

# 电感耦合等离子体光谱法测定土壤中的全硫

王 斌\*, 毛 静, 张 勇, 巩 琪

(核工业二〇三研究所, 陕西 西安 710086)

**摘 要:** 硫元素在植物中属于重要的中量元素, 是继氮、磷、钾后第 4 位主要营养成分, 是所有植物生长发育不可缺少的元素之一。硫在植物生长发育及代谢过程中具有重要的生理功能。土壤全硫能够反映出土壤硫的生态和环境效应, 因此, 对土壤全硫的测定显得至关重要。以硝酸-双氧水为消解体系, 对土壤样品进行消解, 将土壤中不同形态的硫转化为可溶性无机硫, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中全硫含量。称取 0.25 g 土壤样品, 加入 10 mL 硝酸、5 mL 双氧水, 在 150℃ 电热板上消解样品, 剩余体积为 2 mL 左右时取下, 样品冷却至室温后定容至 25 mL, 用电感耦合等离子体光谱仪测定硫含量。实验结果表明, 分析谱线为 182.037 nm 时具有灵敏度好、干扰少的优点, 以硫含量为横坐标, 强度为纵坐标建立线性回归曲线, 其线性回归曲线为  $Y=0.001195C+0.037420$ , 线性相关系数  $R^2$  为 0.9999。在优化的条件下, 方法的检出限和定量限分别为 7 和 23 mg/kg。为了验证方法精密度, 选择不同含量级别的国家标准物质平行测定 6 次, 结果显示, 相对标准偏差为 2.2% ~ 6.8%; 绝对偏差为 2 ~ 171 mg/kg, 所有测定结果符合相应国家标准物质推荐值。

**关键词:** 全硫; 土壤; 电感耦合等离子体发射光谱; 测定

硫在土壤和沉积物中有多种赋存形式, 主要分为无机硫和有机硫<sup>[1]</sup>。一般耕层土壤中 90% 以上的硫是有机硫, 有机硫要转化为无机硫才能被作物吸收利用<sup>[2]</sup>。硫元素在植物中属于重要的中量元素, 是所有植物生长发育不可缺少的 16 种元素之一, 目前已被认为是继氮、磷、钾后第 4 位主要营养成分, 已引起国际植物营养界的高度重视<sup>[3]</sup>。硫在植物生长发育及代谢过程中具有重要的生理功能, 如合成蛋白质、参与酶活性、合成其他生物活性物质、影响叶绿素组成、影响氮素代谢、合成挥发性含硫物质等<sup>[4]</sup>。土壤中的全硫能够反映出土壤硫的生态和环境效应, 因此, 对土壤全硫的检测显得至关重要。2022 年启动的全国第三次土壤普查工作中全硫为必测项目。目前, 有关全硫测定的国家或行业标准仅有《森林土壤全硫的测定》(LY/T 1255—1999) 和《土壤分析技术规范(第二版)》。全硫的测定通常采用硫酸钡比浊法<sup>[5-7]</sup>、硫酸钡重量法<sup>[8-9]</sup>、EDTA 滴定法<sup>[6, 10]</sup>、离子色谱法<sup>[3, 11]</sup>、X 射线荧光光谱法<sup>[12-13]</sup>、燃烧碘量

法<sup>[14-15]</sup>、高频燃烧-红外碳硫分析法<sup>[16-17]</sup>。采用电感耦合等离子体发射光谱法测定目标物<sup>[18-20]</sup>具有操作简单, 分析速度快, 线性范围广, 灵敏度高, 精密度和准确度好, 能够适合大批量样品分析检测等优点。有学者通过不同前处理手段实现了电感耦合等离子体发射光谱法对土壤中全硫的检测<sup>[21-23]</sup>, 通过对前人工作的总结以及大量的实验和分析, 提出了一种新的前处理方法, 联合电感耦合等离子体发射光谱仪实现对土壤全硫的测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

