



恒温振荡浸提 – 电感耦合等离子体发射光谱法 测定土壤中的交换性锰

田 戈, 刘 卫, 郭颖超, 马春红, 张文字, 谷周雷

(华北地质勘查局五一四地质大队, 河北 承德 067000)

摘 要: 锰元素是人体内所必须的微量元素之一, 土壤中交换性锰的含量直接影响着植物对锰元素的吸收, 进而通过食物链影响人体健康。采用 1 mol/L 乙酸铵溶液作为交换性锰浸提剂, 以高精度恒温振荡箱进行土壤样品前处理, 用电感耦合等离子体发射光谱仪进行样品分析测试, 通过优化前处理操作条件, 建立了一种准确可靠、精密度高、稳定性好的检测方法, 本方法的检出限为 0.104 mg/kg, 有证土壤标准样品的相对标准偏差 ($n=12$) 为 1.11% ~ 2.45%, 采用本方法与 LY/T 1263—1999 对实际土壤样品进行分析比对, 相对偏差均小于 5%, 符合标准方法质控规定, 满足样品分析要求, 本方法非常适合实验室推广使用。

关键词: 土壤; 交换性锰; 浸提条件; 电感耦合等离子体发射光谱仪

锰是人体内必需的微量元素之一, 在人体各个组织中发挥着重要的生物学作用, 研究发现, 锰元素不但能促进骨骼的生长发育、改善肌体的造血功能、维持正常的糖代谢和脂肪代谢, 而且能够保持正常的脑功能, 而锰元素的缺乏症状可导致骨骼畸形、癌症发病率升高、生殖能力受影响等^[1-4]。人体主要通过食物摄入锰元素, 在整个摄入链中, 土壤是重要的枢纽环节, 土壤中能被植物直接吸收的锰元素含量直接决定着粮食和果蔬的营养品质。

交换性锰是指被吸附在土壤胶体上的、能被其他阳离子代换的二价锰, 几乎能被植物完全吸收, 是最容易被植物吸收利用的锰, 通常作物中锰含量低于 20 mg/kg 时, 会出现缺锰症状。因此, 快速、准确测定土壤中交换性锰含量对指导农业合理施肥、提高农作物品质意义重大。

现阶段对土壤和肥料中锰的测试研究相对较多^[5-10], 对土壤中交换性锰的测试研究较少。目前土壤中交换性锰的测试依据 LY/T 1263—1999《森林土壤交换性锰的测定》进行, 该方法中, 前处理操作采用 1 mol/L 乙酸铵 – 往复振荡机提取交换性锰, 以高锰酸钾比色法或原子吸收分光光度法进行

测定。在样品浸提过程中, 没有对前处理条件进行优化, 尤其是没有优化振荡频率和浸提温度条件, 容易出现浸提效果不稳定, 测试结果偏差大、合格率低等问题。此外, 比色法会受到铁离子的干扰^[11], 需要采取措施消除干扰, 检测效率低, 原子吸收分光光度法操作繁琐。针对上述问题, 本研究采用高精度恒温振荡箱进行土壤样品中交换性锰的浸提, 并以电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 对浸提液进行测试, 通过优化浸提条件, 确定了一种准确、高效测定土壤样品中交换性锰含量的方法, 适合批量化检测分析, 非常适宜推广应用。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

ICP-OES (美国热电公司, ICAP6300R 型), 智能精密型振荡器 (上海博讯实业有限公司医疗设备厂, BSD-YF2600)。

1.2 药品试剂

锰标准溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

乙酸铵浸提剂 [$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=1\text{ mol/L}$, pH 7.0]: 称取 77.1 g 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 分析纯) 溶于水中, 用稀乙酸或稀氨水调节 pH 至 7.0, 再用水定容至 1 L。

