

孔胜男, 许实. 超声消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中的硅[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 928–935. DOI: [10.15898/j.ykcs.202409020177](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202409020177).

KONG Shengnan, XU Shi. Determination of Silicon in Soil and Sediment by ICP-OES with Rapid Ultrasonic Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 928–935. DOI: [10.15898/j.ykcs.202409020177](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202409020177).

超声消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中的硅

孔胜男, 许实*

(上海交通大学分析测试中心, 上海 200240)

摘要: 利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 分析土壤和沉积物中硅元素的含量, 样品分解方法多采用酸溶法和熔融法。硅在浓酸溶液中与氢氟酸反应形成易挥发的四氟化硅, 加热造成硅的损失。熔融法可以处理土壤和沉积物样品, 但会引入大量的盐, 基体效应较大、检出限高。本文建立了超声密闭酸溶, ICP-OES 测定土壤和沉积物中硅含量的方法。样品经稀王水、氢氟酸和双氧水在超声仪中密闭消解、定容稀释后, 用配备耐氢氟酸进样系统的 ICP-OES 进行测定。测试时, 选取 251.611nm 为硅的分析谱线, 标准曲线在 5~50mg/L 范围的相关系数大于 0.99997, 方法检出限为 0.0395mg/g。采用本方法测定不同类型土壤和沉积物标准物质, 测定结果的相对标准偏差 (RSD) 在 0.26%~0.54%, 相对误差在 -0.28%~0.25%; 实际样品的 RSD 在 0.52%~0.77%。经国家标准物质 GBW07401a、GBW07405a、GBW07377、GBW07379 验证, 硅元素的测定值与标准值一致; 同时用 X 射线荧光光谱法测定这四种国家标准物质中的硅含量, 两种方法的分析结果基本相符。

关键词: 硅; 土壤; 沉积物; 超声封闭消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 测定土壤和沉积物中硅时采用超声加热法消解样品, 操作简便, 成本低。
- (2) 在密闭条件下用稀王水-氢氟酸消解样品, 避免氟化硅损失, 结果准确。
- (3) 消解样品时加入双氧水, 加速反应过程, 提高反应效率, 快速、高效。

中图分类号: O657.31; X833

文献标识码: A

硅元素被国际土壤界认为继氮、磷、钾之后的第四种植物营养元素^[1]。硅对植物的形态特征、生理特征和植物体内其他营养元素的分布有一定影响。硅可以促进植物生长, 提高光合作用, 提高根系活力, 增强抗病能力, 提高植物产量等^[2]。土壤中硅的含量差异较大, 形态也多种多样, 主要有石英、二氧化硅以及硅酸盐或铝硅酸盐, 其含量测定尤为重要^[3-4]。

土壤和沉积物中硅含量测定的报道诸多, 主要有分光光度法、X 射线荧光光谱法 (XRF)、激光诱导击穿光谱技术和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)^[5-10]。分光光度法操作繁琐、要求高,

不适合批量样品测试^[11]。行业标准《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780—2015) 中采用 XRF 法需要高温熔融制样^[12], 并且建立校准曲线比较繁琐。激光诱导击穿光谱技术的测试结果与标准值基本吻合^[13], 准确度有待提高。ICP-OES 法具有分析速度快、线性范围宽、检出限低、准确度高, 并且能同时分析多种元素的优点, 得到了广泛应用。ICP-OES 法测定硅含量的前处理方法主要有碱性熔剂熔融制样或多种混合酸消解样品。行业标准《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 974

收稿日期: 2024-09-02; 修回日期: 2024-10-16; 接受日期: 2024-12-06; 网络出版日期: 2024-12-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“亚热带富磷和贫磷立地森林土壤碳固持机制”(32271846)