试剂: 硝酸银 (AR, 国药集团有限公司), 盐酸 (GR, 国药集团有限公司), 双氧水 (AR, 国药集团有限公司), 钾、钠、钙、镁、铁、铝单元素标准溶液 (10 mg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心), 硫单元素标准溶液 (1000  $\mu\text{g/mL}$ , 国家有色金属及电子材料分析测试中心), GBW07404、GBW07407、GBW07423、GBW07426、GBW07447、GBW07451、GBW07453、GBW07303a、GBW07305a、GBW07364 等标准物质 (地球物理地球化学勘查研究所), 实验用水由 Milli-Q HX-7080 制水机制备。

### 1.2 主要仪器

仪器: 电热板 (SB-3.6-4 上海实研电炉有限公

收稿日期: 2023-06-06; 录用日期: 2023-08-05

作者简介: 王斌 (1985-), 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方法为岩石矿物分析与环境分析, E-mail: tianya8039@163.com。同时为通讯作者。

司), 电子天平 (BP-221S, 德国赛多利斯), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICPS-7510, 日本岛津), 制水机 (Milli-Q HX-7080, 美国密理博公司)。

### 1.3 实验方法

准确称取 0.2500 g (精确至 0.0001 g) 样品于 50 mL 坩埚中, 加入少量水润湿, 加入 10 mL 硝酸, 然后加入 5 mL 双氧水, 置于 150℃ 电热板上加热消解, 待烧杯中溶液剩余 2 mL 左右, 取下冷却, 定容至 25 mL 容量瓶中, 以水定容, 待澄清后于电感耦合等离子体发射光谱仪上测量。

### 1.4 计算公式

土壤样品中全硫含量依据公式 (1) 进行计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad (1)$$

式中,  $\omega$ : 土壤中全硫含量, mg/kg;  $C$ : 校准曲线上查得样品消解液中硫元素含量,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $C_0$ : 校准曲线上查得空白消解液中硫元素含量,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $V$ : 样品消解液定容体积, mL;  $m$ : 取样质量, g。

### 1.5 校准曲线

分别吸取硫单元素标准溶液 0、0.20、0.50、2.00、5.00、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 硝酸, 用水定容至刻度, 此时溶液中硫浓度分别为 0、2、5、20、50、100  $\mu\text{g/mL}$ , 依据实验方法 (1.3) 以及计算公式 (1), 对应样品硫含量分别为 0、200、500、2000、5000、10000 mg/kg。用 ICPS-7510 电感耦合等离子体发射光谱法测定, 在优化的条件下, 分析谱线为 182.037 nm 进行测量, 以样品中全硫含量为横坐标, 信号强度为纵坐标建立线性回归曲线, 如图 1 所示, 其线性回归曲线为  $Y=0.001195C+0.037420$ , 线性相关系数  $R^2$  为 0.9999。

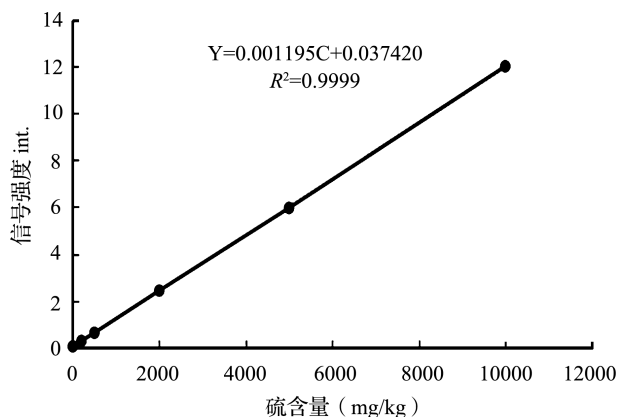


图 1 线性回归曲线

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件设置

电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件: RF 发生器功率为 1.8 KW, 工作频率为 28.0 MHz, 冷却气流量为 14 L/min, 载气流量为 1.2 L/min, 辅助气流量为 0.6 L/min, 观察方向为水平, 观察高度 15 mm, 分析谱线为 182.037 nm, 溶液提取时间为 20 s。

### 2.2 分析谱线选择

电感耦合等离子体发射光谱仪测定硫推荐选择的 3 条谱线分别为最灵敏线 180.731 nm、次灵敏线 182.037 nm, 以及第三灵敏线 182.625 nm, 其中 180.731 nm 处背景最低, 182.037 nm 处背景次之, 182.625 nm 处背景最高。用 2  $\mu\text{g/mL}$  的硫标准溶液进行测试, 180.731 nm 处和 182.037 nm 处峰型良好, 182.625 nm 处不仅背景高, 而且峰型受到干扰, 其图谱如图 2 所示。因此, 182.625 nm 不适合作为分析线。