1.3 供试样品

供试土壤样品为陕西省地质矿产实验研究

收稿日期: 2022-07-18; 录用日期: 2022-08-26

基金项目: 河北省重点研发计划项目 (21327504D)。

作者简介: 田戈 (1985-), 高级工程师, 硕士, 研究方向为土壤、矿物等测试分析与质量管理。E-mail: tiange329@163.com。

所研制的土壤有效态成分分析标准物质 HTSB-1、HTSB-2、HTSB-5、HTSB-6, 具体信息如表 1 所示。

表 1 供试土壤的基本化学性质 (mg/kg)

标准物质	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
标准值	12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

1.4 测试方法

1.4.1 土壤样品浸提

准确称取 5.0 g 供试土壤样品置于 250 mL 浸提瓶中, 加入 50.0 mL 乙酸铵浸提剂。拧紧瓶盖, 设置智能精密型摇床的温度为 (25 ± 2) °C, 振荡频率为 (170 ± 10) r/min, 振荡时间为 30 min, 总交换时间为 6 h, 期间每隔 30 min 间歇振荡 5 min, 取出后立即用滤纸干过滤, 在 24 h 内完成滤液的测定。随同试样一起进行双份空白。

1.4.2 标准溶液配制

吸取一定量的锰标准溶液, 采用乙酸铵浸提剂配制浓度分别为 0.00、0.05、0.10、0.50、1.0、2.0、4.0、6.0 mg/L 的系列标准溶液。

1.4.3 试样测试

采用 ICP-OES 对交换性锰浸提液进行分析测试。仪器点火后至少稳定 30 min, 进行工作条件的最佳化调整, 本方法所用仪器的最佳工作参数如表 2 所示, 载气为高纯氩气。

表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪工作参数

RF 功率 (W)	积分时间 (s)	泵速 (r/min)	辅助气流量 (L/min)	测试谱线 (nm)
1150	10	50	1.0	257.6

调整好仪器设备后, 将标准溶液依次按照浓度由低至高的顺序导入 ICP-OES 雾化器进行分析测定, 并以目标元素的质量浓度为横坐标, 其对应的发射强度值为纵坐标建立标准曲线。绘制完成标准曲线后, 按照与建立标准曲线相同的条件和步骤对试样溶液进行测定。

2 结果与分析

2.1 交换时间的选择

在交换性锰的浸提过程中, 提取效率受到交换时间、振荡频率、浸提温度、浸提剂加入量等条件因素的影响, 因此开展单因素变量条件试验进行最佳操作条件的选择。其中, 交换时间分为振荡时

间、总交换时间、间隔时间、间歇振荡时间四部分予以分别考察。

2.1.1 振荡时间的选择

在振荡时间条件的考察中, 称取 5.0 g 供试样品, 加入 50.0 mL 乙酸铵浸提剂, 固定振荡频率为 170 r/min, 浸提温度为 25 °C, 选择 10、20、30、40、50 min 作为变量开展振荡时间条件试验。振荡结束后放置 6 h, 期间每隔 30 min 振荡 5 min, 过滤后测试, 三平行平均结果如表 3 所示。

表 3 振荡时间对测试结果的影响

振荡时间 (min)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
10	9.51	5.46	13.1	4.72
20	11.9	6.95	14.8	6.16
30	12.8	7.58	15.3	6.80
40	13.3	8.03	16.0	7.42
50	14.0	8.32	16.8	7.74
标准值 (mg/kg)	12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

试验结果证明了振荡时间对于浸提效果有积极影响, 随着振荡时间的增加, 浸提量升高。在 20 ~ 40 min 时间范围内, 土壤样品的提取结果均在标准值范围内。振荡提取时间过短 (10 min) 或过长 (50 min), 均使结果偏离标准值, 这说明振荡时间短导致交换性锰的提取不完全, 而过长时间的振荡提取, 会将其他形态的锰元素浸提出来, 测得标准物质含量偏高。综合考量浸提合格率、工作效率、生产成本等因素影响, 将振荡时间确定为 30 min。