第一作者: 孔胜男, 博士, 主要从事无机元素分析。E-mail: kongshengnan13@sjtu.edu.cn。

通信作者: 许实, 硕士, 高级工程师, 主要从事无机元素分析。E-mail: sxu@sjtu.edu.cn。

—2018)采用碱性熔剂高温熔融,酸解后利用 ICP-OES 法测定土壤和沉积物中硅含量。王龙山等^[14]报道了一种采用高温熔融,超声提取 ICP-OES 测定岩石、水系沉积物和土壤样品中硅含量的方法。余浪等^[3]报道了一种采用盐酸-硝酸-氢氟酸混合酸,100~110℃微波消解样品,以铈为内标,基体匹配法测定硅含量的方法。杨娜等^[15]采用微波消解,ICP-OES 法测定硅含量。采用 ICP-OES 法测定硅含量时,碱熔法引入大量盐,测试时会有基体干扰;浸提法只能测定有效硅含量;微波消解设备相对昂贵;传统消解方法易造成硅挥发损失。因此,亟需开发一种前处理简单、效率高、准确度高、经济实惠的测定土壤中全硅含量的方法。

用超声作为样品前处理有诸多报道,包括超声消解电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定烟丝中钾钠钙镁元素含量^[16]、超声辅助逆王水提取 ICP-MS 测定 PM_{2.5} 颗粒物中 24 种金属元素含量^[17],以及超声波水浴消解 ICP-MS 法测定土壤中 Mn、Co、As、Ag、Cd、Sb 和 Bi 元素含量^[18]。在这些报道中,主要采用超声提取或超声辅助半消解测定样品中部分元素,这些元素稳定并且比较容易提取。本文在超声消解基础上,考虑混合酸消解时氢氟酸与硅反应生成的氟化硅易挥发损失、难以准确测定的特点,采用稀王水-氢氟酸-双氧水在密闭条件下超声消解样品,并对是否超声、是否密闭、超声条件及双氧水的加入量进行探讨,采用 ICP-OES 测定硅元素含量。将建立的方法测定国家标准物质 GBW07401a (GSS-1a)、GBW07405a (GSS-5a)、GBW07377 (GSD-26)、GBW07379 (GSD-28) 中硅含量,并与 XRF 结果进行对比,验证了方法的准确性和可靠性。

1 实验部分

1.1 仪器与工作参数

Avio 500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);超纯水机(MILLI-Q ADVANTAGE A10);超声波清洗机(春霖公司)。

仪器谱线范围 163~782nm;耐氢氟酸系统;功率 1400W;进样量 1.5mL/min;等离子气流速 12L/min;辅助气流速 0.5L/min;雾化气流速 0.7L/min;径向观测方式。硅的分析谱线有 251.611nm、212.412nm、288.158nm、252.851nm 等,根据分析谱线的选取原则,分析应该选择灵敏度高、干扰少、线性范围宽的谱线,同时参照仪器推荐,最终选取元素的分析谱线为 Si 251.611nm。

1.2 主要试剂

硝酸 (CMOS 纯,高纯半导体级);盐酸 (CMOS 纯,高纯半导体级);氢氟酸 (CMOS 纯,高纯半导体级);双氧水 (优级纯);硅标准溶液 (1000mg/L);购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

1.3 样品和标准物质

土壤实际样品:在云南松林内设置一块 20m×20m 样地。在样地内按照 S 形路线,选取 9 个点,采集 0~10cm 表层土壤样品混合成一份样品,每份样品进行编号。样品带回实验室进行风干,去除石块和根系,研磨,过 100 目筛,部分样品用于测试分析。编号分别为 8、18、23、28、31 作为实际样品测试。

标准物质 GBW07401a (GSS-1a):暗棕壤,黑龙江西林铅锌矿区土壤,采用 XRF 法及重量法定值。GBW07405a (GSS-5a):黄红壤,江西七宝山多金属矿区土壤,采用 XRF 法及重量法定值。GBW07377 (GSD-26):水系沉积物成分标准物质,西藏纳木错沉积岩区,采用容量法定值。GBW07379 (GSD-28):水系沉积物成分标准物质,云南兰坪铅锌矿区,采用容量法定值。以上标准物质都是中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

