

恒温摇床提取 – 电感耦合等离子体发射光谱法 测定土壤中有效硫

向 勇^{1, 2*}, 谢莉蓉^{1, 2}, 易田芳^{1, 2}, 邓 聂^{1, 2}, 李 发^{1, 2}

[1. 广电计量检测(湖南)有限公司, 湖南 长沙 410000;
2. 农业农村部南方耕地污染防治重点实验室, 湖南 长沙 410000]

摘 要: 采用恒温摇床进行土壤有效硫前处理, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪进行测试, 建立起一种全新的土壤有效硫检测方法。结果表明, 该方法对土壤有效硫的测定准确性好, 土壤标准物质的测定结果均在保证值范围内; 该方法对土壤中有效硫的检出限为 0.5 mg/kg; 土壤标准有证样品相对标准偏差($n=6$)为 2.47% ~ 4.59%; 通过不同地区耕地实际土壤比对测试, 有效硫试验结果与标准方法试验结果的相对偏差为 0.63% ~ 8.38%。该方法适用于不同类型土壤有效硫的检测, 结果准确可靠, 简便快捷, 特别适用于批量土壤样品检测。

关键词: 恒温摇床; 土壤有效硫; 电感耦合等离子体发射光谱仪

硫是植物生长过程中不可缺少的元素, 近年来随着含硫化肥的用量减少, 土壤缺硫的现象逐渐增多。研究表明, 农作物合理施硫, 不仅增加农作物产量, 而且可以改善农作物的品质^[1]。有效硫是指直接作为硫营养源而被作物根系吸收利用的硫^[2]。因此, 及时准确测定土壤中有效硫, 是对土壤硫素状况进行了解, 确定土壤供硫能力, 进而合理指导使用硫肥的最有效途径。

目前测定土壤有效硫的现行有效方法为比浊法^[3-4], 比浊法前处理频率和温度难控制, 导致结果偏差较大且测试方法稳定性不佳, 重复性较差。在大量样品检测中, 此种方法不利于短时间内出具权威性和可靠性的报告^[5]。针对上述前处理不足, 郑国宏等^[6]和王新华等^[7]对前处理进行改进, 主要对加入的比浊试剂进行了优化, 校准曲线的稳定性有所提升, 但是校准曲线线性系数还是很难达到 0.999, 说明优化的水平和程度还是不够。对于比浊法测试不稳定的问题, 李优琴等^[8]和倪张林等^[9]分别利用连续光源原子吸收光谱仪和火焰原子吸收仪测定硫的含量, 曹华杰^[10]和张联胜^[11]使用离子色谱法进行上机测试硫的含量, 蒋

俊平等^[12]和谢鑫^[13]使用 ICP-AES 进行上机测试硫的含量, 以上测试方法研究都获得了较好的检测结果, 但上述研究中缺少对前处理条件的系统优化, 特别是没解决前处理不稳定的问题。实际上土壤有效态硫的测定属于条件选择试验, 前处理条件的细微改变将较大改变最终的测试结果, 尤其是温度和提取过程的控制, 例如方法中指明提取温度控制在 20 ~ 25℃, 刘婷琳等^[14]对温度试验结果表明, 浸提温度达到 30℃时, 部分样品测定结果明显偏高, 但是都没有提及如何做到和保证在该温度条件下浸提。鉴于此, 本研究借助高精度的前处理设备恒温摇床(可精准控制前处理温度、振荡频率稳定、容量大和智能化程度高)进行前处理, 结合电感耦合等离子体发射光谱法进行上机测试, 拟建立一种精密度好、准确度高和快速简便的土壤中有有效硫的检测方法, 适用于大批量土壤的检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Avio500 电感耦合等离子体发射光谱仪 (PerkinElmer)。

恒温摇床: 属于水平往复振荡器, BSD-YF2600 立式双层智能精密摇床(上海博迅/上海越寅智能仪器科技有限公司), 可以精确控制温度 4 ~ 60℃。

土壤标准物质: 国家标准物质研究中心研制

收稿日期: 2020-08-04; 录用日期: 2020-09-24

作者简介: 向勇(1984-), 男, 湖南人, 工程师, 学士, 研究方向为环境监测相关的土壤、水质等分析检测。E-mail: xiangyong@grgtest.com。同为通讯作者。

