

## 离子色谱法测定土壤有效硫含量

黄建<sup>1</sup>, 赵晓强<sup>2</sup>, 孟嗣杰<sup>1</sup>, 刘丽娟<sup>1</sup>, 马小梅<sup>1</sup>

(1. 四川蓝城检测技术有限公司, 四川 成都 610000;  
2. 四川省豆类产品质量监督检验中心, 四川 广元 628317)

**摘要:** 以 pH 4.5 ~ 8.0 范围内的土壤为分析对象, 建立离子色谱测定土壤有效硫含量的分析方法。采用 0.01 : 0.01 (mol/L) CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 浸提剂提取土壤有效硫, 提取液经离子色谱分析, 外标法定量。研究表明, 实验采用的离子色谱条件能有效分离土壤有效硫和干扰组分, 定量方法线性良好, 相关系数  $r$  达 0.9997, 精密度相对标准偏差 (RSD) ( $n=6$ ) 小于 5%, 3 个浓度添加水平的回收率为 88% ~ 105%, 回收率的 RSD 小于 5%。使用该方法测定了 4 份土壤质控样品有效硫含量, 测试结果与标示值一致。本工作建立的测定土壤有效硫含量的分析方法前处理简单、结果准确、重现性好, 具有推广应用价值。

**关键词:** 土壤; 有效硫; 离子色谱法

硫是继氮、磷、钾之后, 植物生长发育过程中必需的重要营养元素, 在植物体内参与重要的生理过程, 也是氨基酸和蛋白质的组成元素之一。土壤作为植物获取硫素的主要来源, 其供硫能力的大小, 与植物产量和品质息息相关。因此, 土壤有效硫含量的准确测定, 对判定土壤是否缺硫、指导合理施肥至关重要。目前, 国内测量作物土壤有效硫含量的依据是: NY/T 1121.14-2006《土壤检测第 14 部分: 土壤有效硫的测定》<sup>[1]</sup>。然而, 在依据该标准进行实际检测工作中发现, 该标准推荐的方法, 前处理操作步骤过多、对人员要求较高, 且基于硫酸钡比浊的定量方法稳定性差, 导致测试数据重复性差。

针对硫酸钡比浊法定量重复性差的问题, 林葆等<sup>[2]</sup>和胡家桢等<sup>[3]</sup>采用 ICP-OES 法改善了土壤有效硫的测试方法, 明显提高了测试数据的准确度和稳定性。但由于设备价格昂贵, 应用和维护成本高, 一般实验室不具备相应的测试条件, 这种方法短时间内无法普及。

土壤有效硫测量的关键是土壤浸提液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的准确定量。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是一种常见的无机阴离子, 而离子色谱在无机阴离子分离、定量方面具有独特的优势, 如 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等

的分析已有诸多报道<sup>[4-6]</sup>。但由于土壤组成复杂, 且浸提液中存在干扰离子, 采用离子色谱法定量土壤有效硫的研究鲜有报道。

本实验主要进行了离子色谱法定量土壤浸提液中有效硫含量的方法学研究, 并比较了氯化物 (CaCl<sub>2</sub>)、磷酸盐 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 及其混合浸提体系对 pH 4.5 ~ 8.0 范围内土壤样品中有效硫提取能力的差异, 探索了氯化物-磷酸盐 (CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 混合体系浸提-离子色谱法定量土壤有效硫含量的方法。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验材料

仪器有青岛盛瀚离子色谱仪 (CIC-D120 型)、水浴恒温振荡器 (SHA-C 型)。

主要试剂有 CaCl<sub>2</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 等, 均为分析纯; 去离子水, 为实验室自制; 有效硫标准溶液 (1000 μg/mL), 购于美国 Inorganic Ventures 公司; ASA-3a、ASA-4a、NSA-1、NSA-4 土壤有效态质控样品, 购于中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