1.4 样品溶液和标准溶液的制备

样品溶液:准确称取 0.05~0.10g 样品置于 50mL 离心管中,精确至 0.0001g,加入 20mL 水润湿,加 6mL 王水、6mL 氢氟酸、6mL 双氧水,密封后于 75℃ 超声 1h,待溶液冷却至室温后转移至 1000mL 塑料容量瓶中,用超纯水定容后摇匀,待用。若浓度过高,用超纯水稀释后测定样品;若有不溶物,静置过夜后取上清液测定样品。

标准溶液:分别移取硅元素标准溶液 (1000mg/L) 0、0.5、1、1.5、2、3、5mL 于 6 支 100mL 容量瓶中,分别加入 2% 硝酸定容,配制成浓度为 0、5、10、15、20、30、50mg/L 系列的标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理对硅含量测试结果的影响

土壤和沉积物中硅含量测定方法是:样品先与碱性熔剂熔融,熔融物经酸溶解后用 ICP-OES 进行测定。样品前处理操作繁琐,且熔融过程引入了大量碱金属,测定时基体效应明显。本文采用超声密闭混合酸(稀王水-氢氟酸-双氧水)消解土壤和沉积物中的硅,测定时用耐氢氟酸系统,并且定容至 1000mL 减少基体效应。为确定密闭条件、超声条件

及双氧水的加入量对样品前处理的影响,进行了不同消解条件下的对比实验。

2.1.1 不同消解条件对样品测试结果的影响

以 GBW07401a (GSS-1a) 为例,在相同的酸浓度、密封条件及反应时间 (1h) 内,对样品分别进行静置、75℃ 加热及 75℃ 超声处理,测试结果列于表 1,并计算测试结果的相对误差。样品溶液加酸后,静置条件下测试结果明显偏低;75℃ 加热时测试结果有所提高,但测试结果仍偏低;75℃ 超声处理样品时,测定值与理论值符合。超声的空化作用及非线性效应有利于样品溶液的分散及促进化学反应进行,加速样品消解。因此,消解土壤和沉积物样品中的硅时,需要在 75℃ 下超声处理样品。

2.1.2 密闭效果对样品前处理的影响

为确定密闭效果对样品前处理的影响,以 GBW07401a(GSS-1a) 为例,在相同的酸浓度、超声温度及时间内 (1h),进行了敞口、半封闭、密闭不同条件下处理样品,测试结果与理论值的相对误差越来越小 (表 2)。敞口或半封闭条件下消解样品,测试结果偏低;全封闭效果较好。可能是因为敞口或半封闭时,反应生成的四氟化硅易挥发损失,导致测试结果偏低,而密封条件下避免了硅的损失。超声消解样品,密闭条件下压力增加,与非密闭条件相比,相当于增加了温度和压力,样品在温度与压力的双重作用下消解速率加快,反应时间减少。因此,消解土壤和沉积物样品时需要采用密闭条件。

2.1.3 超声温度对样品前处理的影响

为确定超声温度对样品前处理的影响,以 GBW07401a(GSS-1a) 为例,在相同的酸浓度、密封

条件及反应时间 (1h) 内,对样品分别进行不同温度下超声处理,测试结果列于表 3,并计算测试结果的相对误差。室温 (25℃) 及 45℃ 超声处理后,测试结果均偏低;75℃ 超声 1h,测试结果与理论值相符;温度升高至 85℃,测试结果与理论值基本相符。低温条件下超声对消解效果影响不明显,可能只是分散作用;随着超声温度升高,超声与加热的双重作用使消解速率逐渐加快。温度太低不利于消解反应的进行,需要很长时间才能消解完全;温度太高,可能会影响离心管密封效果,导致结果偏低。因此,消解土壤和沉积物样品中的硅时选择 75℃。

2.1.4 超声时间对样品前处理的影响

为确定超声时间对样品前处理的影响,以 GBW07401a(GSS-1a) 为例,在相同的酸浓度、密封条件及反应温度下,对样品分别进行不同超声时间处理,测试结果列于表 4,并计算相对误差。75℃ 下超声 0.5h,样品大部分已消解完全,超声 1h 样品已消解完全。随着超声时间延长,消解结果逐渐完全并保持稳定,测试结果与理论值越来越接近,相对误差也越来越小。为节省时间,选择样品溶液超声 1h。

