

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.23493

磁力搅拌-电感耦合等离子体发射光谱测定 石灰性土壤中交换性盐基

王 华, 和振云, 李凯学, 张清华, 王玉功, 余志峰

(甘肃省地质矿产勘查开发局第三地质矿产勘查院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 以磁力搅拌提取、离心对土壤样品进行前处理, 等离子体发射光谱法测定样品交换液中交换性钾、钠、钙、镁 4 项盐基。研究出一套适合批量农业土壤交换性盐基的测试方法, 方法简便、高效节能、稳定、易于掌握。方法检出限为交换性钾 0.025 cmol/kg, 交换性钠 0.028 cmol/kg, 交换性钙 0.040 cmol/kg, 交换性镁 0.019 cmol/kg; 方法精密度的标准偏差 ($n=6$) 为 1.46% ~ 4.93%, 均小于 5%, 国家有证标准物质的测定结果与推荐值一致, 满足质控要求。

关键词: 磁力搅拌; 农业土壤; 交换性钾、钠、钙、镁; 等离子体发射光谱

钾、钠、钙、镁均是植物生长的必需元素^[1]。交换性盐基是指土壤胶体吸附的碱金属和碱土金属离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})。各个离子的总和为交换性盐基总量, 它与阳离子交换量之比即为土壤盐基饱和度。盐基饱和度是土壤的特性, 可为土壤改良利用和土壤分类提供重要依据^[2]。交换性钾、钠、钙、镁的测定在农业生产中尤为重要, 也是第三次全国土壤样品普查中重要的检测指标, 因此, 明确土壤中交换性钾、钠、钙、镁的含量, 对研究土壤肥力, 合理施肥, 提高农作物的产量和品质有重要的意义^[3]。

目前, 石灰性土壤、碱化土交换性盐基测定常常依据的是土壤分析技术规范^[4]和 NY/T 1615—2008^[5], 规范中大多采用的是淋洗的方式进行样品前处理, 原子吸收光度法测定交换性钙、镁, 火焰光度法测定交换性钾、钠。采用淋洗法前处理时, 针对有机质含量高或者黏粒组分含量高的样品, 在洗盐和交换过程中淋洗速度较慢, 在批量样品的处理方面效率比较低。近几年也有一些关于土壤交换性盐基测定的文献报道^[6-10], 采用振荡提取、离心过滤^[9-10]代替淋洗, 克服了淋洗速度慢的缺点, 但是每个样品离心后都需要手动玻棒搅拌进行样品混

匀, 在实际样品前处理时需要进行多次的洗盐和交换, 使得此法在批量样品处理方面也存在效率低、手工操作繁琐等缺点。在前人研究的基础上^[11-13], 将前处理改进为磁力搅拌、离心进行多次洗盐和交换, 等离子体发射光谱法测定。选取甘肃、云南、河北、吉林、内蒙有代表性的 5 个省 (自治区) 的石灰性土壤各 1 个, 共 5 个不同样品, 每个土壤样品平行实验 10 份, 共计 50 件石灰性土壤样品, 前处理采用 3 种不同方法, 等离子体发射光谱法测定交换性钾、钠、钙、镁。结果表明, 3 种不同实验结果并无明显差异, 但是针对批量样品, 从人力效率上进行对比, 采用磁力搅拌-离心从人员及处理时间上明显优于另外两种方式, 实现了样品前处理的简便、高效操作。

选取国家有证标准物质进行实验, 结果表明方法的线性范围宽, 标准曲线的线性相关系数良好, 检出限低, 检测结果准确度高、精密度好, 满足土壤交换性盐基测定的质控要求。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

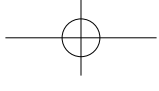
乙醇溶液 (70%): 量取 737 mL 乙醇 (95%), 用水稀释至 1000 mL; 氯化铵-乙醇交换液: 称取 5.35 g 氯化铵溶于 950 mL 乙醇溶液中, 以氨水 (1+1) 或盐酸溶液 (1+1) 调节 pH 至 8.50, 再用配置好的 70% 乙醇溶液定容至 1000 mL;

钙标准溶液: BWB 2455—2016, $\rho(Ca) = 10.00$ mg/mL, 北京北方伟业计量技术研究院;

收稿日期: 2023-08-18; 录用日期: 2023-10-14

基金项目: 甘肃省科技厅重点研发计划 (2020 年度) 项目 (20YF3GA010); 甘肃自然资源厅 2024 年青年人才团队项目 (农业土壤有效态标准样品研制及青年人才培养)。