的江西红壤 GBW07416a (ASA-5a), 为酸性土壤; 陕西省地质矿产实验研究所研制的黄土土壤, 有效态成分标准物质陕西塬土 (HTSB-1)、陕西黑垆土 (HTSB-2)、宁夏灌淤土 (HTSB-3) 和甘肃灌漠土 (HTSB-4), 以上为碱性土壤。

硝酸为优级纯, 其他试剂除有说明外, 均为分析纯; 水均为去离子水。

磷酸盐-乙酸提取液: 称取磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 2.04 g 溶于 1 L 乙酸溶液 $[\text{c}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ mol/L}]$ 中。

氯化钙提取剂 (用于石灰性土壤): 称取氯化钙 (CaCl_2) 1.50 g 溶于水, 稀释至 1 L。

硫标准贮备液: $\rho = 1000 \text{ mg/L}$, 市售有证标准物质, 将此溶液准确稀释成含硫 200 mg/L 的标准溶液备用。

1.2 试验方法

称取通过 2 mm 筛的风干试样 5.0 g 于 150 mL 具塞锥形瓶中, 加入 25 mL 磷酸盐-乙酸提取液, 盖紧瓶塞, 温度为 15 ~ 30 °C, 振荡时间为 30 ~ 120 min, 振荡频率为 120 ~ 250 r/min, 提取完成后, 用离心机离心, 再用滤纸进行干过滤, 弃去最初的 5 ~ 6 mL, 再滤下的滤液置于 25 mL 具塞比色管中, 准确分取 10.0 mL 离心液于 50 mL 烧杯中, 在电热板上加热, 加入 0.5 mL 硝酸氧化有机物。待有机物分解完全后, 继续加热至近干, 将溶液无损移入 10 mL 比色管中, 定容、摇匀和过 0.45 μm 水系微孔滤膜待测。

石灰性土壤 (pH 值 ≥ 7.5) 用氯化钙溶液提取时, 其土液比、振荡时间、提取温度及其他操作与磷酸盐-乙酸提取一样, 只是提取剂种类发生改变。

1.3 仪器参考条件

射频功率为 1.5 kW, 载气为高纯氩气, 雾化气流量为 0.8 L/min, 辅助气流量为 0.2 L/min, 冷却气

流量为 15 L/min, 垂直观测高度为 15 mm, 元素分析谱线为 181.975 nm。

1.4 校准曲线绘制

分别吸取含硫 200 mg/L 的标准溶液 0.00、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0、15.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 测定酸性土壤有效硫的校准曲线使用磷酸盐-乙酸提取剂定容, 测定石灰性土壤有效硫的校准曲线使用氯化钙提取剂定容, 分取 10.0 mL 标准系列溶液参照样品消解步骤进行消解后定容于 10 mL 比色管中, 即为含硫 0.00、2.00、6.00、10.0、14.0、20.0 和 30.0 mg/L 的工作曲线溶液 (该系列校准点曲线范围线性关系好, 绝大多数样品的上机测试结果能落在曲线范围内, 不经过稀释可直接测定的样品浓度范围为 2 ~ 150 mg/kg)。

1.5 试样测定

分析前, 先将仪器设备开机预热 30 min 以上, 用 (1+99) 硝酸溶液冲洗系统直到空白强度值降至最低, 待分析信号稳定后, 建立校准曲线, 在建立校准曲线相同的条件下依次测定空白和试样。

2 结果与分析

2.1 提取温度选择试验

土壤有效硫是典型的条件选择性试验, 前处理任何条件的改变均会使得结果出现较大的变化, 提取温度对有效硫的测定影响明显, 本试验选取土壤有证标准物质: 江西红壤土 GBW07416a (ASA-5a)、陕西塬土 (HTSB-1)、陕西黑垆土 (HTSB-2)、宁夏灌淤土 (HTSB-3) 和甘肃灌漠土 (HTSB-4), 试验考察了提取温度分别为 15、18、20、22、25、30 °C 时对测定结果的影响, 在提取时间固定在 60 min、振荡器频率固定在 180 r/min 条件下, 使用恒温摇床进行不同温度下条件选择试验, 测定结果见表 1 (条件选择试验均为 3 次测定的平均结果)。