土壤样品来源于四川省宜宾区域。

#### 1.2 实验方法

##### 1.2.1 浸提剂的配制

CaCl<sub>2</sub> 浸提剂: 准确称取 2.22 g CaCl<sub>2</sub> 至 1 L 容量瓶中, 加入去离子水, 定容, 得到浓度为 0.02 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 浸提剂。

收稿日期: 2020-04-24; 录用日期: 2020-05-23

作者简介: 黄建 (1987-), 男, 四川成都人, 助理研究员, 硕士, 主要从事色谱类分析方法研究。E-mail: 289729559@qq.com。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂: 准确称取 2.72 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  至 1 L 容量瓶中, 加入去离子水, 定容, 得到浓度为 0.02 mol/L 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂。

$\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂: 分别准确称取 1.11 g  $\text{CaCl}_2$ 、1.36 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  至 1 L 容量瓶中, 加入去离子水, 定容, 得到浓度比为 0.01 : 0.01 (mol/L)  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂。按照相同方法, 准确称取对应计算量的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  至 1 L 容量瓶中, 用去离子水定容, 依次获得浓度比为 0.03 : 0.01、0.02 : 0.01、0.02 : 0.02 (mol/L)  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂。

### 1.2.2 有效硫标准工作溶液的配制

分别准确移取有效硫标准溶液 (1000  $\mu\text{g/mL}$ ) 0、50、100、200、400、800  $\mu\text{L}$  至 50 mL 容量瓶, 加入  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂, 定容, 得到浓度分别为 0、1、2、4、8、16  $\mu\text{g/mL}$  的有效硫标准工作溶液。

### 1.2.3 样品前处理

准确称取 2.50 g 风干且过 2 mm 孔径筛的土壤样品至 100 mL 具塞三角瓶中, 准确加入 25.0 mL 浸提剂, 置振荡机内, 于 25  $^{\circ}\text{C}$ 、180 r/min 频率条件下, 振荡 4 h 后过滤, 取滤液作为待测溶液<sup>[1-3]</sup>。

### 1.2.4 仪器条件

离子色谱条件: 主机, CIC-D120 型离子色谱

仪; 色谱柱, SH-AC-11 型 (250 mm  $\times$  4.0 mm) 阴离子分析柱; 柱温, 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 柱流速, 1.0 mL/min; 淋洗液, 15 mmol/L 氢氧化钠; 检测器, 电导检测器; 抑制器, SHY-A-6 型; 抑制电流, 75 mA; 定量环体积, 25  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 定量分析的选择与确定

#### 2.1.1 定量方法的选择

准确测定土壤有效硫含量的关键是: 土壤有效硫的充分提取和提取液中有效硫的准确定量。目前, NY/T 1121.14-2006 是作物土壤有效硫含量测定的推荐标准, 该测定方法主要由 4 个步骤组成, 依次为: 浸提剂提取土壤有效硫、过氧化氢去除浸提液中的有机质、盐酸去除浸提液中的碳酸盐、加入氯化钡形成硫酸钡, 于 440 nm 下比浊法测量。该方法所需仪器设备价廉易得, 但是由于前处理步骤过多、对人员的要求较高, 且硫酸钡比浊法不稳定, 所获得的测试数据稳定性差、偏差较大。严格按照该法对 4  $\mu\text{g/mL}$  有效硫标准溶液和同一土壤浸提液平行测试了 6 次, 吸光度值和 RSD 值见表 1。

表 1 硫酸钡比浊法测量土壤有效硫含量实验结果

| 样品名称    | 吸光度值  |       |       |       |       |       | RSD (%) |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
|         | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 | 第 6 次 |         |
| 有效硫标准溶液 | 0.181 | 0.160 | 0.148 | 0.172 | 0.142 | 0.156 | 9.15    |
| 土壤浸提液   | 0.104 | 0.089 | 0.112 | 0.130 | 0.091 | 0.118 | 14.81   |