作者简介: 王华 (1984-), 工程师, 硕士研究生, 研究方向为农业土壤、地质环境样品分析测试。E-mail: 522637170@qq.com。



钠标准溶液: GNM-SNA-001—2013, $\rho(\text{Na}) = 10.00 \text{ mg/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心;

镁标准溶液: BWB 2453—2016, $\rho(\text{Mg}) = 10.00 \text{ mg/mL}$, 北京北方伟业计量技术研究院;

钾标准溶液: GNM-SK-001—2013, $\rho(\text{K}) = 10.00 \text{ mg/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心;

实验用水: 去离子水 (电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$);

磁力搅拌器: 上海雷磁磁力搅拌器, 转速可调节;

离心机: 凯特数显台式离心机 TD5G, 转速为 4000 r/min ;

pH 计: 上海雷磁 PHS-3E 型 pH 计;

电感耦合等离子体发射光谱仪: 赛默飞 iCAP 7000 SERIES。

1.2 实验方法

准确称取风干后过 2 mm 孔径筛的土壤样品 5.00 g , 放入 100 mL 圆底离心管中, 加入 50 mL 70% 乙醇溶液, 用磁力搅拌器搅拌 30 min , 静置过夜。静置好后离心, 将乙醇溶液倾去, 再加入 30 mL 70% 乙醇溶液, 磁力搅拌器搅拌 5 min , 继续离心后倒去滤液, 再加入 30 mL 70% 乙醇溶液重复上述工作, 最后检验无 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 至此洗盐过程结束。

在上述洗涤结束的离心管中加入 60 mL 氯化铵-乙醇交换液, 先磁力搅拌 30 min , 再离心, 将滤液收集到 250 mL 容量瓶中, 继续加入 50 mL 交换液, 重复以上操作进行交换 3 次, 最终用交换液进行定容。

准确量取上述浸出液 50.00 mL , 在电热板 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 蒸干, 冷却后加入 10 mL $(1+1)$ 稀盐酸溶解残渣, 用蒸馏水洗入 100 mL 容量瓶中, 定容。作为交换性钾、钠、钙、镁的待测液, 采用电感耦合等离子体发射光谱测定。

1.3 工作曲线

分别准确定量吸取钾、钠、钙、镁标准溶液, 配制成 $\rho(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}) = 200.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Ca}) = 2000.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 标准储备液。

吸取一定量的钾、钠、钙、镁标准贮备液, 分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL HCl $(1+1)$ 稀盐酸, 用蒸馏水冲刻度, 配制成 $\rho(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}) = 0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00, 20.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Ca}) = 0.00, 2.00, 5.00, 10.00, 50.00, 100.00, 200.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$, 摇匀备用。

1.4 测定

电感耦合等离子体发射光谱仪, 每个待测元素均

有几条分析谱线, 本实验选择 K: 766.49 nm 、Na: 589.59 nm 、Ca: 422.67 nm 、Mg: 285.21 nm 谱线进行测定。电感耦合等离子体发射光谱仪测定工作曲线的谱线强度, 以待测元素浓度为横坐标, 谱线强度为纵坐标, 绘制工作曲线。工作曲线测定完毕后, 先测定样品空白溶液, 再测定样品溶液, 通过工作曲线计算空白溶液及样品溶液中待测元素的浓度。

实验工作曲线及计算公式如下:

$$\text{交换性钙 } (1/2\text{Ca}^{2+}) (\text{cmol/kg}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m \times 20.04 \times 10} \quad (1)$$

$$\text{交换性镁 } (1/2\text{Mg}^{2+}) (\text{cmol/kg}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m \times 12.16 \times 10} \quad (2)$$

$$\text{交换性钾 } (\text{K}^+) (\text{cmol/kg}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m \times 39.10 \times 10} \quad (3)$$

$$\text{交换性钠 } (\text{Na}^+) (\text{cmol/kg}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m \times 22.99 \times 10} \quad (4)$$

式中, $\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Mg})$ 、 $\rho(\text{K})$ 、 $\rho(\text{Na})$ 分别为查标准工作曲线或求回归方程得到待测液中钙、镁、钾、钠的浓度, 单位为 $\mu\text{g/mL}$; V 表示待测液定容体积的数值, 单位为 mL ; m 表示称取试样的质量的数值, 单位为 g ; 20.04 、 12.16 、 39.10 、 22.99 分别为钙 ($1/2\text{Ca}^{2+}$)、镁 ($1/2\text{Mg}^{2+}$)、钾 (K^+)、钠 (Na^+) 的摩尔质量的数值, 单位为 g/mol ; ts 表示稀释倍数; 10 为 mmol/kg 换算为 cmol/kg 的换算系数。