表 1 不同提取温度对测定结果的影响

(mg/kg)

样品编号	提取温度 (°C)						证书值
	15	18	20	22	25	30	
GBW07416a	96.5	101.0	108.0	113.0	118.0	127.0	104.0 ± 13.0
HTSB-1	31.9	33.1	33.8	34.1	34.5	35.2	32.6 ± 1.7
HTSB-2	22.3	22.7	23.0	24.0	24.3	25.1	23.2 ± 1.3
HTSB-3	130.0	137.0	143.0	144.0	149.0	156.0	139.0 ± 6.0
HTSB-4	60.8	65.4	66.2	67.5	68.8	68.9	65.3 ± 4.6

由表1可知, 温度过低(15℃)时部分结果会低于证书下限值, 温度过高(25℃和30℃)时部分结果会超过证书上限值, 当提取温度为18~22℃时所有标准物质测定结果都在证书给定的保证值范围内, 实际工作中温度可以控制在(20±2)℃。

表2 不同提取频率对测定结果的影响

(mg/kg)

样品编号	提取频率 (r/min)					证书值
	120	160	180	200	250	
GBW07416a	91.5	99.3	108.0	114.0	119.0	104.0±13.0
HTSB-1	29.2	31.3	33.8	33.9	34.4	32.6±1.7
HTSB-2	20.6	22.5	23.0	24.3	24.6	23.2±1.3
HTSB-3	115.0	133.0	143.0	144.0	148.0	139.0±6.0
HTSB-4	60.2	62.0	66.2	67.9	68.8	65.3±4.6

由表2可知, 振荡频率为160~200 r/min时结果较好, 所有检测结果均在有证物质给出的保证值范围内, 频率低于160 r/min时测试结果会偏低, 频率高于200 r/min时结果会有偏高的风险, 且一般在振荡频率大于200 r/min的条件下不易稳定。由此, 实际测试过程中可以选择控制振荡频率为

2.2 提取频率选择试验

振荡频率选择试验在提取时间60 min、提取温度控制在20℃条件下, 使用进行不同振荡频率条件进行试验, 选取频率范围为120~250 r/min, 具体试验结果见表2。

(180±20) r/min。

2.3 提取时间选择试验

提取时间选择试验是在振荡频率选择为180 r/min、提取温度控制在20℃条件下, 改变提取时间进行试验, 选取时间范围为30~120 min, 具体试验结果见表3。

表3 不同提取时间对测定结果的影响

(mg/kg)

样品编号	提取时间 (min)				证书值
	30	60	90	120	
GBW07416a	89.2	108.0	116.0	119.0	104.0±13.0
HTSB-1	30.8	33.8	34.0	34.3	32.6±1.7
HTSB-2	22.7	23.0	24.0	24.4	23.2±1.3
HTSB-3	126.0	143.0	144.0	147.0	139.0±6.0
HTSB-4	62.6	66.2	68.0	69.1	65.3±4.6

由表3可知, 提取时间为60~90 min时结果较好, 所有检测结果均在有证物质给出的保证值范围内, 时间较少(30 min)会导致提取不够完全, 使得结果偏低, 说明振荡时间较短, 不能充分提取出土壤标样中的有效硫; 时间过长(120 min)结果会偏高, 有部分结果不在保证值范围内, 说明时间过长提取液中除了有效硫外, 其他形态的硫也有可能被提取出来。考虑到前处理工作的效率, 可选取60 min作为最佳提取时间。

