述各项进行测试，使用配有 AVS 6 (6 通阀) 的 5110 重复进行加标回收率测试。使用 ICP Expert 软件中的 AVS 参数计算器对表 6 所示的阀设置进行选择。

表 6. 安捷伦高级阀系统设置

| 参数 | 设置 |
|--------|-------------|
| 定量环体积 | 0.5 mL |
| 泵速：阀吸取 | 37.5 mL/min |
| 泵速：进样 | 9.9 mL/min |
| 阀吸取延迟 | 4.4 s |
| 气泡注入时间 | 2.2 s |
| 预先冲洗时间 | 1.7 s |
| 稳定时间 | 5 s |
| 冲洗时间 | 0 s |

使用配有 AVS 6 的 5110 获得的 DTPA 提取土壤样品中所有元素的加标回收率列于表 7 中。结果为单次分析运行中 3 次加标重复测定的平均值。所有结果处于预期值的 $\pm 10\%$ 以内，与不带阀系统的系统所采集的结果性能不相上下。

AVS 6 使样品分析时间缩短了近 50% (表 8)，且不影响方法的准确度。这样大大提高了样品通量和分析效率，同时减少了氦气消耗量。

表 7. 使用配备 AVS 6 的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 获得的 DTPA 提取土壤样品中所有元素的加标回收率

| 元素与波长 (nm) | 加标浓度 (mg/kg) | 加标浓度测定值 (mg/kg) | 回收率 (%) |
|------------|--------------|-----------------|---------|
| Cu 324.754 | 5 | 4.89 | 98 |
| Fe 234.350 | 50 | 47.71 | 95 |
| Mn 293.305 | 25 | 23.88 | 96 |
| Zn 213.857 | 5 | 4.89 | 98 |
| Cd 214.439 | 0.5 | 0.49 | 97 |
| Co 228.615 | 2.5 | 2.43 | 97 |
| Ni 231.604 | 2.5 | 2.41 | 96 |
| Pb 220.353 | 5 | 4.86 | 97 |

表 8. 每个样品的分析时间和氦气消耗量的比较

| | 未配备 AVS 6 的 5110 | 配备 AVS 6 的 5110 |
|-------------------|------------------|-----------------|
| 分析时间 (s) | 59 | 30 |
| 每个样品的氦气消耗量 (L/样品) | 17.1 | 8.7 |

结论

配有垂直炬管和 27MHz SSRF 系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 具备了分析 DTPA 提取土壤样品中营养元素和重金属所需的稳定性能。

5110 ICP-OES 将垂直等离子体的稳定性与水平观测等离子体的灵敏度优势相结合，在较宽的浓度范围内获得了良好的线性，并获得了优异的方法检测限。该方法通过验证后获得的加标回收率处于目标值的 $\pm 10\%$ 以内，证明了所开发方法的准确度。

在配有 Agilent AVS 6 切换阀系统的 5110 ICP-OES 上运行相同的方法能够大大缩短样品分析时间并使氦气消耗量减少近 50%。

参考文献

1. AVS 技术概述, 安捷伦出版物, 2016, 5991-6863CHCN
2. John Cauduro, 使用安装高级阀系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 对土壤提取物进行超快速分析, 安捷伦出版物, 2016, 5991-6853CHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2016

2016年5月1日出版

出版号: 5991-6854CHCN



Agilent Technologies