2 结果与分析

2.1 前处理方式的对比

本实验分别从甘肃兰州、云南草甸、河北廊坊、吉林长春、内蒙古乌兰察布的 5 个地区各采集石灰性土壤 1 个, 每个样品平行实验 10 份, 共计 50 个石灰性样品, 采用 3 种不同的前处理方式: ①振荡-淋洗交换过滤; ②振荡提取-离心-手动搅拌; ③磁力搅拌-离心, 5 个地区样品 10 次测定结果平均值见表 1。结果表明: 采用①方式前处理时, 5 个样品的相对偏差分别为 $1.12\% \sim 5.93\%$, ②方式前处理时, 5 个样品的相对偏差分别为 $1.43\% \sim 6.73\%$, ③方式前处理时, 5 个样品的相对偏差分别为 $0.48\% \sim 4.97\%$ 。3 种不同的前处理方式, 交换性盐基检测结果无明显差异, 但是在处理批量样品时, 从需要人员、处理时间上③方式明显优于另外两种方式, 实现了样品前处理的简便、高效操作。

表 1 前处理方式对比结果

地区	样品编号	元素	①振荡－淋洗交换过滤		②振荡提取－离心－手动搅拌		③磁力搅拌－离心	
			10次平均值 (cmol/kg)	相对偏差 (%)	10次平均值 (cmol/kg)	相对偏差 (%)	10次平均值 (cmol/kg)	相对偏差 (%)
甘肃兰州	1号 (pH 7.85)	K	0.37	3.91	0.35	4.37	0.37	2.14
		Na	0.42	4.40	0.43	4.33	0.42	3.26
		Ca	5.69	2.20	5.71	1.90	5.84	0.48
		Mg	2.34	5.40	2.45	4.40	2.55	1.42
云南草甸	2号 (pH 9.07)	K	0.66	2.77	0.63	2.76	0.68	1.25
		Na	2.25	4.38	2.32	3.17	2.33	1.08
		Ca	3.78	2.32	3.50	2.68	3.78	1.29
		Mg	2.74	3.29	2.73	2.06	2.81	1.58
河北廊坊	3号 (pH 8.60)	K	0.55	4.48	0.55	2.49	0.56	1.85
		Na	0.23	5.93	0.23	6.73	0.24	2.66
		Ca	8.43	1.43	8.43	2.26	8.48	1.85
		Mg	2.14	3.97	2.13	2.75	2.12	1.10
吉林长春	4号 (pH 9.31)	K	0.87	4.91	0.87	3.33	0.91	1.90
		Na	3.00	3.69	3.06	2.56	3.02	0.87
		Ca	3.32	4.78	3.30	2.78	3.45	0.58
		Mg	2.33	5.13	2.46	4.17	2.45	0.77
内蒙古 乌兰察布	5号 (pH 8.31)	K	0.62	3.48	0.60	4.42	0.62	2.05
		Na	0.21	5.22	0.21	6.54	0.21	4.97
		Ca	9.78	1.12	9.73	1.43	9.78	1.10
		Mg	2.16	3.92	2.14	2.67	2.16	1.68
	前处理人员 (人)		3		5		2	
	前处理时间 (d)		2		2		1	

2.2 方法线性范围

ICP-AES法测定钾元素766.49 nm、钠元素589.59 nm、钙元素422.67 nm、镁元素285.21 nm处测定的扫描谱图,图谱峰形好,积分背景合理,以强度值对应标准浓度(μg/mL)绘制标准曲线,如图1至图4所示。从图中可以看出,交换性钾、钠、钙、镁标准曲线的线性相关系数均大于0.9996。本实验方法的线性范围宽,线性良好,检出限低。