2.1.5 超声功率对样品前处理的影响

为确定超声功率对样品前处理的影响,以 GBW07401a(GSS-1a) 为例,在相同的酸浓度、密封条件、超声温度及超声时间内,对样品进行不同功率超声处理,测试结果列于表 5,并计算测试结果的相对误差。随着超声功率增加,硅含量测试值逐渐增大,并与理论值越来越接近,测试值的相对误差也越来越小。当超声功率增大到一定值,测试结果与理论值相符。因此,消解样品时选择 300W 功率。

表 1 不同消解条件下样品测试结果的比较

Table 1 Comparison of results with different digestion conditions.

序号	实验条件	SiO ₂ 含量测定值 (%)			RSD (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值及不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
1	静置	39.86	39.90	40.26	0.6	40.01	56.60±0.46	-29.31
2	75℃ 加热	51.13	51.34	50.92	0.4	51.13	56.60±0.46	-9.67
3	75℃ 超声	57.29	56.41	55.71	1.4	56.47	56.60±0.46	-0.23

表 2 密闭条件对样品消解效果的影响

Table 2 Influence of different sealing conditions on sample digestion.

序号	密闭方式	SiO ₂ 含量测定值 (%)			RSD (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值和不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
1	敞口	49.14	49.14	48.84	0.3	49.04	56.60±0.46	-13.36
2	半密封	51.07	50.92	50.02	1.1	50.67	56.60±0.46	-10.48
3	密闭	57.29	56.41	55.71	1.4	56.47	56.60±0.46	-0.23

表 3 超声温度对样品消解效果的比较

Table 3 Comparison of results with different ultrasound temperature.

序号	超声温度 (℃)	SiO ₂ 含量测定值 (%)			RSD (%)	Si 含量平均值 (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值和 不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
1	25	40.48	40.82	40.82	0.5	19.03	40.71	56.60±0.46	-28.07
2	45	45.59	45.46	44.88	0.8	21.18	45.31	56.60±0.46	-19.95
3	75	57.29	56.41	55.71	1.4	26.40	56.47	56.60±0.46	-0.23
4	85	55.45	56.71	56.18	1.1	26.23	56.11	56.60±0.46	-0.87

表 4 超声时间对样品前处理效果的比较

Table 4 Comparison of results with different ultrasound time.

序号	超声时间 (h)	SiO ₂ 含量测定值 (%)			RSD (%)	Si 含量平均值 (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值和 不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
1	0.5	50.34	49.68	50.38	0.8	23.43	50.13	56.60±0.46	-11.43
2	1	57.29	56.41	55.71	1.4	26.40	56.47	56.60±0.46	-0.23
3	2	57.08	57.10	56.22	0.9	26.55	56.80	56.60±0.46	0.35
4	3	56.26	56.50	56.29	0.2	26.34	56.35	56.60±0.46	-0.44

2.1.6 双氧水对样品前处理效果的影响

超声条件确定后, 为确定双氧水对样品消解的影响, 以 GBW07401a(GSS-1a) 为例, 在其他条件相同的情况下, 进行了不同添加量的双氧水对样品消解对比实验, 测试结果见表 6, 并计算测试结果的相对误差。相同超声条件下, 不加双氧水时, 测试结果明显偏低; 加入 3mL 双氧水后, 测试结果有一定程度提高, 但还是低于理论值; 加入 6mL 双氧水和加入 9mL 双氧水后测试结果均与理论值相符, 因此选择加入 6mL 双氧水。

采用稀王水-氢氟酸-双氧水消解试样, 75℃ 密闭条件下超声, 可发生的反应有:

