

doi: 10.11838/sfsc.20170325

# 离子色谱法测定福建南平地区植烟土壤中的全钾和有效钾含量

胡 阳<sup>1</sup>, 张书泰<sup>1</sup>, 杨秋明<sup>1</sup>, 李文卿<sup>2</sup>, 陈献勇<sup>3</sup>, 李利君<sup>1\*</sup>

(1. 集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 福建省烟草农业科学研究所, 福建 福州 350003; 3. 福建省烟草公司, 福建 福州 350003)

**摘 要:** 建立测定植烟土壤中全钾和有效钾含量的离子色谱法。采用 Dionex RFIC CS12A 阳离子交换色谱柱 (4.0 mm × 250 mm) 配 Dionex CG12A 保护柱 (4 mm × 50 mm), 以 20 mmol/L 甲基磺酸为流动相, 流速 1.0 mL/min, 检测器为电导检测器, 柱温 25 °C, 进样量 25 μL。结果表明: 钾离子在 1.5 ~ 15 mg/L 内与峰面积的线性关系良好, 线性方程为:  $y = 5.634x - 0.2528$ ,  $r = 0.9993$ ; 最低检出限为 0.31 mg/kg; 定量限为 1.01 mg/kg。样品中全钾和有效钾在不同浓度水平范围内的平均回收率测定结果为 98.31% ~ 101.3%, RSD ( $n = 6$ ) 为 0.5% ~ 3.9%, 表明该方法具有良好的准确性和精密度, 操作简便、快速, 可以满足实际分析的需要。样品分析的结果表明, 邵武地区的砂土含钾量 (包括全钾和有效钾) 最高, 而浦城地区的壤土含钾量最高, 为该地区烟草培植施用钾肥提供了参考。

**关键词:** 离子色谱; 全钾; 有效钾; 植烟土壤**中图分类号:** S151.9<sup>+</sup>5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1673-6257 (2017) 03-0152-05

土壤中全钾和有效钾的测定可反映出土壤含钾量和实际供钾状况<sup>[1]</sup>。目前, 钾的测定方法已经由早期的化学方法如四硼酸钠重量法<sup>[2]</sup>、四硼酸钠比浊法<sup>[3-4]</sup>、四苯硼钠容量法<sup>[5]</sup>等, 发展到各种仪器的快速测定<sup>[6]</sup>, 如火焰光度法 (FP)<sup>[7]</sup>, 原子吸收光谱法 (AAS)<sup>[8]</sup>, 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)<sup>[9]</sup>等。离子色谱法是无机和有机离子分析中的重要手段, 在环境、医药、食品领域都有广泛的应用<sup>[10-12]</sup>, 具有操作简便、灵敏快速、精密度高、抗干扰能力强、分析结果准确可靠等优点<sup>[13]</sup>, 且在需要时可同时测定多组分。近年来, 用离子色谱法测定食品、饮用水及药品中的钾均有报道<sup>[14-15]</sup>, 然而关于用离子色谱法检测植烟土壤中钾含量的报道尚少。此外, 福建省南平地区是国家储备烟叶和出口烟叶的重要基地, 其土壤质量是影响烟叶品质的重要因素, 其中含钾量是评价土壤质量的重要指标<sup>[16]</sup>。本文以南平地区的植烟土壤

为检测材料, 采用阳离子交换色谱与抑制电导检测技术测定植烟土壤中全钾和有效钾, 建立了一种新颖的土壤中钾元素快速有效测定方法, 并对当地植烟土壤的含钾量作初步评价。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器、试剂与材料

ICS2100 型离子谱仪, 配有抑制电导检测器; Dionex RFIC CS12A 阳离子交换色谱柱 (4.0 mm × 250 mm) 配 Dionex CG12A 保护柱 (4 mm × 50 mm); SW-CJ-2FD 微波消解仪; SPS401F 电子天平; Mili-Q 纯水系统; KQ5200DE 型超声波清洗器。

钾标准溶液 (浓度为 30 mg/L); 甲基磺酸 (优级纯); 浓硝酸、浓硫酸 (分析纯); 土壤样品为福建南平地区邵武、浦城的粘土、壤土、砂壤土和砂土。

### 1.2 标准溶液的配制

准确吸取适量的钾标准溶液, 用超纯水定容至 10 mL, 配制浓度为 1.50、3.00、6.00、9.00、12.00、15.00 mg/L 的标准工作液, 4 °C 保存。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 土壤全钾待测液的制备