2.3 方法检出限

与土壤样品相同条件下制备测定11份空白样品(表2),以3倍标准偏差计算方法检出限,交换

性钾、钠、钙、镁检出限分别为0.025、0.028、0.040 (1/2Ca²⁺)、0.019 (1/2Mg²⁺) cmol/kg。

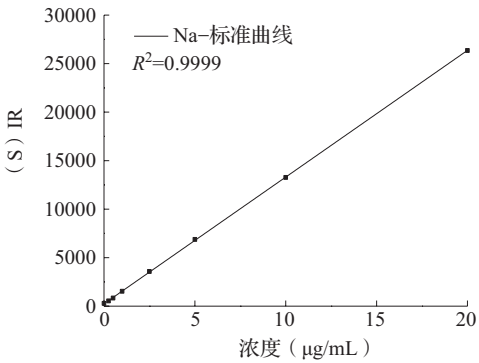


图 2 交换性钠标准工作曲线

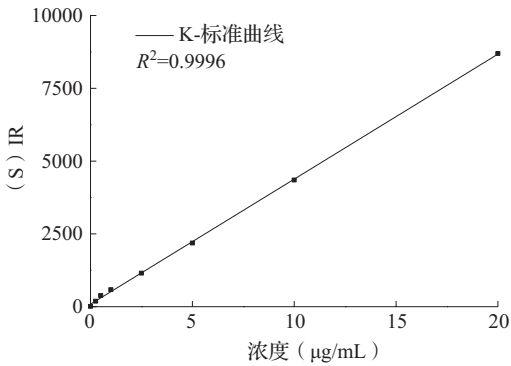


图 1 交换性钾标准工作曲线

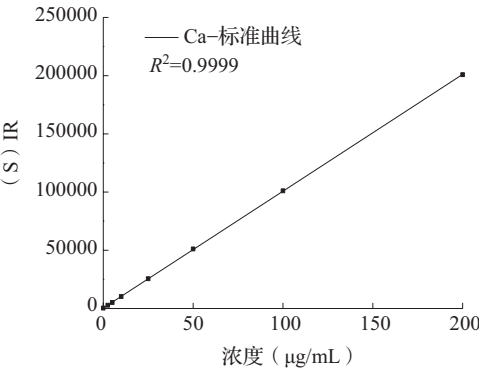


图 3 交换性钙标准工作曲线

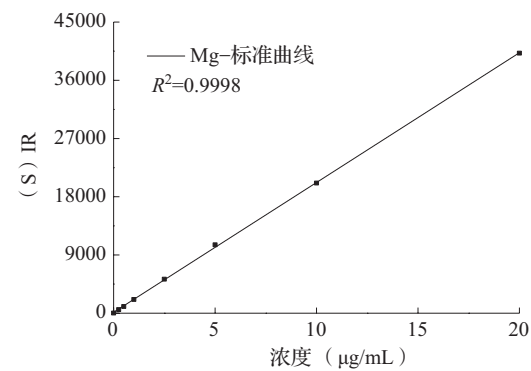
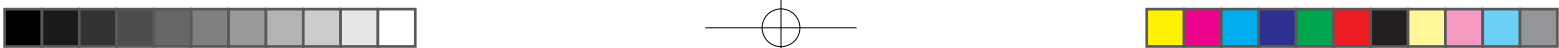


图4 交换性镁标准工作曲线

2.4 方法准确度和精密度

通过对已知含量国家土壤有效态标准物质 GBW (E) 070338 (ASA-17)、GBW (E) 070341 (ASA-20) 进行 6 次平行测定, 交换性钾、钠、钙、镁含量结果均在标准值范围内, 交换性钾、钠、钙、镁相对标准偏差均在 5% 以内, 方法重复性良好, 测定结果见表 3。

表 2 检出限实验测定结果 (cmol/kg)

编号	K ⁺	Na ⁺	1/2Ca ²⁺	1/2Mg ²⁺
空白 1	0.067	0.088	0.060	0.032
空白 2	0.051	0.076	0.063	0.017
空白 3	0.058	0.085	0.080	0.023
空白 4	0.073	0.075	0.074	0.016
空白 5	0.057	0.068	0.069	0.017
空白 6	0.051	0.062	0.091	0.032
空白 7	0.064	0.082	0.055	0.017
空白 8	0.063	0.080	0.086	0.016
空白 9	0.058	0.064	0.057	0.015
空白 10	0.076	0.063	0.071	0.021
空白 11	0.069	0.069	0.092	0.016
平均值	0.062	0.074	0.073	0.020
标准偏差	0.008	0.009	0.013	0.006
3 倍标准偏差	0.025	0.028	0.040	0.019

