

振荡浸提电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中速效钾及交换性钙、镁

谢玉俊, 李燕猛, 魏建强

(玉溪市质量技术综合检测中心, 云南 玉溪 653100)

摘要: 采用振荡浸提法对土壤样品进行前处理, 电感耦合等离子体发射光谱法对样品试液中速效钾及交换性钙、镁含量进行测定。该方法简单、快捷, 测定结果准确可靠, 重复性、稳定性好, 明显提升了分析检验工作效率。

关键词: 振荡; 电感耦合等离子体发射光谱法; 土壤; 速效钾; 交换性钙、镁

钾、钙、镁均是植物生长的必需元素^[1]。速效钾是指土壤中易被作物吸收利用的钾, 速效钾含量是表征土壤钾素供应状况的重要指标之一。交换性钙、镁是指被土壤胶体所吸附, 并能被一般交换剂所交换出来的植物可以利用的钙、镁, 其含量是表征土壤供钙、镁状况的主要指标。因此速效钾及交换性钙、镁的测定在农业生产中尤为重要。目前速效钾测定依据 NY/T889-2004《土壤速效钾和缓效钾含量的测定》^[2], 前处理采用乙酸铵-振荡浸提法, 火焰光度法测定。而交换性钙、镁测定依据 NY/T 1121.13-2006《土壤检测 第13部分: 土壤交换性钙和镁的测定》^[3], 前处理通常采用乙酸铵-离心机浸提, 原子吸收法测定, 该离心浸提法需要浸提4次, 过程较为繁复, 且受离心机位数限制(通常2~8位), 对大批量样品处理效率低下, 且定容所需试剂量大(250 mL), 成本较高。本项试验振荡浸提法前处理样品, 电感耦合等离子体发射光谱法^[4]同时测定土壤中速效钾及交换性钙、镁, 浸提过程简单, 定容试剂量小(50 mL), 可以大批量同时浸提, 并且3种元素同时上机测定, 最大程度缩短操作时间, 本实验10批次样品从称取样品至完成速效钾及交换性钙、镁测定仅耗时2h左右, 而依据国际检测方法对本次实验项目进行分别测定, 10批次样品自样品前处理至上机测定需耗时5h左右, 本法简化流程, 节约试剂及时间成本, 特别适合大批量土壤样品的检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

①乙酸铵(分析纯), ②冰乙酸(分析纯), ③氨水(分析纯), ④pH试纸(pH 1-14), ⑤1 000 μg/mL钾、钙、镁混标贮备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心), ⑥分析用水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

乙酸铵溶液(1.0 mol/L): 准确称取 77.08 g 乙酸铵溶于近 1 L 纯水中, 用稀乙酸或氨水(1+1)调节 pH 至 7.0, 用纯水定容至 1 L。

钾、钙、镁混标使用液(100 μg/mL): 准确吸取 10 mL 1 000 μg/mL 钾、钙、镁混标贮备液至 100 mL 容量瓶用乙酸铵溶液容至刻度。

1.2 仪器和设备

①电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000DV, 美国), ②电子分析天平(EP 225SM-DR, 瑞士), ③恒温室, ④气浴恒温摇床(CW-D, 江苏)。

1.3 仪器工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪开机预热 1 h 左右, 编辑测定方法, 各元素测定波长: K: 766.490 nm、Ca: 317.933 nm、Mg: 285.213 nm, 射频功率: 1 300 W, 雾化器: 石英旋流雾室, 观测方式: 轴向。

气浴恒温摇床开机预热, 将温度恒定至 25℃, 转速调至 170 r/min。

1.4 实验材料

试验用土壤样品为地球物理地球化学勘查研究所(IGGE)出品 GBW07412(ASA-1)《土壤有效态

收稿日期: 2019-05-24; 录用日期: 2019-07-21

作者简介: 谢玉俊(1983-), 男, 云南玉溪人, 质量工程师, 大学本科, 研究方向为无机光谱分析应用技术。E-mail: wand@163.com。

成分分析标准物质》。由有证标准样品 GBW07412 (ASA-1) 证书中获得如下信息:

速效钾标准值 $\mu=178$ mg/kg, 不确定度 $U=28$;

交换性钙标准值 $\mu=14.1$ cmol (1/2Ca²⁺) /kg,

不确定度 $U=1.5$;

交换性镁标准值 $\mu=3.54$ cmol (1/2Mg²⁺) /kg,

不确定度 $U=0.24$ 。

1.5 实验方法

乙酸铵浸提速效钾及交换性钙、镁的原理^[5-6]:

土壤 -M+NH₄OAc → 土壤 -NH₄+MOAc

1.5.1 试样处理

精确称取土壤标准样各 10 份, 每份 2.5 g, 精确至 0.001 g, 置于 150 mL 具塞三角瓶中。沿三角瓶壁加入 25 mL 乙酸铵溶液 (1.0 mol/L), 置于气浴恒温摇床 (25 ± 1) °C, 170 r/min 振荡 30 min, 取出立即过滤于 50 mL 容量瓶, 分两次取 5 mL 左右 1 mol/L 乙酸铵溶液润洗三角瓶, 一并倒入滤纸过滤。最后用乙酸铵溶液 (1.0 mol/L) 定容, 取本试液 2 ~ 10 mL 容量瓶用乙酸铵溶液 (1.0 mol/L) 定容, 待测。以乙酸铵溶液为样品空白溶液。