分别称取各土样 0.25 g (精确至 0.000 1 g),

收稿日期: 2016-04-28; 最后修订日期: 2016-07-10

基金项目: 福建省烟草公司科技项目 (2012049)。

作者简介: 胡阳 (1981-), 女, 四川合江县人, 实验师, 硕士, 主要研究方向为食品加工与分析。E-mail: yvette@jmu.edu.cn。

通讯作者: 李利君, E-mail: ljli@jmu.edu.cn。

过 0.25 mm 筛, 置于消解罐中, 加入 4 mL 王水, 放置 12 h, 进行微波消解: 压力 5、10、15、20 MPa, 时间为 5、5、5、5 min。消解后的样品用氨水调节 pH 值 >2, 然后用超纯水定容至 50 mL, 普通滤纸初滤后再经 0.45 μm 水膜过滤, 做 3 个平行, 待测。

### 1.3.2 土壤有效钾待测液的制备

准确称取 0.8 g (精确至 0.000 1 g) 土样于 10 mL 离心管中, 加 8 mL 提取剂 (0.05 mol/L HCl + 0.012 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 摇床振荡 30 min, 离心分离 (4 000 r/min, 8 min), 取上清液过滤, 氨水调节 pH 值 >2, 再取 1 mL 滤液定容至 10 mL, 0.45 μm 水相滤膜过滤, 做 3 个平行, 待测。

### 1.4 色谱条件

分离柱: Dionex RFIC CS12A 阳离子交换色谱柱 (4.0 mm × 250 mm), 配 Dionex CG12A 保护柱 (4 mm × 50 mm); 流动相: 20 mmol/L 甲基磺酸; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 25 °C; 检测方式: 电导抑制检测; 电导池温度: 30 °C; 抑制器: Dionex CSRS\_ 4 mm; 电流: 58 mA; 进样体积: 25 μL。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱条件的优化

由于样品中包含一些常见阳离子如 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等以及在样品处理过程中加入的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 在选择分离条件时必须考虑这些离子的干扰问题。本文选用 RFIC CS12A 型阳离子交换色谱柱, 柱效佳, 配合甲基磺酸溶液作淋洗液, 可有效分离各种阳离子。当淋洗液浓度为 20 mmol/L 时, 其基线平稳, 钾离子出峰时间为 10 min 以内, 测定钾离子与其它干扰离子的分离度 R 均大于 1.5。最终优化得到 1.4 色谱条件, 图 1 为优化条件下钾离子的标准图谱, 图 2 和图 3 为样品中有效钾和全钾的色谱图, 由图看出钾离子与样品中其它离子分离效果良好。