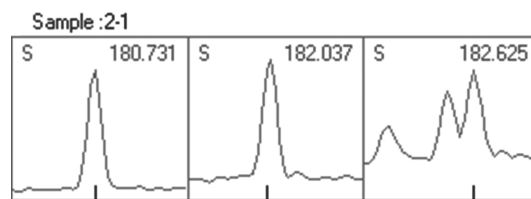


图 2 不同分析线下的峰型图

注: S 浓度为 2  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.3 干扰实验

电感耦合等离子体发射光谱仪测量主要的干扰为光谱干扰, 采用硝酸-双氧水消解土壤样品, 消解液中主要存在的阳离子有钾、钠、钙、镁、铁、铝。在 ICPS-7510 型电感耦合等离子体发射光谱仪上选择测量元素为硫, 选择 180.731 和 182.037 nm 同时为分析线, 测量钾、钠、钙、镁、铁、铝不同元素溶液浓度分别为 100  $\mu\text{g/mL}$  时, 对硫测量的影响情况。

用 0、2、5、20、50、100  $\mu\text{g/mL}$  硫标准溶液绘制标准曲线, 分别用 100  $\mu\text{g/mL}$  钾、钠、钙、镁、铁、铝溶液进行测定, 其结果如表 1 所示。在 180.731 nm 处, 钙对硫的测定产生了正干扰, 100  $\mu\text{g/mL}$  钙溶液对硫浓度影响为 1.21  $\mu\text{g/mL}$ , 镁对硫的测定也产生了正干扰, 100  $\mu\text{g/mL}$  镁溶液对硫浓度影响为 0.06  $\mu\text{g/mL}$ , 其他元素对硫的测定无干扰; 在 182.037 nm 处, 仅有镁对硫的测定产生

了正干扰, 100  $\mu\text{g/mL}$  镁溶液对硫浓度影响为 0.08  $\mu\text{g/mL}$ 。一般认为, 当干扰小于曲线最低点 10%, 则干扰可以忽略。因此, 在 180.731 nm 处, 钙对硫的测定产生不可忽略的干扰。182.037 nm 是电感耦合等离子体发射光谱测量硫的最佳分析谱线。

表 1 不同元素对硫测定干扰情况 ( $\mu\text{g/mL}$ )

元素	浓度	硫	
		180.731 nm	182.037 nm
钾	100	0	0
钠	100	0	0
钙	100	1.23	0
镁	100	0.06	0.08
铁	100	0	0
铝	100	0	0

#### 2.4 消解液条件的选择

选择王水、逆王水和硝酸-双氧水混合溶液分别作为消解液, 研究不同消解液的效果, 并验证消解过程中消解液蒸干与不蒸干的消解效果。蒸干是指待消解液在消解后完全挥发; 残渣用 10 mL 1:3 硝酸溶液提取, 冷却后定容; 不蒸干是指待消解至

消解液残余 2 mL 左右, 取下冷却后定容。选用多个国家标准物质进行实验, 相关结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 王水和逆王水消解后, 测量结果偏低, 使用硝酸-双氧水消解后, 测量结果符合推荐值, 原因是王水、逆王水和硝酸双氧水的氧化性能逐渐增强, 氧化性越强对于土壤样品中的有机硫具有更好的消解作用。3 种消解液蒸干后测定的结果均比不蒸干测量结果偏低, 且钙含量高的样品, 蒸干后测量值明显低于不蒸干后测量结果。这是由于样品蒸干后, 硫酸根与钙、钡等形成硫酸钙、硫酸钡等微溶或不溶沉淀, 用 10 mL 1:3 硝酸溶液无法在短时间内完全溶解沉淀, 造成结果偏低。因此, 后续实验中采用硝酸-双氧水消解, 剩余 2 mL 左右取下冷却后定容待测。