由于离子色谱在无机阴离子分离、定量方面有独特优势, 为验证离子色谱法定量土壤有效硫的可行性, 对土壤有效硫测定中主要使用的浸提剂 ( $\text{CaCl}_2$  浸提剂、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂)、混合浸提剂 ( $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂)、实际土壤样品浸提液等在离子色谱上的分离行为进行了初步考查。结果发现: 尽管浸提剂中存在大量的氯或磷酸根离子, 但氯离子在硫酸根洗脱之前完全流出色谱柱, 磷酸根与硫酸根之间亦有足够的分离度, 因此浸提剂中含有的主体离子不干扰硫酸根的定量, 这表明采用离子色谱法测定土壤有效硫含量在方法上可行。实际土壤样品采用混合浸提剂提取后, 土壤中存在的硝酸根与硫酸根也完全分离, 对定量无干扰。因此, 本研究确定利用离子色谱法测定土壤有效硫含量的

进一步研究。不同浸提剂及典型土壤样品的离子色谱分离见图 1。

#### 2.1.2 浸提剂的确定

NY/T 1121.14-2006 中推荐用于土壤有效硫含量测定的浸提剂有两种: 用于酸性土壤的磷酸盐体系和用于中性、碱性土壤的氯化钙体系。其中, 磷酸盐体系中建议使用磷酸二氢钙, 但因其在水中的溶解度低, 需要添加足量的乙酸 (乙酸浓度通常是 2 mol/L), 以使其完全溶解。离子色谱法分析这种浸提剂时, 体系中存在的大量乙酸根, 造成仪器长时间过载和色谱柱的损坏, 无法获得满意结果。因此, 实验选择了在水中溶解性更好的磷酸二氢钾替代磷酸二氢钙, 作为酸性土壤的浸提剂。为认识和评价  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  混合体系对

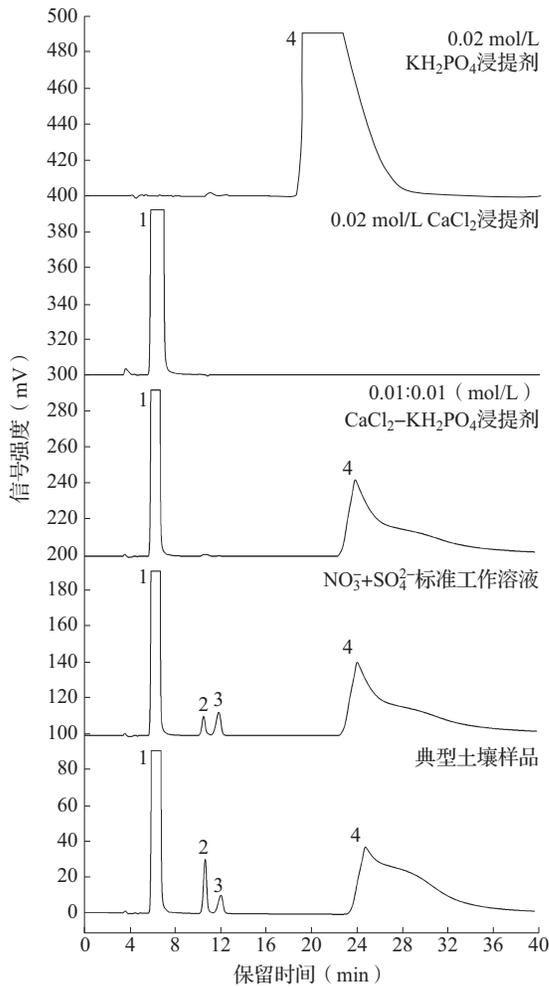


图1 不同浸提剂及典型土壤样品的离子色谱分离图

注: 各离子的保留时间为: 1.  $\text{Cl}^-$ , 6 ~ 8 min; 2.  $\text{NO}_3^-$ , 10.608 min; 3.  $\text{SO}_4^{2-}$ , 11.898 min; 4.  $\text{PO}_4^{3-}$ , 22 ~ 32 min。