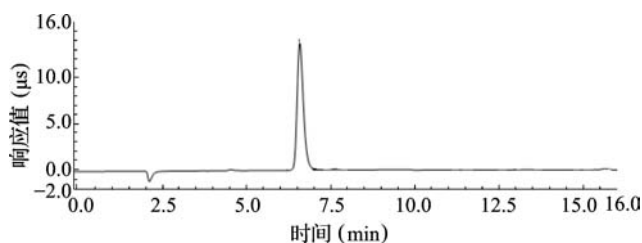


图 1 钾离子标准色谱图

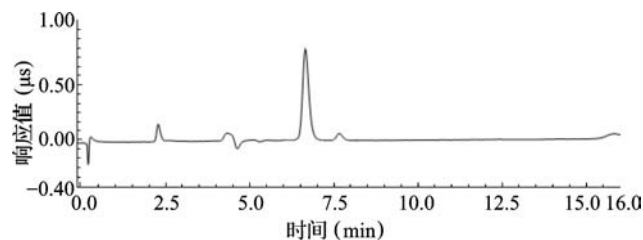


图 2 植烟土壤样品中有效钾离子色谱图

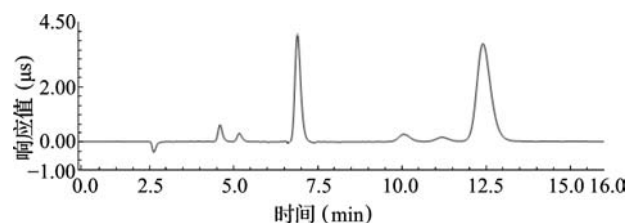


图 3 植烟土壤样品中全钾离子色谱图

### 2.2 样品前处理的优化

选用其中一份植烟土壤样品为研究对象, 分别进行有效钾提取和全钾提取的优化。有效钾提取剂的选择应避免引入其它阳离子对样品造成干扰, 排除盐溶液外, 经预实验发现, 传统的硝酸法操作步骤繁琐, 试剂消耗量大, 成本过高且平行稳定性差, 因此选用双酸 (0.05 mol/L HCl + 0.012 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 处理法提取植烟土壤中的有效钾<sup>[17]</sup>, 考察了料液比 (1:5、1:10、1:15)、提取时间 (15、30、45 min) 对钾离子含量变化的影响。结果表明, 当样品量: 提取液 (0.05 mol/L HCl + 0.012 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 为 1:10, 振荡法提取时间为 30 min 时, 样品中的有效钾离子即可充分提取。对于全钾的提取, 则根据微波仪器公司设定的标准程序, 采用王水微波消解法进行提取。

### 2.3 检测方法的线性范围、相关系数、检出限和定量限

钾离子在 1.5 ~ 15 mg/L 内与峰面积的线性关系良好, 线性方程为:  $y = 5.634x - 0.2528$ ,  $r = 0.9993$ ; 测定得到基线噪音响应值  $N = 0.0022$ , 分别以  $S/N = 3$  和  $S/N = 10$  方法计算检出限与定量限, 最低检出限为 0.31 mg/kg, 定量限为 1.01 mg/kg。

### 2.4 回收率和精密度

取一份已提取全钾和有效钾的植烟土壤样品作对照底物, 进行 3 个梯度加样回收率测定, 计算其全钾和有效钾的回收率及相对标准偏差 (RSD), 结果见表 1。从表 1 可以看出该方法具有良好的准确度和精密度。

表1 方法回收率和精密度结果

	本底值 (g/kg)	添加量 (g/kg)	K (g/kg)						平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
全钾	6.19	3.00	9.48	9.09	8.97	9.16	9.57	9.10	101.3	2.6
		6.00	12.02	11.97	12.23	12.05	12.15	12.11	98.31	0.8
		12.00	18.06	18.11	18.25	18.11	18.03	18.22	99.50	0.5
有效钾	3.91	2.00	5.92	5.87	5.97	5.83	6.02	5.81	99.67	1.4
		4.00	8.15	7.96	8.29	7.43	7.73	8.01	100.5	3.9
		8.00	12.21	11.69	11.95	11.67	11.79	12.06	99.81	1.8

## 2.5 样品的测定

按上述方法分析了福建省南平市邵武、浦城地区的粘土、壤土、砂壤土和砂土中全钾和有效钾的含量,结果见表2。由表2可见,邵武地区:总钾含量为砂土>壤土>粘土>砂壤土,有效钾

含量为砂土>粘土>砂壤土>壤土。浦城地区:总钾含量为壤土>砂土>粘土,有效钾含量为壤土>砂土>粘土。全钾含量说明植烟土壤中钾的库存量,有效钾的含量是作为施用钾肥的重要参考。

表2 不同类型植烟土壤全钾和有效钾的含量

	土壤类型	K (g/kg)			平均值 (g/kg)	RSD (%)
		1	2	3		
全钾	邵武粘土	6.17	6.12	6.29	6.19	1.4
	邵武壤土	6.60	6.85	7.17	6.87	4.2
	邵武砂土	7.20	7.19	7.49	7.29	2.3
	邵武砂壤土	6.17	6.08	6.15	6.13	0.8
	浦城粘土	4.82	4.79	4.86	4.82	0.8
	浦城壤土	6.51	7.03	6.86	6.80	3.9
	浦城砂土	6.32	6.21	6.24	6.26	0.9
有效钾	邵武粘土	3.89	3.94	3.91	3.91	0.7
	邵武壤土	1.64	1.69	1.83	1.72	5.8
	邵武砂土	4.25	4.31	4.23	4.26	0.9
	邵武砂壤土	3.36	3.32	3.45	3.38	2.1
	浦城粘土	2.28	2.19	2.31	2.26	2.6
	浦城壤土	3.61	3.54	3.59	3.58	1.0
	浦城砂土	2.47	2.28	2.38	2.38	4.0