#### 2.5 方法检出限

在优化的条件下, 依据实验流程制备 11 份空白溶液并在优化条件下进行测定, 统计并计算 11 次测量信号强度的标准偏差 (SD), 以 3SD/K (K 为曲线斜率) 作为其检出限, 以 10SD/K 作为定量限, 得出方法的检出限和定量限分别为 7 和 23  $\text{mg/kg}$ , 相应结果如表 3 所示。

表 2 不同前处理方法对测量结果的影响

样品	推荐值		测定值					
	S ( $\text{mg/kg}$ )	CaO (%)	15 mL HCl:HNO <sub>3</sub> (3:1)		15 mL HCl:HNO <sub>3</sub> (1:3)		10 mL HNO <sub>3</sub> 和 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
			蒸干	不蒸干	蒸干	不蒸干	蒸干	不蒸干
GBW07404	180	0.26	137	142	153	157	178	178
GBW07407	250	0.16	176	182	205	212	257	263
GBW07423	241	5.00	122	155	143	224	154	231
GBW07426	154	5.83	98	107	107	148	133	162
GBW07447	7000	6.80	3487	5249	3854	6032	4140	6925
GBW07451	440	1.09	281	313	359	380	424	435
GBW07453	2000	0.34	1394	1562	1926	1975	1983	1892
GBW07303a	2700	0.44	2185	2214	2300	2504	2597	2743
GBW07305a	2400	0.77	1855	2008	2151	2259	2302	2415
GBW07364	6700	4.09	3104	5155	3199	6060	3279	6529

表 3 方法检出限与定量限

元素	信号强度	SD	检出限 3SD/K ( $\text{mg/kg}$ )	定量限 10SD/K ( $\text{mg/kg}$ )
S	0.060377, 0.057522, 0.062101, 0.058865, 0.059934, 0.061544, 0.063587, 0.056149, 0.060631, 0.065719, 0.061143	0.008	7	23

## 2.6 方法精密度与准确度

在优化的条件下,对不同含量级别的国家标准物质样品平行测定6次,分别计算每个样品的相对标准偏差(RSD)以及绝对偏差,考察方法的精密度与准确度。其结果如表4所示,不同含量样品测试的相对标准偏差为2.2%~6.8%,方法精密度良好;绝对偏差为2~171 mg/kg,测试结果与推荐值相符。

表4 方法精密度与准确度

样品	推荐值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	绝对偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (n=6)(%)
GBW07404	180	178	2	6.8
GBW07407	250	263	13	4.2
GBW07423	241	231	10	3.0
GBW07426	154	162	8	3.1
GBW07447	7000	6925	75	2.2
GBW07451	440	435	5	6.1
GBW07453	2000	1892	108	4.6
GBW07303a	2700	2743	43	4.0
GBW07305a	2400	2415	15	4.9
GBW07364	6700	6529	171	5.8

## 3 结论

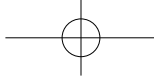
建立了以硝酸-双氧水为消解体系结合电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中全硫的新方法,相比重量法、比浊法、燃烧碘量法等传统方法,该方法操作简单,样品处理效率高,测量精密度好,准确度高,适用于大量样品处理的检测,便于推广应用。

### 参考文献:

- [1] 王洋,张露露,张霞,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地球化学样品中的全硫[J]. 化工矿产地质, 2021, 43(3): 259-263.
- [2] 李书田,林葆,周卫. 土壤硫素形态及其转化研究进展[J]. 土壤通报, 2001, 32(3): 132-135.
- [3] 孙翠香,刘婷琳,毕鸿亮,等. 碱熔-离子色谱法测定土壤中全硫的研究[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1980-1983.
- [4] 李金凤. 大豆硫素营养及硫肥肥效研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2003.
- [5] 刘龙,胡晓,杨璐晖,等. 土壤全硫测定方法的改进及其

在燃煤电厂周边土壤分析中的应用[J]. 中国土壤与肥料, 2019(2): 216-220.