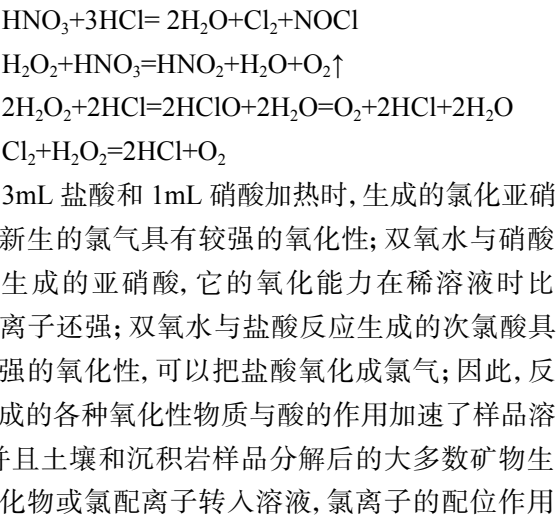


表 5 超声功率对样品前处理效果的测试结果比较

Table 5 Comparison of results with different ultrasound powder.

序号	超声条件	Si 含量测定值 (%)			RSD (%)	Si 含量测定平均值 (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值 及不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
1	75℃ 超声功率 120W	56.44	55.64	55.39	1.0	26.09	55.82	56.60±0.46	-1.38
2	75℃ 超声功率 240W	55.90	55.97	55.75	0.3	26.10	55.87	56.60±0.46	-1.29
3	75℃ 超声功率 300W	57.29	56.41	55.71	1.4	26.40	56.47	56.60±0.46	-0.23
4	75℃ 超声功率 360W	56.50	56.95	56.97	0.5	26.55	56.80	56.60±0.46	0.35

表 6 不同添加量的双氧水对样品进行消解测试结果比较

Table 6 Comparison of results with different amounts of hydrogen peroxide added.

序号	双氧水用量 (mL)	Si 含量测定值 (%)			RSD (%)	Si 含量测定平均值 (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值 及不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
1	0	42.89	42.25	42.44	0.8	19.88	42.53	56.60±0.46	-24.86
2	3	50.30	48.97	48.50	1.9	23.02	49.26	56.60±0.46	-12.97
3	6	57.29	56.41	55.71	1.4	26.40	56.47	56.60±0.46	-0.23
4	9	55.92	55.73	56.78	1.0	26.24	56.14	56.60±0.46	-0.81

进一步加速了样品溶解。稀酸处理样品,生成的氟化硅与水反应生成氟硅酸和硅酸。 $3\text{SiF}_4+4\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2\text{SiF}_6+\text{H}_4\text{SiO}_4$,促进大量硅元素进入水溶液,减少了 SiF_4 气体含量,抑制硅元素损失。采用稀王水-氢氟酸-双氧水消解试样,大大提高了反应效率,缩短反应时间,简化了前处理操作。表明土壤和沉积物中硅的测定可采用稀王水-氢氟酸-双氧水在全封闭条件下,75℃ 超声 1h,测试结果准确。

2.2 校准曲线和方法检出限

将配制好的标准溶液在仪器工作条件下进行测试,分析线 251.611nm,以 Si 元素浓度为横坐标、强度为纵坐标,采用线性计算截距的方式,绘制标准曲线。Si 元素线性回归方程为: $y=3573.41847x-430.08986$,相关系数为 0.999974,在 5~50mg/L 范围内线性良好。在最优工作条件下,按照实验方法,连续测定 11 次 2% 硝酸空白溶液,硅含量测试结果(mg/L)分别为: 0.145、0.147、0.146、0.145、0.146、0.145、0.146、0.145、0.144、0.144、0.144。以测试结果的 3 倍标准偏差乘以稀释倍数(按称重 0.1g,定容到 1000mL),计算方法检出限为 0.0395mg/g。

2.3 方法精密度和准确度验证

选取不同种类的国家标准物质 GBW07401a、GBW07405a、GBW07377、GBW07379 进行测试,每个标准物质平行分析 11 次。计算平均值与标准值之间的相对误差(%)来衡量方法准确度;计算 11

次平行测定的相对标准偏差(RSD)来衡量方法精密度。由表 7 可知,RSD 在 0.26%~0.54%,说明方法精密度良好。ICP-OES 测定值与标准值的相对误差在-0.28%~0.25%,说明方法准确度良好。