2.1.2 总交换时间的选择

在振荡时间固定在 30 min、振荡频率固定在 170 r/min、浸提温度固定在 25 °C 的条件下, 对总交换时间进行考察, 期间每隔 30 min 振荡 5 min, 测试结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 总交换时间过短, 交换不完全, 导致结果偏低, 部分标准物质测试结果达不到标准值范围, 当总交换时间为 6 ~ 10 h 时, 检测结果无明显变化, 说明在总交换时间达到 6 h 时, 交换性锰提取完全, 考虑到前处理工作的效率, 确定 6 h 为最佳总交换时间。



表 4 总交换时间对测试结果的影响

总交换时间 (h)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
2	8.19	5.11	11.4	4.35
4	11.1	6.88	13.7	6.03
6	12.6	7.55	15.1	6.88
8	12.8	7.59	15.3	6.97
10	12.9	7.61	15.5	7.09
标准值 (mg/kg)	12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

2.1.3 间隔时间的选择

向 5.0 g 样品中加入 50.0 mL 乙酸铵浸提剂, 设置振荡时间为 30 min、振荡频率为 170 r/min、浸提温度为 25℃、总交换时间为 6 h, 期间每隔 10、20、30、40、50 min 振荡 5 min, 每个样品进行 3 次平行测试, 测试结果平均值如表 5 所示。

表 5 间隔时间对测试结果的影响

间隔时间 (min)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
10	12.9	7.56	15.5	6.88
20	13.1	7.52	15.5	6.91
30	13.0	7.55	15.2	6.84
40	12.3	7.34	14.8	6.73
50	11.9	6.92	14.7	6.69
标准值 (mg/kg)	12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

通过对间隔时间的考察发现, 间隔时间在 10 ~ 30 min 之间时, 测试结果没有明显差异, 当间隔时间超过 40 min 时, 测试结果虽然在标准值范围内, 但是相对偏低, 在考虑人员操作等因素后, 选择 30 min 为最佳间隔时间。

2.1.4 间歇振荡时间的选择

在振荡时间为 30 min、振荡频率为 170 r/min、浸提温度为 25℃的条件下进行交换性锰的提取, 总交换时间为 6 h, 期间每隔 30 min 间歇振荡 1 次, 间歇振荡时间分别设置为 1、3、5、7、9 min, 测试结果如表 6 所示。

表 6 间歇振荡时间对测试结果的影响

间歇振荡 时间 (min)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
1	12.4	7.45	14.3	6.53
3	12.6	7.63	14.6	6.63
5	13.0	7.50	14.8	6.77
7	13.3	7.56	15.2	6.85
9	12.9	7.61	15.6	7.03
标准值 (mg/kg)	12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

由表 6 可知, 间歇振荡时间对测试结果没有明显影响, 但在平行样品的测试中发现, 在间歇振荡时间为 1 和 3 min 时, 样品平行性不理想, 综合考虑, 确定间歇振荡时间为 5 min。

2.2 振荡频率的选择

在交换态的浸提过程中, 振荡频率的选择同样直接影响着浸提结果, 本部分考察了振荡频率对交换性锰浸提取结果的影响。准确称取 5.0 g 样品, 加入 50.0 mL 乙酸铵浸提剂, 在振荡时间为 30 min、浸提温度为 25℃的条件下, 使用智能精密型摇床分别设置振荡频率为 130、150、170、190、210 r/min 进行条件选择试验, 样品总交换时间为 6 h, 期间每隔 30 min 间歇振荡 5 min, 每个样品进行 3 次平行试验, 测试结果取平均值, 如表 7 所示。

表 7 振荡频率对测试结果的影响

振荡频率 (r/min)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
130	9.14	5.75	11.9	5.64
150	12.0	7.03	14.3	6.03
170	12.9	7.59	15.3	6.78
190	13.5	8.12	15.9	7.37
210	13.4	8.17	16.1	7.33
标准值 (mg/kg)	12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