1.5.2 工作曲线

分别吸取钾、钙、镁混标使用液 (100 μg/mL) 0.00、0.05、0.10、0.20、0.40、0.80、1.60、3.20 mL 置于 10 mL 容量瓶, 用 1 mol/L 乙酸铵溶液定容, 即为 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、16.00、32.00 μg/mL 钾、钙、镁混标工作溶液系列。

1.5.3 测定

根据待测试液中各元素含量浓度大致范围, 导入标准工作溶液, 用电感耦合等离子体发射光谱仪测定工作曲线的谱线强度。以待测元素浓度为横坐标, 谱线强度为纵坐标, 绘制工作曲线。工作曲线测定完毕后, 先测定样品空白溶液, 再测定样品溶液, 通过工作曲线计算空白溶液及样品溶液中待测元素的浓度。

开始测定工作前先开机预热 1 h 左右, 同时用氩气吹扫光路、光室及炬管以驱除关机状态下进入的室内空气等气体分子, 以提高紫外信号的灵敏度和稳定性。

本实验工作曲线相关线性如下:

K 斜率 = 32 390 $r^2=0.9999$

Ca 斜率 = 125 000 $r^2=0.9999$

Mg 斜率 = 194 000 $r^2=0.9999$

1.6 计算

试样中速效钾、交换性钙、交换性镁的含量按式 (1) 进行计算:

$$\text{速效钾, } W = \frac{C_1 \times V \times D}{M}$$

$$\text{交换性钙, (1/2Ca}^{2+}\text{), cmol/kg} = \frac{C_2 \times V \times D \times 100}{M \times 20.04 \times 1\,000}$$

$$\text{交换性镁, (1/2Mg}^{2+}\text{), cmol/kg} = \frac{C_3 \times V \times D \times 100}{M \times 12.15 \times 1\,000}$$

(1)

式中, C_1 为从工作曲线上查得测定试液中钾元素的浓度, μg/mL;

C_2 为从工作曲线上查得测定试液中钙元素的浓度, μg/mL;

C_3 为从工作曲线上查得测定试液中镁元素的浓度, μg/mL;

M 为试样质量, g;

V 为测定体积, mL;

D 为分取倍数;

W 为速效钾含量, 以钾 (K) 质量分数计, mg/kg;

1 000 为将 mL 换成 L 的系数;

20.04 和 12.15 为钙 (1/2Ca²⁺) 和镁 (1/2Mg²⁺) 的毫摩尔质量, g/mol。

2 结果与分析

2.1 分析谱线的选择

PE Optima8000DV 为全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪, 每个待元素均有几条分析谱线, 本实验选择 K: 766.490 nm、Ca: 317.933 nm、Mg: 285.213 nm 谱线进行测定。

2.2 实验干扰因素

乙酸铵溶液浸提土壤样品溶液中, 主要基体为 Fe、Mn、Cu、Zn、Na、Al、Mo、Pb、Cr、B 等元素^[7-8], 在 K: 766.490 nm、Ca: 317.933 nm、Mg: 285.213 nm 波长选择条件下, 主要基体元素特征谱线均无与本实验 3 种元素所选择波长相近似的波长, 故本实验主要基体对钾、钙、镁含量的测定结果几乎没有影响。

2.3 方法的检出限

对样品的空白溶液进行 11 次重复测定, 以 3 倍标准偏差计算出本法电感耦合等离子体发射光谱

仪对钾元素、钙元素、镁元素的设备检出限分别为 0.029、0.038、0.034 $\mu\text{g/mL}$ ，结合本实验取样量及定容、分液体积，计算出本法速效钾元素、交换性钙、交换性镁的方法检出限为 2.9 mg/kg 、0.019 $\text{cmol (1/2Ca}^{2+})/\text{kg}$ 、0.028 $\text{cmol (1/2Mg}^{2+})/\text{kg}$ 。

2.4 方法的准确度

通过测定已知含量国家土壤标准物质 GBW07412 (ASA-1) 进行方法准确度评定，速效钾、交换性钙及交换性镁含量结果均在标准值范围内，测定结果详见表 1。

表 1 标准物质验证结果

样品名称	测定元素	测定值	平均值	标准值范围
土壤 GBW07412 (ASA-1)	速效钾	173.2, 174.5, 180.1, 179.6, 181.0,	178.3	178 \pm 28
	(mg/kg)	178.2, 176.8, 180.5, 182.1, 176.8		
	交换性钙	14.01, 14.06, 14.20, 14.09, 14.24,	14.13	14.1 \pm 1.5
	[$\text{cmol (1/2Ca}^{2+})/\text{kg}$]	14.17, 14.07, 14.18, 14.19, 14.09		
	交换性镁	3.38, 3.44, 3.51, 3.59, 3.40, 3.51,	3.50	3.54 \pm 0.24
[$\text{cmol (1/2Mg}^{2+})/\text{kg}$]	3.57, 3.49, 3.60, 3.37			