2.4 不同分析方法测试结果比对

为确定该方法的实用性,选取了不同硅含量的土壤实际样品,样品编号分别为 8、18、23、28、31,每个样品称取 5 个平行样品,用本文的超声法快速消解样品并测试,同时用 XRF 法进行测试(三次测定,给出平均值)。由表 8 测试结果可知,实际样品两种方法比对发现,结果有部分偏差,两种方法的相对误差在-12.6%~27.1%,说明这两种方法测定结果偏差较大。而采用本文方法测定不同硅含量土壤样品的 RSD 为 0.52%~0.77%,测试结果精密度良好,表明本文方法适用于实际样品测试。

对国家标准物质 GBW07401a、GBW07405a、GBW07377、GBW07379 也同时采用 XRF 法测定(三次测定,给出平均值)进行测试比对。由表 9 测试结果可知,本文方法与 XRF 测试结果有部分偏差,相对误差在-0.65%~4.80%。根据行业标准《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780—2015)可知,国家有证标准物质中元素含量在 5% 以上时,误差要求在 5% 以内,除了 GBW07405a 在认定值范围内,其余三个标准物质均在 XRF 测量误差范围以内。

表 7 方法精密度和准确度实验

Table 7 Precision and accuracy tests of the method.

标准物质编号	Si 含量测定值 (%)			RSD (%)	Si 含量测定平均值 (%)	以 SiO ₂ 计平均值 (%)	SiO ₂ 含量认定值及不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计相对误差 (%)
GBW07401a	56.91	56.80	56.84	0.40	26.52	56.74	56.60±0.46	0.25
	56.22	56.93	56.65					
	56.99	56.71	56.91					
	56.69	56.50						
GBW07405a	61.48	61.18	61.81	0.31	28.68	61.35	61.52±0.39	-0.28
	61.16	61.33	61.25					
	61.21	61.21	61.44					
	61.36	61.38						
GBW07377	63.50	63.17	63.75	0.26	29.65	63.43	63.48±0.43	-0.08
	63.52	63.47	63.43					
	63.35	63.28	63.56					
	63.24	63.50						
GBW07379	69.38	69.98	69.21	0.54	32.62	69.75	69.66±0.6	0.13
	70.15	69.79	70.08					
	69.87	70.17	69.76					
	69.12	69.70						

表 8 实际样品测试结果比对

Table 8 Comparison of analytical results of SiO₂ content in actual samples.

实际样品编号	本文方法 Si 含量测定值 (%)					RSD (%)	Si 含量测定平均值 (%)	XRF 法 Si 含量测定值 (%)	相对误差 (%)
样品 8	29.98	29.72	30.18	29.68	29.90	0.68	29.89	26.12	-12.60
样品 18	12.13	12.03	12.22	12.04	12.06	0.66	12.10	15.38	27.10
样品 23	14.91	15.11	14.95	14.93	15.17	0.77	15.01	17.07	13.70
样品 28	29.93	29.75	29.80	29.86	30.15	0.52	29.90	27.67	-7.46
样品 31	31.81	31.65	31.96	31.66	31.54	0.52	31.72	29.28	-7.69

表 9 标准物质测试结果比对

Table 9 Comparison of analytical results of SiO₂ content in national standard substances.

标准物质编号	本文方法 Si 含量测定平均值 (%)	RSD (%)	XRF 法 Si 含量测定值 (%)	以 SiO ₂ 计 XRF 法测定值 (%)	SiO ₂ 含量认定值及不确定度 (%)	以 SiO ₂ 计本文方法与 XRF 法相对误差 (%)
GBW07401a	26.52	0.40	27.69	59.24	56.60±0.46	4.66
GBW07405a	28.68	0.31	28.57	61.12	61.52±0.39	-0.65
GBW07377	29.65	0.26	31.10	66.53	63.48±0.43	4.80
GBW07379	32.62	0.54	33.17	70.96	69.66±0.6	1.87

3 结论

建立了超声快速消解 ICP-OES 法快速测定土壤和沉积物中硅元素含量的分析方法。通过优化样品前处理条件,对密闭条件、超声时间、超声温度及双氧水加入量进行筛选,选择合适的分析谱线,测定了土壤和沉积物国家标准物质 GBW07401a、GBW07405a、GBW07377、GBW07379