从测试结果可以看出, 振荡频率为 170 r/min 时, 交换性锰的提取效果最佳, 振荡频率较低时 (130 r/min), 提取值偏低, 说明提取不完全。振荡频率在 190 r/min 时, 有部分测试结果超出标准值范围, 振荡频率在 210 r/min 时, 测试结果不稳定, 分析原因为振荡频率过高, 导致浸提液会剧烈飞溅到浸提瓶顶部甚至造成外渗, 浸提剂不能与土壤样

品充分混合，造成结果不稳定，根据实际操作难易程度，选择（170±10）r/min 为最佳振荡频率。

2.3 浸提温度的选择

准确称取 5.0 g 样品，加入 50.0 mL 乙酸铵浸提剂，固定振荡时间为 30 min、振荡频率为 170 r/min，分别在 15、20、25、30、35℃条件下考察不同浸提温度对交换性锰提取效果的影响。每个样品均进行 3 次平行试验，最终结果取平均值，如表 8 所示。

表 8 浸提温度对测试结果的影响				
浸提温度 (℃)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
15	10.1	5.91	13.1	5.43
20	12.1	6.92	14.0	6.14
25	12.7	7.42	14.7	6.81
30	13.4	8.14	15.4	7.33
35	14.0	8.99	16.4	7.61
标准值 (mg/kg)	12.7±0.8	7.53±0.62	15.0±1.3	6.80±0.76

通过温度条件试验结果可以看出，在 20 ~ 30℃范围内，样品测定值均在标准值范围内。当温度过低或者过高时，测试结果不准确，部分样品测定值超出标准值范围，同时考虑前处理操作的可行性，选择最佳温度为（25±2）℃。

2.4 浸提剂加入量的选择

选择振荡时间为 30 min、振荡频率为 170 r/min、浸提温度为 25℃，准确称取 5.0 g 样品，分别加入乙酸铵浸提剂 25.0、50.0、75.0、100.0、125.0 mL 进行浸提剂加入量条件试验，在总交换时间为 6 h 内，每隔 30 min 振荡 5 min，过滤后使用 ICP-OES 进行测试，测试结果为 3 次平行样品测定结果平均值，结果如表 9 所示。

表 9 浸提剂加入量对测试结果的影响				
浸提剂 加入量 (mL)	测定值 (mg/kg)			
	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
25.0	10.1	5.91	13.0	5.01
50.0	12.9	7.64	15.0	6.78
75.0	13.3	8.06	15.6	7.12
100.0	14.1	8.87	16.2	7.63
125.0	14.6	9.02	16.3	7.70
标准值 (mg/kg)	12.7±0.8	7.53±0.62	15.0±1.3	6.80±0.76

浸提剂加入量少，浸提不完全，测试结果偏低；随着加入量的增加，浸提效果逐渐变好，在乙酸铵浸提剂加入量为 50.0 mL 时，浸提效果最佳，但是加入过多的浸提剂又会稀释待测锰的浓度，影响测试准确度，也会造成不必要的浪费。故综合考虑，当称样量为 5.0 g 时，浸提剂的最佳加入体积为 50.0 mL。

2.5 标准曲线与检出限

在仪器最佳工作条件下测试配制好的锰标准溶液系列，绘制标准曲线，拟合结果表明，锰元素浓度在 0.0 ~ 6.0 mg/L 时，标准曲线的相关系数大于 0.9997。

采用选定的最佳浸提条件，选择低含量样品进行 11 次平行测试，计算标准偏差和方法检出限，结果如表 10 所示。

表 10 方法检出限		
平行样	序号	锰试样
测定结果 (mg/kg)	1	0.451
	2	0.425
	3	0.411
	4	0.348
	5	0.381
	6	0.379
	7	0.424
	8	0.355
	9	0.443
	10	0.438
	11	0.363
平均值 (mg/kg)		0.402
t 值		2.764
标准偏差 (mg/kg)		0.038
检出限 (mg/kg)		0.104
检出下限 (mg/kg)		0.415