## 3 讨论

以全钾的测定为例,离子色谱(ICS)法与GB 9836-88<sup>[18]</sup>采用的原子吸收(AAS)法和火焰光度(FP)法对比结果如表3所示。由表可知,ICS法样品前处理更为简便,抗干扰能力强,3种测定

法的检出限与稳定性相差不大,FP与ICS较大浓度的线性范围更适合土壤钾含量的测定,虽然ICS的检测时间较长,但可用于多种无机和有机离子的测定,并且可以根据需要同时测定多组分,功能更强,安全性高。综上,ICS法可以作为一种测定土壤中钾含量的新方法。

表3 ICS法与AAS法和FP法的比较

	AAS	FP	ICS
样品前处理	为消除其它离子干扰,待测液需加入释缓剂	同AAS	直接消解定容,不需加其它释缓剂和掩蔽剂
检出限	0.4 mg/kg	1.0 mg/kg	0.3 mg/kg
线性范围	0~3 mg/L,只适合低浓度钾含量的测定	0~60 mg/L	1.5~15 mg/L,检测浓度适中
精密度	2.19%	2.15%	0.48%~4.66%
检测成本	仪器购买成本约30万元,燃烧气价格较高	仪器购买成本约5~10万元,燃烧气价格较高	仪器购买成本约43万元,色谱柱约2000元(可反复使用,多用途),流动相成本较低
每个样品检测时间	15~30 s	15~30 s	15 min
安全性	使用乙炔作燃烧气,有安全隐患	同AAS	流动相只需要甲基磺酸水溶液,无危害
其它	只能测单一元素,不可定性	同AAS	根据需要可测定多组分,可同时定性定量

注: AAS法和FP法测定的数据均来自于参考文献 [19]。

#### 4 小结

本文建立了离子色谱测定植烟土壤中全钾和有效钾的方法。结果表明:钾离子在 1.5 ~ 15 mg/L 内与峰面积的线性关系良好,线性方程为:  $y = 5.634x - 0.2528$ ,  $r = 0.9993$ ; 最低检出限为 0.31 mg/kg; 定量限为 1.01 mg/kg。样品中全钾和有效钾的回收率测定结果为 98.31% ~ 101.3%, RSD ( $n = 6$ ) 为 0.5% ~ 3.9%, 表明该方法具有良好的准确性和精密度,可满足实际分析的需要。该方法与 GB 9836-88 采用的 FP 法、AAS 法相比,通过色谱条件的优化能有效排除样品中其它阳离子的干扰,可实现定性定量,操作更加简便安全、结果稳定可靠,可作为土壤中钾含量测定的一种新方法。

福建省南平市邵武地区和浦城地区的各类型植烟土壤样品分析结果表明,邵武地区的砂土含钾量(包括全钾和有效钾)最高,而浦城地区的壤土含钾量为最高,可为该地区烟草培植施用钾肥提供参考。

#### 参考文献:

[1] George R. Total potassium to exchangeable potassium ratios as a guide to sustainable soil potassium supply [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2013, 44 (1-4): 113-119.

[2] 高云龙, 司学兵, 刘焯, 等. 四苯硼钠重量法测定氯化钾中钾含量结果不确定度的评定探讨 [J]. *化学分析计量*,

2003, 12 (2): 10-12.

[3] 林洪, 黄庆斌, 杨艳. 用光度比浊法测定环境水样中的钾含量 [J]. *光谱实验室*, 2004, 21 (3): 514-515.

[4] 张道兰, 左继林. 火焰光度计法与四苯硼钠比浊法测 K 的对比分析 [J]. *江西林业科技*, 2000, (5): 26-28.

[5] 宴华中. 四苯硼钠滴定法快速测定钾 [J]. *理化检验-化学分册*, 2001, 37 (1): 39-42.