根据表1~3中的试验数据和具体分析, 可以得出最佳的前处理条件为: 提取温度为(20±2)℃, 振荡器振荡频率为(180±20) r/min,

提取时间为60 min。基于以上条件的确定, 进行以下方法检出限、精密度、准确度和实际样品比对试验。

2.4 校准曲线和检出限

按仪器工作条件对硫工作曲线系列进行测定, 以硫的质量浓度为横坐标, 对应的荧光强度为纵坐标绘制标准曲线, 结果表明当硫含量的线性范围为0~30 mg/L时, 工作曲线线性方程较好, 相关系数均大于0.999。

方法的检出限按照《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417-2017)中的相关规定执行。分为酸性和石灰性土壤分别对空白样品进

行独立测试 10 次，检出限 = 空白平均值 +3s (标准偏差)，结果见表 4，酸性和石灰性土壤检出限基
本一致，略低于或等于 0.5 mg/kg，由此可统一本方法检出限为 0.5 mg/kg。

表 4 检出限结果										(mg/kg)
测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
酸性空白含量	0.38	0.41	0.42	0.36	0.34	0.31	0.32	0.36	0.4	0.38
石灰性空白含量	0.26	0.32	0.36	0.40	0.41	0.24	0.28	0.31	0.35	0.28
平均值	酸性 0.368、石灰性 0.321									
标准偏差	酸性 0.037、石灰性 0.058									
检出限	酸性 0.48、石灰性 0.50									

注：“酸性”指“酸性和中性土壤”(pH<7.5)，“石灰性”指“碱性土壤”(pH≥7.5)。

2.5 方法准确度和精密度
均在保证值范围内，相对误差小 (<5%)，准确
选择了 3 种有证标准物质，为体现标样的代
度好；土壤标准有证样品相对标准偏差 (n=6) 为
表性，其中有 1 种是酸性土壤，2 种是碱性土壤
2.47% ~ 4.59%，表明该方法检测结果稳定，精密
(表 5)。由表 5 可知，土壤标准物质的测定结果
度高。

表 5 方法准确度和精密度										
样品编号	1	2	3	4	5	6	平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	证书值 (mg/kg)	相对误差 (%)
GBW07416a	102.0	105.0	116.0	110.0	109.0	105.0	108.0	4.59	104.0 ± 13.0	3.85
HTSB-1	33.8	32.5	33.1	33.8	33.5	31.7	33.1	2.51	32.6 ± 1.7	1.53
HTSB-3	142.0	137.0	139.0	132.0	140.0	138.0	138.0	2.47	139.0 ± 6.0	0.72

2.6 实际样品与标准方法比对测试
种土壤样品平行测定 3 次，以平均结果作为最终比
为了充分证明方法的实用性，选取全国具有代
对结果 (表 6)。
表性耕作区的 9 种土壤实际样品进行比对试验，每

表 6 本文方法与标准方法比对结果			
土壤来源	本文方法 (mg/kg)	标准方法 (mg/kg)	相对偏差 (%)
湖北孝感黄棕壤 (酸性)	23.9	21.2	5.99
湖北潜江水稻土 (石灰性)	55.5	56.2	0.63
辽宁沈阳棕壤 (酸性)	22.2	23.6	3.06
吉林长春黑土 (酸性)	34.1	37.5	4.75
河北张家口栗钙土 (石灰性)	30.2	33.4	5.03
河南新乡潮土 (石灰性)	75.8	72.6	2.16
陕西延安黄绵土 (石灰性)	26.5	22.4	8.38
四川成都紫色土 (石灰性)	32.7	33.8	1.65
广西崇左赤红壤 (酸性)	61.4	56.9	3.80

本文方法与标准方法 (NY/T 1121.14-2006) 进
行比对表明，实际土壤测试中有效硫测试结果相对
偏差为 0.63% ~ 8.38%，均小于 10%，说明该方法
在测定不同实际土壤样品时与标准方法无显著差