2.6 方法精密度和准确度

分别称取 5.0 g 的 HTSB-1、HTSB-2、HTSB-5、HTSB-6 4 种标准物质样品，在最佳浸提条件下进行 12 次样品平行测试，计算相对标准偏差，结果如表 11 所示。从表 11 可以看出，土壤标准样品的相对标准偏差为 1.11% ~ 2.45%，方法精密度较高，准确性较好，满足日常检测要求。

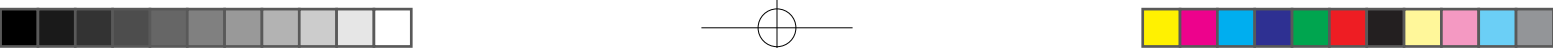


表 11 方法精密度和准确度测试结果

平行样		HTSB-1	HTSB-2	HTSB-5	HTSB-6
测定结果 (mg/kg)	1	12.6	7.50	15.3	6.38
	2	13.1	7.45	15.1	6.51
	3	12.7	7.59	15.5	6.43
	4	12.9	7.45	14.7	6.62
	5	13.1	7.62	15.4	6.73
	6	12.5	7.52	15.0	6.25
	7	12.6	7.46	14.4	6.41
	8	12.8	7.62	15.5	6.57
	9	12.4	7.43	14.9	6.46
	10	13.0	7.61	15.4	6.31
	11	12.5	7.43	14.6	6.58
	12	12.8	7.64	15.2	6.59
平均值 (mg/kg)		12.8	7.53	15.1	6.49
标准偏差 (mg/kg)		0.239	0.084	0.369	0.139
相对标准偏差 (%)		1.88	1.11	2.45	2.14
标准值 (mg/kg)		12.7 ± 0.8	7.53 ± 0.62	15.0 ± 1.3	6.80 ± 0.76

2.7 实际样品测试

分别取河北承德潮褐土样品、内蒙古赤峰褐土样品、湖南常德水稻土样品、吉林长春黑土样品、山东济南褐土样品,按照本方法实施方案与 LY/T 1263—1999 标准方法(原子吸收分光光度法)进行三平行样品比对测定,测试结果如表 12 所示。

表 12 实际样品比对测试结果

土壤样品	测试结果 (mg/kg)		相对偏差 (%)
	本方法	标准方法	
承德潮褐土	23.3	21.9	3.10
内蒙古赤峰褐土	36.9	39.1	2.89
湖南常德水稻土	53.7	52.6	1.03
吉林长春黑土	71.3	68.4	2.08
山东济南褐土	40.5	42.7	2.64

测试结果显示,2 种方法测试结果的相对偏差均小于 5%,符合标准方法质控规定,且满足样品分析要求。

3 讨论与结论

土壤中交换性锰是指通过静电作用吸附在土壤各固相表面的二价锰,活动性较强,能采用交换剂对其进行提取^[12-13]。冯朝军等^[14]按照行业标准运用 ICP-OES 直接测定了土壤中交换性锰和易还原

锰,实现了土壤中交换性和易还原锰的同时测定,但是缺少对前处理条件的考察。金茜^[15]用乙酸铵溶液提取土壤中的交换性锰,采用原子吸收分光光度法进行测试,确定了乙酸铵溶液的最佳浓度、最佳酸度、最佳固液比,但对于其他影响测试结果的前处理条件没有进行系统性、完整性考察,没有很好地解决前处理不稳定的问题。鉴于此,本研究中采用双层智能精密振荡器作为交换性锰提取的前处理设备,不但能显著提高工作效率,而且能对浸提温度、振荡频率、振荡时间进行准确控制,辅以 ICP-OES 对样品进行测试,大大提高了样品分析测试的准确性。通过对交换时间、浸提温度、振荡频率和浸提剂加入量进行考察,综合考虑检测结果准确度、工作效率、节约成本等因素,确定振荡时间为 30 min,总交换时间为 6 h,间隔时间为 30 min,间歇振荡时间为 5 min,振荡频率为 (170 ± 10) r/min,浸提温度为 (25 ± 2) °C,浸提剂加入量为 50.0 mL 为最佳前处理条件。采用最佳前处理条件对 4 种标准物质进行交换性锰提取,以 ICP-OES 进行测试,测定结果准确可靠,方法检出限低,准确度和精密度高。

参考文献:

[1] 黄作明,黄珣.微量元素与人体健康[J].微量元素与健康研究,2010,27(6):58-62.