中的硅含量,并进行了精密度及准确度实验,其相对标准偏差 (RSD) 在 0.26% ~ 0.54%, 相对误差在 -0.28% ~ 0.25%。并通过实际样品测试,验证了本文方法的适用范围。

与 XRF 法测试结果对比,本文方法操作简便、成本低,适用于大批量样品中易挥发元素硅的测定,对于其他易挥发元素的测定需要进一步探索。

Determination of Silicon in Soil and Sediment by ICP-OES with Rapid Ultrasonic Digestion

KONG Shengnan, XU Shi*
(Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

HIGHLIGHTS

- (1) When determining silicon in soil and sediment, ultrasonic heating method is used to digest the sample, which is easy to operate and cost-effective.
- (2) Dissolve the sample with dilute *aqua regia*-hydrofluoric acid under sealed conditions to avoid loss of silicon fluoride, ensuring accurate results.
- (3) Adding hydrogen peroxide during sample digestion accelerates the reaction process, improves reaction efficiency, and is fast and efficient.

ABSTRACT: The literature provides references for the accurate determination of silicon content in soil and sediment by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). Sample decomposition methods often use acid dissolution or melting methods. Silicon reacts with hydrofluoric acid in concentrated acid solution to form volatile silicon tetrafluoride, which is lost due to heating. The melting method can process soil and sediment samples, but it introduces a large amount of salt, a significant matrix effect and high detection limit. This article describes a method for determining silicon content in soil and sediment using ultrasonic sealed acid dissolution and ICP-OES. After the sample was dissolved in dilute *aqua regia*, hydrofluoric acid, and hydrogen peroxide in an ultrasonic apparatus and diluted to a constant volume, the sample was measured using ICP-OES equipped with a hydrofluoric acid resistant injection system. During ICP-OES testing, 251.611nm was selected as the analytical spectral line for silicon. The correlation coefficient of the standard curve in the range of 5mg/L to 50mg/L was greater than 0.99997, and the detection limit of the method was 0.0395mg/g. This method was used to test different types of soil and sediment standard substances, with relative standard deviations (RSD) ranging from 0.26% to 0.54% and relative errors ranging from -0.28%~0.25%. The actual sample testing RSD range from 0.52% to 0.77%. Verified by national standard substances GBW07401a, GBW07405a, GBW07377, and GBW07379, the measured values of silicon element were consistent with the standard values. At the same time, X-ray fluorescence spectrometry was used to determine the silicon content in these four national standard substances, and the results were consistent.

KEY WORDS: silicon; soil; sediment; ultrasonic sealed digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

参考文献

- [1] 发展硅肥前景广阔[J]. 化工文摘, 2001(11): 53.
The development of silicon fertilizer has broad prospects[J]. Chemical Abstract, 2001(11): 53.
- [2] 田福平, 陈子萱, 张自和, 等. 硅对植物抗逆性作用的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2007(3): 10-14.
Tian F P, Chen Z X, Zhang Z H, et al. Study on the effect of silicon on plant stress resistance[J]. Chinese Soil and Fertilizer, 2007(3): 10-14.
- [3] 余浪, 杨晓燕, 肖皓天, 等. 一种测定土壤中全硅含量的方法[P]. 中国: CN 116068144 A, 2023.05. 05.
- [4] 梁琼英, 欧阳钢锋. 硅含量测定方法的新进展[J]. 广州化工, 2000, 28(1): 48-49.
Liang Q Y, Ouyang G F. New progress in silicon content determination methods[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2000, 28(1): 48-49.
- [5] 洪秀杰, 张俊, 杨秀红. 不同浸提方法对稻田土壤硅含量测试结果的影响[J]. 农业科技通讯, 2011(12): 31-33.
Hong X J, Zhang J, Yang X H. The influence of different extraction methods on the determination of silicon content in paddy soil[J]. Agricultural Science and Technology Communication, 2011(12): 31-33.
- [6] 王俊, 李义辉, 卢娇婷, 等. 一种土壤中有效硅的测定方法[P]. 中国: CN202111650964.7, 2022.4. 12.
- [7] 双龙, 白杰, 唐琪, 等. 超声浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤有效硅的含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2023, 59(11): 1297-1302.
Shuang L, Bai J, Tang Q, et al. Determination of available silicon in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(11): 1297-1302.
- [8] 董学林, 何海洋, 储臻, 等. 封闭酸溶-硅钼蓝比色分光光度法测定地质样品中的硅[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 575-582.
Dong X L, He H Y, Chu Q, et al. Determination of silica in geological sample by silicon-molybdenum blue spectrophotometry using high-pressure acid digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 575-582.
- [9] 金燕, 武中波, 李广柱, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法对土壤和沉积物中硅的测定[J]. 环境