[6] Mahajan G R, Sahoo R N, Pandey R N, et al. Using hyperspectral remote sensing techniques to monitor nitrogen, phosphorus, sulphur and potassium in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Precision Agriculture*, 2014, 15 (5): 499-522.

[7] Jonca Z, Lewandowski W. Verification of measurement capabilities of flame atomic spectrometry for the determination of sodium, potassium, magnesium, and calcium in natural fresh water Part I. Comparison of recommended methods [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004, 13 (3): 275-280.

[8] Rachida C, Laurent N, Christelle V, et al. Determination of calcium, magnesium, sodium, and potassium in foodstuffs by using a microsampling flame atomic absorption spectrometric method after closed-vessel microwave digestion; Method validation [J]. *Journal of AOAC International*, 2010, 93 (6): 1888-1896.

[9] Choje G A, Terry L A. Use of canonical variate analysis to differentiate onion cultivars by mineral content as measured by ICP-AES [J]. *Food Chemistry*, 2009, 115 (3): 1108-1113.

[10] Koen V. Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography: I. Matrix elimination by ion-exclusion chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1085 (1): 60-65.

[11] Verma P, Karanam L R. Determination of alkali and alkaline

- earth elements along with nitrogen in uranium based nuclear fuel materials by ion chromatography (IC) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 601 (1): 125 - 129.
- [12] 王永梅, 张昌壮, 郑直, 等. 离子色谱法测定烟用纸张中甲醛和乙二醛 [J]. *分析科学学报*, 2014, 30 (6): 915 - 918.
- [13] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 4 - 6.
- [14] Muntean E. Simultaneous carbohydrate chromatography and un-suppressed Ion chromatography in detecting fruit juices adulteration [J]. *Chromatographia*, 2010, 71 (1): 69 - 74.
- [15] 房宁, 巩俐彤, 李倩. 离子色谱法测定奶粉中蛋白质氮、钠、钾、钙及镁 [J]. *理化检验 - 化学分册*, 2010, 46 (9): 1028 - 1030.
- [16] 梁红. 重庆植烟土壤肥力特征及评价 [D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [17] 胡学玉. 环境土壤学实验与研究方法 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2011.
- [18] GB 9836 - 1988, 土壤全钾测定法 [S].
- [19] 王敬, 王火焰, 周健民, 等. 不同仪器测钾性能及优缺点比较研究 [J]. *土壤学报*, 2013, 50 (2): 340 - 348.

#### Determination of total potassium and available potassium in tobacco soil from Nanping by ion chromatography

HU Yang<sup>1</sup>, ZHANG Shu-tai<sup>1</sup>, YANG Qiu-ming<sup>1</sup>, LI Wen-qing<sup>2</sup>, CHEN Xian-yong<sup>3</sup>, LI Li-jun<sup>1\*</sup> (1. College of Food and Bioengineering, Jimei University, Xiamen Fujian 361021; 2. Fujian Academy of Tobacco Agricultural Sciences, Fuzhou Fujian 350003; 3. Fujian Province Tobacco Company, Fuzhou Fujian 350003)

**Abstract:** A method for the determination of total and available potassium in tobacco soil was developed by ion chromatography. Dionex RFIC CS12A separation column and CG12A protective column were used for separation and the mobile phase was 20 mmol/L methanesulfonic acid solution, the flow rate was 1.0 mL/min with suppressed conductivity detector, and the column temperature was 25 °C and the inject volume was 25 μL. The results showed that the calibration curve was linear in the range of 1.5 ~ 15 mg/L with a correlation coefficient ( $r$ ) of 0.999 3, and the linear equation was  $y = 5.634x - 0.2528$ . The detection and quantification limit were 0.31 mg/kg and 1.01 mg/kg, respectively. The recovery of standard addition were from 98.31% to 101.3%, and the RSD ( $n = 6$ ) were from 0.5% to 3.9%. This method was credible, simple, fast, and suitable for the analysis of potassium in soil. The analytical results showed that sandy soil from Shaowu and loam soil from Pucheng had the highest potassium content, including total potassium and available potassium. These conclusions were helpful for potassium fertilizer application in tobacco soil.

**Key words:** ion chromatography; total potassium; available potassium; tobacco soil