实际土壤样品浸提能力的差异和各自优势, 分别采用 0.02 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂、0.02 mol/L  $\text{CaCl}_2$  浸提剂、0.02 : 0.02 (mol/L)  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  混合浸提剂提取了 pH 4.5 ~ 8.0 范围内的 8 份土壤样品的有效硫, 并根据离子色谱法分离, 采用外标一点法初步测定了土壤有效硫含量, 见表 2 和图 2。

3 种浸提剂提取效果比较发现,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂获得的提取溶液, 颜色偏黄, 离子色谱分析过程中, 存在不确定的干扰。 $\text{CaCl}_2$  浸提剂获得的提取溶液, 颜色偏无色透明, 可能是  $\text{Ca}^{2+}$  抑制了土壤有机质的浸出<sup>[8]</sup>, 离子色谱分析过程中基本无干扰。浸提能力方面, 土壤 pH 4.5 ~ 8.0 范围内,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提剂的提取能力均强于  $\text{CaCl}_2$ , 且当 pH 在 6.5 以下时, 二者提取能力有明显差异, 这可能是因为除了水溶态的硫酸根之外, 三价阴离子  $\text{PO}_4^{3-}$  较一价阴离子  $\text{Cl}^-$  能够更强地竞争置换出土壤吸附态的硫酸根, 且在 pH 越低的土壤样品中差异越大<sup>[9-10]</sup>。二者的混合浸提剂, 因结合了  $\text{Ca}^{2+}$  对于有机质的抑制和  $\text{PO}_4^{3-}$  对吸附态硫酸根的有效置换两种能力, 提取溶液偏无色透明, 离子色谱分析过程中, 基本无干扰, 提取能力也略好于  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 这表明采用混合浸提剂提取更宽 pH 范围土壤中有效硫的可行性。

在此基础上, 进一步优化了  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  混合浸提剂的比例, 结果见表 3。

表 2 3 种浸提剂的提取能力比较

| 样品名称 <sup>B</sup> | 土壤 pH <sup>C</sup> | 有效硫测试值 <sup>A</sup> (μg/g) |                                     |  |
|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|
|                   |                    | 0.02 mol/L $\text{CaCl}_2$ | 0.02 mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | 0.02 : 0.02 (mol/L) $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$ |
| 1# 土壤             | 4.58               | 27.93                      | 34.59                               | 35.36  |
| 2# 土壤             | 5.06               | 15.45                      | 23.07                               | 23.14  |
| 3# 土壤             | 5.55               | 45.11                      | 52.11                               | 52.83  |
| 4# 土壤             | 6.17               | 16.38                      | 19.77                               | 21.15  |
| 5# 土壤             | 6.67               | 16.48                      | 17.21                               | 19.33  |
| 6# 土壤             | 7.06               | 20.14                      | 21.35                               | 23.73  |
| 7# 土壤             | 7.50               | 37.09                      | 37.61                               | 37.46  |
| 8# 土壤             | 8.15               | 14.17                      | 14.41                               | 15.20  |

注: A: 有效硫测试值为初步实验结果; B: 样品名称与土壤 pH 实测值相对应; C: 土壤 pH 基于 NY/T 1121.2-2006<sup>[7]</sup> 测得。