[2] 郝万鹏,杨胡,张卫星.微量元素与人类健康的关系[J].现代检验医学杂志,2004,19(4):59-61.

[3] 马彦平,石磊,何源.微量元素铁、锰、硼、锌、铜、钼营养与人体健康[J].肥料与健康,2020,47(5):12-17.

[4] 吴茂江.锰与人体健康[J].微量元素与健康研究,2007,24(6):69-70.

[5] 任春生,廖海平,鲍惠君,等.熔融制样-X射线荧光光谱法快速测定复合肥中的磷、钾、钙、镁、锰、铁、铜、钠、锌和铝[J].中国土壤与肥料,2011(1):88-91.

[6] 徐永昊,聂军,鲁艳红,等.减施化肥下紫云英翻压量对土壤团聚体及铁锰氧化物的影响[J].中国土壤与肥料,2020(6):15-24.

[7] 路喆,黄鹏,王玉忠.喷施锌、硼、锰肥对兰州百合干物质积累分配、产量和氮磷吸收的影响[J].中国土壤与肥料,2011(1):39-43.

[8] 陈波,马玲,王金云.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定复垦土壤中有效铜、锌、铁、锰、硫的含量[J].理化检验(化学分册),2022,58(2):166-172.

[9] 李颖,顾雪元.土壤中锰氧化物的形态及其化学提取方法综述[J].环境化学,2022,41(1):9-21.

[10] 陈春霏,洪欣,王晓飞,等.X射线荧光光谱法测定土壤和

沉积物中的锰 [J]. 岩矿测试, 2020, 39 (5): 777-784.

[11] LY/T 1263—1999, 森林土壤交换性锰的测定 [S].

[12] 李颖, 顾雪元. 土壤中锰氧化物的形态及其化学提取方法综述 [J]. 环境化学, 2022, 41 (1): 9-21.

[13] 司友斌, 王慎强, 马友华, 等. 土壤中植物有效锰的形态分级 [J]. 土壤与环境, 2000, 9 (4): 294-297.

[14] 冯朝军, 曾静. 应用电感耦合等离子体发射光谱法直接测定土壤中交换性锰和易还原锰 [J]. 资源环境与工程, 2017, 31 (5): 631-644.

[15] 金茜. 土壤中交换态和易还原态锰的原子吸收分光光度测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2009, 26 (11): 1003-1004.

Determination of exchangeable manganese in soil by constant temperature oscillation extraction-inductively coupled plasma emission spectrometry

TIAN Ge, LIU Wei, GUO Ying-chao, MA Chun-hong, ZHANG Wen-yu, GU Zhou-lei (514 Geological Brigade of North China Geological Survey Bureau, Chengde Hebei 067000)

Abstract: Manganese is one of the necessary trace elements in human body. The content of exchangeable manganese in soil directly affects the absorption of manganese by plants, and then affects human health through the food chain. In this paper, 1 mol/L ammonium acetate solution is used as the exchangeable manganese extractant, the soil samples are pretreated in a high-precision constant temperature shaking box, and the samples are analyzed and tested by inductively coupled plasma emission spectrometer. By optimizing the pretreatment operating conditions, an accurate, reliable, high-precision and stable detection method is established. The detection limit of this method is 0.104 mg/kg, The relative standard deviation (n=12) of certified soil standard samples is 1.11% ~ 2.45%. This method is compared with LY/T 1263—1999 to analyze the actual soil samples, and the relative deviation is less than 5%, which meets the quality control provisions of the standard method and the sample analysis requirements. This method is very suitable for laboratory promotion and use.

Key words: soil; exchangeable manganese; extraction conditions; inductively coupled plasma emission spectrometer