异,也说明该方法具有普遍的适用性。

3 结论

恒温摇床拥有控温精准、振荡平稳、空间较大和智能化程度高的特点,能彻底解决普通振荡器无法控温、处理批次少和频率不稳定等问题。使用恒温摇床进行土壤有效硫的前处理,极大地提升了前处理的可靠性,可同时处理 200 个以上的样品,前处理效率明显提升。通过研究恒温摇床不同的温度、时间和频率对土壤有效硫的影响,确定了最佳前处理条件为:提取温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,振荡时间为 60 min,振荡频率为 (180 ± 20) r/min。结合使用电感耦合等离子体发射光谱法进行上机测试,对方法检出限、精密度、准确度、不同类型实际样品进行试验,结果满意。本研究建立的恒温摇床提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤有效硫具有精密度好、准确度高和快速简便的特点,它不仅提高了土壤有效硫测试结果的准确度,更大幅度提升了样品处理及分析能力,并降低了检测成本,丰富了农业土壤的检测方法,促进了科学农业施肥,适用于不同类型土壤的大批量样品检测。

参考文献:

- [1] 李贵宝. 几种蔬菜作物的硫缺乏症与防治 [J]. 蔬菜, 1997 (2): 29.
- [2] 雷利斌. 加硫尿素 N、S 在土壤中的转化及其作物效应研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2006.
- [3] NY/T 1121.14-2006, 土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定 [S].
- [4] LY/T 1265-1999, 森林土壤有效硫的测定 [S].
- [5] 杨黎丽. 快速测定土壤有效硫的方法研究 [J]. 农业与技术, 2017 (37): 10.
- [6] 郑国宏, 白英. 土壤有效硫测定方法的探讨 [J]. 中国土壤与肥料, 2011 (6): 36-37.
- [7] 王新华, 张天臣. 土壤有效磷批量方法测试改进 [J]. 山东国土资源, 2019, 35 (6): 74-77.
- [8] 李优琴, 吕康, 陈小龙. 连续光源原子吸收光谱法测定土壤中的有效硫含量 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43 (22): 76-77.
- [9] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 火焰原子吸收光谱法间接测定土壤有效硫 [J]. 土壤通报, 2012, 43 (5): 1136-1138.
- [10] 曹华杰. 离子色谱法测定土壤有效硫 [J]. 油气田环境保护, 2019, 29 (4): 49-53.
- [11] 张联胜. 离子色谱法测定酸性和中性土壤有效硫的研究 [D]. 青岛: 中国石油大学, 2016.
- [12] 蒋俊平, 韩张雄, 雒虹, 等. 氯化钙浸提-电感耦合等离子体发射光谱法快速测定石灰性土壤中的有效硫 [J]. 江苏农业科学, 2016, 44 (6): 500-502.
- [13] 谢鑫. ICP-AES 快速测定生态地球化学样品中的有效硫 [J]. 节能环保, 2017 (15): 5.
- [14] 刘婷琳, 马名扬, 张浩原, 等. 弱碱性土有效硫测定方法的改进 [J]. 理化检验 (化学分册), 2010 (7): 841-842.

Determination of available sulfur in soil by inductively coupled plasma emission spectrometry with constant temperature shaker extraction

XIANG Yong^{1, 2*}, XIE Li-rong^{1, 2}, YI Tian-fang^{1, 2}, DENG Nie^{1, 2}, LI Fa^{1, 2} (1. Hunan Division of GRG Metrology and Test, Changsha Hunan 410000; 2. Key Laboratory of Southern Farmland Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Changsha Hunan 410000)

Abstract: A constant temperature shaker is used to pre-treat the available sulfur in the soil, and the inductively coupled plasma emission spectrometer is used for testing to establish a new detection method for soil available sulfur. The result shows that this method has good accuracy in determining soil available sulfur, and the results of soil reference materials are within the guaranteed value range. The detection limit of this method for soil available sulfur is 0.5 mg/kg. The relative standard deviation ($n=6$) of the certified standard soil samples is between 2.47% and 4.59%. Through the contrast test of actual cultivated soil in different areas, the relative deviation of the available sulfur between the comparison test and the standard method is from 0.63% to 8.38%. This method is suitable for the detection of available sulfur in different types of soils, and the results are accurate, reliable, simple and quick, and are especially suitable for the detection of large batch soil samples.

Key words: constant temperature shaker; soil available sulfur; inductively coupled plasma emission spectrometer