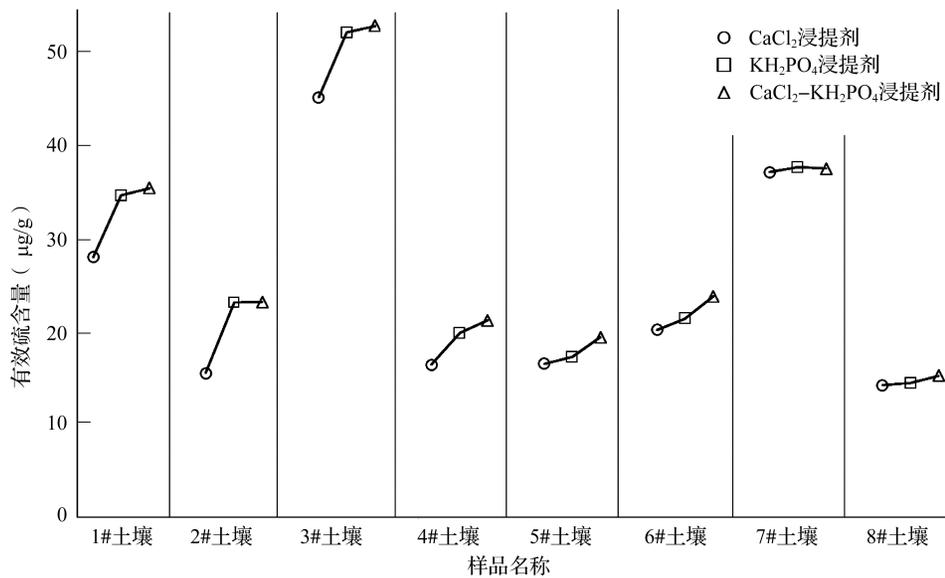


图2 CaCl<sub>2</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 混合浸提剂的提取能力比较

表3 不同浓度 CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 混合浸提剂的提取能力比较 (µg/g)

| 样品名称  | 有效硫测试值 <sup>A</sup>   |   |   |   |
|-------|---|---|---|---|
|       | 0.03 : 0.01 (mol/L)<br>CaCl <sub>2</sub> -KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 0.02 : 0.01 (mol/L)<br>CaCl <sub>2</sub> -KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 0.01 : 0.01 (mol/L)<br>CaCl <sub>2</sub> -KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 0.02 : 0.02 (mol/L)<br>CaCl <sub>2</sub> -KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |
| 1# 土壤 | 34.42a  | 35.13a  | 34.72a  | 35.36a  |
| 2# 土壤 | 22.35a  | 22.55a  | 22.40a  | 23.14a  |
| 3# 土壤 | 53.11a  | 52.86a  | 53.02a  | 52.83a  |
| 4# 土壤 | 21.80a  | 21.57a  | 20.95a  | 21.15a  |
| 5# 土壤 | 18.83a  | 19.54a  | 19.04a  | 19.33a  |
| 6# 土壤 | 22.95a  | 22.69a  | 23.08a  | 23.73a  |
| 7# 土壤 | 37.89a  | 37.59a  | 37.35a  | 37.46a  |
| 8# 土壤 | 14.86a  | 14.52a  | 14.75a  | 15.20a  |

注: A: 有效硫测试值为初步实验结果。同行数据后标记 a 表示不同浓度 CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 浸提剂间无显著差异。

从表3看出, 4种CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>混合浸提剂浓度比例下测定有效硫含量, 实验结果无显著差异。因此, 本实验中, 为了尽可能延长离子色谱柱的使用寿命, 在不影响浸提效果的前提下, 确定采用0.01 : 0.01 (mol/L) CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>作为后续实验的浸提剂。

## 2.2 方法学研究

在2.1基础上, 进行了离子色谱法测定土壤有效硫的分析方法学研究, 具体考查的内容包括精密度、线性范围、回收率、检出限与定量限等指标。

### 2.2.1 精密度实验

分别对仪器精密度和方法精密度进行了考查。

仪器精密度实验: 取1.2.2中浓度为4 µg/mL的有效硫标准工作溶液在1.2.4中仪器条件下进样分析。平行6次实验, 结果显示, 有效硫色谱峰面积的相对标准偏差(RSD)为0.45% (表4), 表明仪器设备的测试精密度好。

方法精密度实验: 为详细考查0.01 : 0.01 (mol/L) CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>浸提剂对pH 4.5 ~ 8.0范围内土壤有效硫浸提过程的均匀性和实验所采用的离子色谱分析条件对土壤样品浸提液的测试稳定性, 每份样品