表 3 准确度和精密度实验测定结果

样品名称	测定元素	测定值 (cmol/kg)	平均值 (cmol/kg)	标准值范围 (cmol/kg)	标准偏差 (%)
ASA-17	交换性钾	0.82, 0.84, 0.83, 0.80, 0.80, 0.83	0.82	0.83 ± 0.04	2.04
	交换性钠	0.49, 0.50, 0.50, 0.47, 0.45, 0.46	0.48	0.47 ± 0.08	4.47
	交换性钙	7.47, 7.59, 7.68, 7.34, 7.20, 7.57	7.48	7.40 ± 0.50	2.38
	交换性镁	2.15, 2.39, 2.31, 2.31, 2.29, 2.18	2.27	2.21 ± 0.14	3.96
ASA-20	交换性钾	0.49, 0.50, 0.52, 0.48, 0.47, 0.49	0.49	0.50 ± 0.05	3.50
	交换性钠	0.28, 0.30, 0.29, 0.31, 0.32, 0.29	0.30	0.30 ± 0.06	4.93
	交换性钙	7.62, 7.45, 7.61, 7.42, 7.38, 7.61	7.52	7.40 ± 0.60	1.46
	交换性镁	1.44, 1.32, 1.29, 1.35, 1.44, 1.40	1.37	1.36 ± 0.10	4.60

3 结论

将磁力搅拌应用到土壤交换性盐基前处理中, 实现了操作的简便、高效, 尤其针对大规模样品的批量检测, 在人力节约和效率提高方面具有突出的优势; 采用等离子发射光谱进行交换性钾、钠、钙、镁 4 项同时测定, 结果准确、可靠、检测效率高。在全国土壤普查全面铺开之际, 实现了从前处理到检测一整套的快速有效的测定, 为交换性钾、钠、钙、镁 4 项盐基的测定提供了技术支持。

参考文献:

[1] 胡嵩堂. 植物营养学 [M]. 2 版. 北京: 中国农业大学出版社, 2003.
[2] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.

[3] 劳家桢. 土壤农化分析手册 [M]. 北京: 农业出版社, 1988.
[4] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范 [M]. 2 版. 北京: 中国农业出版社, 1993.
[5] NY/T 1615—2008, 石灰性土壤交换性盐基及盐基总量的测定 [S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2008.
[6] 红梅, 郑海春, 魏晓军, 等. 石灰性土壤交换性钙和镁测定方法的研究 [J]. 土壤学报, 2014, 51 (1): 82-89.
[7] 红梅, 白光哲, 乌力更, 等. 碱性土和石灰性土交换性盐基测定方法的探讨 [J]. 内蒙古农业科技, 2001 (S3): 27-28.
[8] 李素棉. 石灰性土壤交换性盐基不同测定方法的对比 [J]. 宁夏农林科技, 2007, 325 (5): 46-48.
[9] 谢玉俊, 李燕猛, 魏建强. 振荡浸提电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中速效钾及交换性钙、镁 [J]. 中国土壤与肥料, 2020 (3): 224-227.
[10] 魏林根, 李建国, 苏全平, 等. 振荡浸提—原子吸收光谱法

测定土壤中交换性钙镁 [J]. 分析测试技术与仪器, 2006 (4): 249-252.

[11] 吕亮, 马盼, 巩少岩. 土壤中交换性钙和镁的测定 ICP-OES 法 [J]. 农学学报, 2020, 10 (11): 48-52.

[12] 元艳, 张飞鸽, 于晓琪, 等. ICP-OES 法测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠 [J]. 安徽农业科学, 2017, 45 (12): 100-102.

[13] 张惠杰, 赵红香, 吴丽, 等. 一种测定石灰性土壤中交换性钙、镁含量的方法 [P]. 中华人民共和国国家知识产权局, CN115165851A 2022.10.11.

The method of magnetic stirring-inductively coupled plasma emission spectroscopy to determine exchangeable bases in calcareous soil

WANG Hua, HE Zhen-yun, LI Kai-xue, ZHANG Qing-hua, WANG Yu-gong, YU Zhi-feng (Third Geological and Mineral Exploration Institute of Gansu Geological and Mineral Development Bureau, Lanzhou Gansu 730050)

Abstract: Soil samples were extracted by magnetic stirring and centrifugation, and four salt groups of exchange potassium, sodium, calcium and magnesium in sample exchange fluid were determined by plasma emission spectroscopy. A set of determination method suitable for batch agricultural soil was developed, which was simple, efficient and energy saving, stable and easy to master. The detection limit was exchangeable potassium 0.025 cmol/kg, exchangeable sodium 0.028 cmol/kg, exchangeable calcium 0.040 cmol/kg, exchangeable magnesium 0.019 cmol/kg. The determination results of the national certified standard substances were consistent with the recommended value and met with the quality control requirements.

Key words: magnetic stirring; agricultural soil; exchange potassium, sodium, calcium, magnesium; plasma emission spectrum