- 化学, 2012, 31(4): 558–559.
- Jin Y, Wu Z B, Li G Z, et al. Determination of silicon in soil and sediments by alkali melting inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(4): 558–559.
- [10] 周鹏, 李冬梅, 李海涛, 等. 大亚湾西部海域沉积物中生物硅的含量及其分布特征[J]. *应用海洋学报*, 2019, 38(1): 109–117.
- Zhou B, Li D M, Li H T, et al. Biogenic silica contents and its distribution in the sediments of the west Daya Bay[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2019, 38(1): 109–117.
- [11] 诸晓锋, 徐克, 胡祖国. 一种土壤和沉积物中硅的测定方法[P]. 中国: CN 107505275 A, 2017.12. 22.
- [12] 杨晓燕. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定土壤矿质全量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1396–1401.
- Yang X Y. Determination of total mineral elements in soil by X-ray fluorescence spectroscopy with melting sample preparation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1396–1401.
- [13] 胡梦颖, 张鹏鹏, 刘彬, 等. 高压制样-激光诱导击穿光谱技术测定土壤中的硅铝铁钾[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(7): 2174–2180.
- Hu M Y, Zhang P P, Liu B, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, and potassium in soil using high-pressure sample preparation laser induced breakdown spectroscopy technology[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(7): 2174–2180.
- [14] 王龙山, 郝辉, 王光照, 等. 偏硼酸锂熔矿-超声提取-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩石水系沉积物土壤样品中硅铝铁等 10 种元素[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(4): 287–290.
- Wang L S, Hao H, Wang G Z, et al. Determination of 10 elements including silicon, iron and aluminum in rock, stream sediment and soil samples by ICP-AES with lithium metaborate fusion and ultrasonic extraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(4): 287–290.
- [15] 杨娜. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法快速测定盐渍土中二氧化硅[J]. *化学分析计量*, 2024, 33(1): 53–57.
- Yang N. Rapid determination of silicon dioxide in saline soil by microwave digestion inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2024, 33(1): 53–57.
- [16] 范学忠, 张春涛, 吴若昕, 等. 超声/消解-电感耦合等离子体质谱法测定烟丝, 卷烟纸及香精中钾钠钙镁元素含量[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(4): 573–576.
- Fan X Z, Zhang C T, Wu R X, et al. Determination of potassium, sodium, calcium and magnesium in cut tobacco, cigarette paper and essence by ultrasonic/digestion inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(4): 573–576.
- [17] 葛少林, 雷丽丹, 明佳佳. 对比超声-辅助逆王水提取法和王水-微波消解法对 PM_{2.5} 中 24 种金属元素的提取效果[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(7): 769–774.
- Ge S L, Lei L D, Ming J J. Comparing extraction effects of aqua regia-microwave digestion method and ultrasonic-assisted-inverse aqua regia extraction method for 24 kinds of metallic elements in PM_{2.5}[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2022, 32(7): 769–774.
- [18] 张晨芳, 刘献锋, 楼锦花, 等. 超声水浴提取-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的 7 种元素[J]. *分析科学学报*, 2022, 38(1): 43–48.
- Zhang C F, Liu X F, Lou J H, et al. Quantification of 7 elements in soil by inductively coupled plasma-mass spectrometry after ultrasonic-assisted extraction[J]. *Journal of Analytical Science*, 2022, 38(1): 43–48.