表 4 离子色谱法测定土壤有效硫含量的精密度实验

| 样品名称  | 有效硫色谱峰面积 ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ) |        |        |        |        |        |        | RSD (%) |
|-------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
|       | 第 1 次                                     | 第 2 次  | 第 3 次  | 第 4 次  | 第 5 次  | 第 6 次  | 平均值    |         |
| B3    | 203649                                    | 205720 | 205484 | 204673 | 204741 | 203450 | 204587 | 0.45    |
| 1# 土壤 | 162249                                    | 169213 | 167333 | 168359 | 162586 | 166174 | 165986 | 1.78    |
| 2# 土壤 | 117579                                    | 109638 | 112643 | 111603 | 110592 | 119058 | 113519 | 3.42    |
| 3# 土壤 | 257811                                    | 260726 | 245934 | 271519 | 252532 | 252784 | 256884 | 3.42    |
| 4# 土壤 | 94415                                     | 101378 | 97746  | 93340  | 105683 | 95474  | 98006  | 4.82    |
| 5# 土壤 | 95549                                     | 95631  | 90563  | 96842  | 86978  | 90909  | 92745  | 4.16    |
| 6# 土壤 | 105092                                    | 110693 | 106418 | 118921 | 112838 | 111401 | 110894 | 4.46    |
| 7# 土壤 | 180047                                    | 181164 | 188170 | 174419 | 172165 | 173470 | 178239 | 3.41    |
| 8# 土壤 | 76593                                     | 73386  | 71250  | 72712  | 71199  | 71805  | 70892  | 4.25    |

注: B3 代表 4  $\mu\text{g/mL}$  有效硫标准工作溶液。

分别平行 6 次, 称取 pH 4.5 ~ 8.0 范围内的 8 份样品, 每份 2.50 g, 按照 1.2.3 中方法进行样品前处理, 1.2.4 中仪器条件进行测定。结果显示, pH 4.5 ~ 8.0 范围内 8 份样品的有效硫峰面积的 RSD 为 1% ~ 5%, 表明本方法采用的浸提剂提取性能稳定, 测试方法精密度好。

### 2.2.2 标准工作曲线

实验取 1.2.2 中有效硫标准工作溶液在 1.2.4 的仪器条件下进样分析。以有效硫色谱峰面积 A 为纵坐标, 有效硫浓度 C 为横坐标, 进行线性回归。拟合的曲线为:  $y=49985x-1035$ , 相关系数  $r=0.9997$ ,  $y$  代表有效硫色谱峰面积 A,  $x$  代表有效硫浓度 C, 在 0 ~ 16  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性关系良好。标准曲线的相关数据和拟合图谱分别见表 5 和图 3。

表 5 离子色谱法测定土壤有效硫含量的标准工作曲线

| 有效硫浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) | 有效硫色谱峰面积 ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ) |
|----------------------------|---|
| 0                          | 2890                                      |
| 1                          | 48958                                     |
| 2                          | 101100                                    |
| 4                          | 200971                                    |
| 8                          | 384092                                    |
| 16                         | 805317                                    |

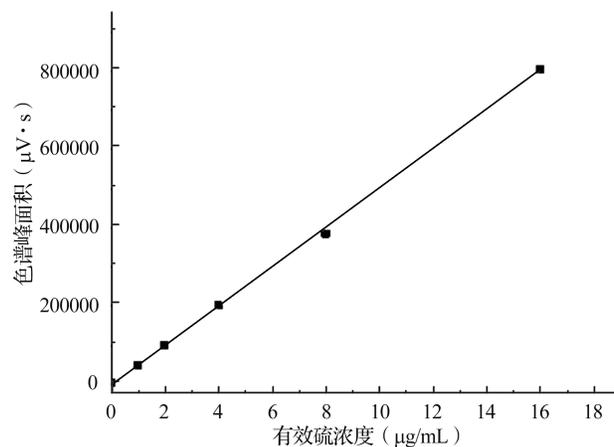


图 3 离子色谱法测定土壤有效硫含量的标准工作曲线

### 2.2.3 回收率实验

为评价该方法的准确度, 对 pH 4.5 ~ 8.0 范围内的 8 份土壤进行了 3 个浓度水平的回收率实验考查。样品首先按照 1.2.3 和 1.2.4 测定本底; 其次按照 20、40、60  $\mu\text{g/g}$  的有效硫添加水平, 同法进行回收率实验。结果表明, 3 个添加水平的回收率为 88% ~ 105%, 回收率 RSD 均小于 5%, 测试结果可靠。结果见表 6、表 7。