- [6] 全国农业技术推广中心. 土壤分析技术规范[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [7] 张玉荣,禹飞. 土壤中全硫的测定[J]. 安徽农学通报, 2008, 14(9): 217.
- [8] 王婕,展宗波. 硫酸钡重量法测定银精矿中的硫量[J]. 甘肃冶金, 2019, 41(3): 127-129.
- [9] 张志勇,陈述,李子尚,等. 改进的碳酸钠-氧化锌半熔-硫酸钡重量法测定重晶石中的硫[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 575-578.
- [10] LY/T 1255-1999, 森林土壤全硫的测定[S].
- [11] 路兴和,曹洪涛,陈俊. 硝酸镁法消解-离子色谱法测定城市污泥中的全硫[J]. 中国给水排水, 2015, 31(24): 109-111.
- [12] 吕胜男,张兵兵,杨园,等. 粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中硫和氯[J]. 冶金分析, 2022, 42(10): 24-29.
- [13] 刘静,马慧侠,彭展,等. 高硫铝土矿浮选硫精矿的XRF分析方法研究[J]. 轻金属, 2020(11): 52-56.
- [14] 马一嘉,罗冰虹,谭凯馨. 高温燃烧碘量法测定土壤中总硫含量的方法优化[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 25-28.
- [15] 李振,李志伟,陈浩凤. 燃烧碘量法-光电滴定测定地质样品中的硫[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(6): 727-730.
- [16] 张明杰,戴雪峰,陆丁荣,等. 高频燃烧-黄外碳硫仪用于农用地土壤质量调查样品中碳硫的快速测定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 139-142.
- [17] 张鑫. 高频燃烧红外吸收光谱法测定铀矿石中的硫[J]. 2017, 36(2): 156-160.
- [18] 许晓辉,谷周雷,张晓敏,等. 电感耦合等离子体光谱法同时测定不同类型地质样品七种元素方法的研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(5): 1218-1222.
- [19] 金一,安帅,宋丽华. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体光谱法和质谱法测定东北黑土中32种特征成分的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 51(12): 1074-1081.
- [20] 胡艳巧,程文翠,支云川,等. 四酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中多种元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(11): 1312-1316.
- [21] 石友昌,陈贵仁,赵萌生,等. 酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法和燃烧-红外吸收法测定不同类型地球化学样品中的硫[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 663-672.
- [22] 曹成东,魏秩. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法快速测定土壤中全硫[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1546-1548.
- [23] 刘泽斌,刘守廷,蒋天成,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中全硫、全磷和全钾[J]. 中国土壤与肥料, 2017(5): 147-151.



**Determination of total sulfur in soil by inductively coupled plasma spectrometry**

WANG Bin\*, MAO Jing, ZHANG Yong, GONG Qi (No.203 Research Institute of Nuclear Industry, Xi'an Shaanxi 710086)

**Abstract:** Sulfur is an important medium element in plants. It is the fourth major nutrient after nitrogen, phosphorus and potassium, and is one of the indispensable elements for the growth and development of all plants. Sulfur plays an important role in plant growth, development and metabolism. The total sulfur in soil can reflect the ecological and environmental effects of soil sulfur, so the detection of total sulfur in soil is very important. The soil sample was digested with nitric acid-hydrogen peroxide as the acid digestion system, different forms of sulfur in the soil was converted into soluble inorganic sulfur. The content of sulfur in soil was determined by inductively coupled plasma emission spectrometer. 0.25 g of soil sample was added to 10 mL of nitric acid and 5 mL of hydrogen peroxide, the sample was digested on a 150°C electric heating plate, and was taken down at the remaining volume of about 2 mL. After the sample was cooled to room temperature, the volume was fixed to 25 mL, and determined the sulfur content by inductively coupled plasma spectrometer. The test results showed that when the spectral analysis line was 182.037 nm, it had the advantages of good sensitivity and less interference. A linear regression curve was established with the sulfur content of the sample as the abscissa and the strength as the ordinate. The linear regression curve was  $Y=0.001195C+0.037420$ , and the linear correlation coefficient  $R^2$  was 0.9999. Under the optimized conditions, the detection limit and quantitative limit of the method were 7 and 23 mg/kg, respectively. In order to verify the precision of the method, the national standard materials of different content levels were selected for parallel determination for six times, and the results showed that the relative standard deviation was 2.2%-6.8%. The absolute deviation was 2-171 mg/kg, all test results met the recommended values of national standard materials.

**Key words:** total sulfur; soil; inductively coupled plasma emission spectroscopy; determination