2.5 方法的重复性

通过测定国家土壤标准物质 GBW07412 (ASA-1) 10 个平行样品，速效钾、交换性钙及交换性镁

含量相对标准偏差均在 3% 以内，方法重复性良好^[9]，测定结果见表 2。

表 2 样品测定重复性结果

样品名称	测定元素	测定值	平均值	RSD (%)
土壤 GBW07412 (ASA-1)	速效钾	173.2, 174.5, 180.1, 179.6, 181.0,	178.3	1.63
	(mg/kg)	178.2, 176.8, 180.5, 182.1, 176.8		
	交换性钙	14.01, 14.06, 14.20, 14.09, 14.24,	14.13	0.53
	[$\text{cmol (1/2Ca}^{2+})/\text{kg}$]	14.17, 14.07, 14.18, 14.19, 14.09		
	交换性镁	3.38, 3.44, 3.51, 3.59, 3.40, 3.51,	3.50	2.45
[$\text{cmol (1/2Mg}^{2+})/\text{kg}$]	3.57, 3.49, 3.60, 3.37			

2.6 方法稳定性

通过测定国家土壤标准物质 GBW07412 (ASA-1) 10 个平行样品，计算速效钾、交换性钙及交换性镁实验 G 值均在范围内^[10]，速效

钾 $G_{\text{max}}=1.752 < G_{0.01}=2.378$ 、交换性钙 $G_{\text{max}}=1.600 < G_{0.01}=2.378$ 、交换性镁 $G_{\text{max}}=1.512 < G_{0.01}=2.378$ ，可见，该法测定速效钾、交换性钙及交换性镁稳定性良好，测定结果见表 3。

表 3 样品测定稳定性结果

样品名称	测定元素	测定值	平均值	检验 G 值
土壤 GBW07412 (ASA-1)	速效钾	173.2, 174.5, 180.1, 179.6, 181.0,	178.3	1.752
	(mg/kg)	178.2, 176.8, 180.5, 182.1, 176.8		
	交换性钙	14.01, 14.06, 14.20, 14.09, 14.24,	14.13	1.600
	[$\text{cmol (1/2Ca}^{2+})/\text{kg}$]	14.17, 14.07, 14.18, 14.19, 14.09		
	交换性镁	3.38, 3.44, 3.51, 3.59, 3.40, 3.51,	3.50	1.512
[$\text{cmol (1/2Mg}^{2+})/\text{kg}$]	3.57, 3.49, 3.60, 3.37			

3 结论

由表 1 ~ 3 可以看出，振荡浸提电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤标品 GBW07412 (ASA-1) 中速效钾、交换性钙及交换性镁含量结果均在标准值允许误差范围内，测定结果准确可靠，重复性及

稳定性良好，方法检出限低，能同时测定土壤中速效钾、交换性钙及交换性镁含量，可完全满足土壤中速效钾、交换性钙及交换性镁含量的测定要求。速效钾及交换性钙、镁都是土壤样品分析中的常规指标，如实验室配备电感耦合等离子体发射光谱，在遇到较大批量样品时，按照本实验中的振荡浸提

法对土壤样品同时进行分析,大幅节约了试剂成本,分析过程高效、准确。

参考文献:

- [1] 西北农学院, 华南农学院. 农业化学研究法 [M]. 北京: 农业出版社, 1979. 3.
- [2] NY/T 889-2004, 土壤速效钾和缓效钾含量的测定 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004. 5.
- [3] NY/T 1121.13-2006, 土壤检测 第13部分: 土壤交换性钙和镁的测定 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2006. 9.
- [4] 杜一平. 现代仪器分析方法 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008. 10.
- [5] 中国土壤学会. 土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 4.
- [6] 何平安. 土壤分析技术规范 [M]. 北京: 农业出版社, 1993. 2.
- [7] 南京大学. 土壤农化分析 (第二版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 1992. 6.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析 (第三版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 1979. 3.
- [9] 施昌彦. 国家质量技术监督局计量司组. 测量不确定度评定与表示指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2000. 4.
- [10] 马林聪. 中国标准化协会全国标准样品技术委员会. 标准样品实用手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2003. 6.

Simultaneous determination of soil available potassium and exchangeable calcium and magnesium by inductively coupled plasma emission spectrometry with oscillating extraction

XIE Yu-jun, LI Yan-meng, WEI Jian-qiang (Yuxi Quality and Technology Comprehensive Testing Centre, Yunan Yuxi 653100)

Abstract: The soil samples are pre-treated by the oscillating extraction method, and the contents of available potassium and exchangeable calcium and magnesium are determined by the inductively coupled plasma emission spectrometry method. The method is simple and fast, the determination is accurate and reliable with good repeatability and stability, which can improve the work efficiency of analysis.

Key words: oscillation; inductively coupled plasma emission spectrometry; soil; available potassium; exchangeable calcium and magnesium