### 2.2.4 方法的检出限和定量限

依据基线噪声的 3 倍 (3N) 作为检出限、10 倍 (10N) 作为定量限的原则, 以有效硫的峰高进行计算, 该方法的检出限为 0.14  $\mu\text{g/g}$ , 定量限为 0.47  $\mu\text{g/g}$ 。

表6 离子色谱法测定土壤有效硫含量的峰面积 ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ )

| 样品名称  | 本底值    | 添加水平 I | 添加水平 II | 添加水平 III |
|-------|--------|--------|---------|----------|
| 1# 土壤 | 165986 | 265264 | 364295  | 456888   |
| 2# 土壤 | 113519 | 212622 | 307058  | 406680   |
| 3# 土壤 | 254312 | 337887 | 439156  | 554047   |
| 4# 土壤 | 98006  | 201696 | 293632  | 393893   |
| 5# 土壤 | 92745  | 186619 | 283177  | 383498   |
| 6# 土壤 | 110894 | 210369 | 316374  | 411813   |
| 7# 土壤 | 178239 | 268808 | 370911  | 469875   |
| 8# 土壤 | 70892  | 162953 | 265486  | 362788   |

注: 添加水平 I、II、III 分别代表添加量为 20、40、60  $\mu\text{g/g}$ 。

表7 离子色谱法测定土壤有效硫含量的回收率

| 样品名称  | 本底值<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 添加水平 I                  |         | 添加水平 II                 |         | 添加水平 III                |         |
|-------|----------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|
|       |                            | 测得值 ( $\mu\text{g/g}$ ) | 回收率 (%) | 测得值 ( $\mu\text{g/g}$ ) | 回收率 (%) | 测得值 ( $\mu\text{g/g}$ ) | 回收率 (%) |
| 1# 土壤 | 33.41                      | 53.28                   | 99.59   | 73.09                   | 99.02   | 91.61                   | 94.61   |
| 2# 土壤 | 22.92                      | 42.74                   | 99.24   | 61.64                   | 94.41   | 81.57                   | 94.11   |
| 3# 土壤 | 51.08                      | 67.80                   | 93.58   | 88.06                   | 94.09   | 111.05                  | 99.93   |
| 4# 土壤 | 19.81                      | 40.56                   | 103.76  | 58.95                   | 95.64   | 79.01                   | 95.94   |
| 5# 土壤 | 18.76                      | 37.54                   | 93.50   | 56.86                   | 89.86   | 76.93                   | 90.23   |
| 6# 土壤 | 22.39                      | 42.29                   | 99.56   | 63.50                   | 104.95  | 82.59                   | 100.90  |
| 7# 土壤 | 35.87                      | 53.98                   | 94.76   | 74.41                   | 95.95   | 94.21                   | 95.38   |
| 8# 土壤 | 14.39                      | 32.81                   | 89.00   | 53.32                   | 92.57   | 72.79                   | 88.86   |

注: 测得值 =  $C \times V/m$ ; 其中, C 为标准工作曲线获得样品浓度, V 为浸提剂体积 (25 mL), m 为土壤样品质量 (2.5 g)。

### 2.3 实际样品分析

在 2.2 的基础上, 测定了 4 份土壤质控样品有效硫的含量, 测试值与质控样品标示值一致, 结果见表 8。

表8 4份土壤质控样品有效硫含量测定结果

| 样品名称   | pH   | 有效硫含量 ( $\mu\text{g/g}$ ) |      |
|--------|------|---------------------------|------|
|        |      | 标示值                       | 本法   |
| ASA-4a | 6.08 | 76 ± 10                   | 73.5 |
| NSA-1  | 6.60 | 16 ± 4                    | 16.8 |
| NSA-4  | 7.50 | 20 ± 4                    | 18.7 |
| ASA-3a | 8.18 | 47 ± 6                    | 49.4 |

## 3 结论

本研究参考 NY/T 1121.14-2006 中土壤有效硫

的测定方法, 主要从样品的浸提剂、定量方法的选择两个方面, 对该方法进行了优化和改进, 获得了一个具有良好精密度、重复性、准确度的分析方法。实验采用的  $\text{CaCl}_2\text{-KH}_2\text{PO}_4$  混合浸提剂能完成酸、中、碱性土壤样品有效硫的充分提取, 建立的离子色谱定量方法精密度小于 5%, 标准曲线线性相关系数大于 0.9997, 3 个不同浓度添加水平的回收率为 88% ~ 105%, 回收率的 RSD 均小于 5%。该方法简化了前处理操作, 采用价廉易得的设备, 获得了可靠的测试数据, 可作为一种测定土壤有效硫含量的新方法。

### 参考文献:

- [1] NY/T 1121.14-2006, 土壤检测第 14 部分: 土壤有效硫的测定 [S].
- [2] 林葆, 李书田, 周卫. 土壤有效硫评价方法和临界指标的研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 2000, 6 (4): 436-445.

- [3] 胡家祯, 王琳, 刘军, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中水溶性硫酸根 [J]. 冶金分析, 2018, 38 (11): 12-17.
- [4] 陈乐恬, 牟世芬. 离子色谱法测定土壤提取液中的磷酸根、硝酸根和硫酸根 [J]. 分析化学, 1983 (2): 88-92.
- [5] 唐静, 闫海涛, 王鑫光. 离子色谱法测定土壤中氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子 [J]. 化学分析计量, 2017, 26(3): 57-60.
- [6] 马兵兵, 姜滢, 罗燕, 等. 超声提取-离子色谱法测定土壤中10种水溶性阴离子 [J]. 土壤, 2019, 51 (6): 1253-1256.
- [7] NY/T 1121.14-2006, 土壤检测第2部分: 土壤pH的测定 [S].
- [8] Barrow N J. Studies on extraction and on availability to plants of adsorbed plus soluble sulfate [J]. Soil Sciences, 1966, 104 (4): 242-249.
- [9] 周卫, 林葆. 土壤与植物中硫行为研究进展 [J]. 土壤肥料, 1997 (5): 8-11.
- [10] 崔岩山, 王庆仁, 董艺婷, 等. 几种浸提剂对土壤有效硫测定的相关性探讨 [J]. 土壤, 2003, 35 (2): 136-139, 144.

#### Determination of available sulfur in soil by ion chromatography

HUANG Jian<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-qiang<sup>2</sup>, MENG Si-jie<sup>1</sup>, LIU Li-juan<sup>1</sup>, MA Xiao-mei<sup>1</sup> (1. Sichuan Bluetown Testing Technology Co. Ltd., Chengdu Sichuan 610000; 2. Sichuan Bean Product Quality Supervision and Inspection Center, Guangyuan Sichuan 628317)

**Abstract:** Using the soil samples with pH from 4.5 to 8.0 as the analysis objects, a method for determination of soil available sulfur content by ion chromatography was established. Soil available sulfur was first extracted by 0.01 : 0.01 (mol/L) CaCl<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> extractant, then analyzed by ion chromatography and quantified by external standard method. The results showed that the ion chromatography selected effectively separated soil available sulfur from interfering components. The quantitative method had good linearity, with the correlation coefficient  $r$  of 0.9997, the precision RSD ( $n=6$ ) less than 5%, and the recovery rates of 88% ~ 105% for the three concentration addition levels. This method was used to determine the available sulfur content in 4 soil quality control samples, and the results were consistent with the marked values. The analytical method for determination of soil available sulfur content established in this study is simple in pretreatment, accurate in results and good in reproducibility, and this has popularization and application value.

**Key words:** soil; available sulfur; ion chromatography