

ICP-AES 法测定石灰性土壤中的有益元素有效磷

马兴娟, 费发源

(青海省核工业地质局检测试验中心, 青海 西宁 810016)

摘要:为寻求高效、大规模的土壤有效磷的测定方法,采用碳酸氢钠浸提 ICP-AES 测定石灰性土壤中有益元素中的有效磷含量,研究了浸提时间、浸提温度、样品稳定时间等因素对浸提结果的影响。结果表明:通过试验优选仪器参数和分析谱线,在选定波长为 213.618 nm 测定,国家一级标准物质的测定值与标准值相吻合,分析结果准确可靠,精密度和准确度都能很好的满足要求,检出限为 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,标准加入的回收率在 $96.38\% \sim 103.3\%$ 。该法操作简单、快捷、无污染,能使有效磷的分析趋于自动化,使得高效、大规模的土壤有效磷的测定分析成为现实,可成功地适用于石灰性土壤样品中有效磷的测定,值得大面积的推广与应用。

关键词:ICP-AES 法;石灰性土壤;有益元素;有效磷

中图分类号:SI51.9⁺5;O657.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)06-0042-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.06.0042

生态地球化学调查任务是全方位的,只测定元素总量不能满足要求,要说明有益元素的有效性、有害元素的毒性、对环境的影响程度(活动性)及其迁移转化规律,还要求分析元素的各种赋存形式,即形态分析。元素形态分析是痕量元素分析发展的新方向之一,近年来形态分析得到了普遍重视和迅速发展。测定元素在特定样品中存在的形态,才能可靠评价痕量元素对环境和生态体系的影响^[1]。

土壤有效磷是土壤肥力的重要指标之一,表明土壤的供磷水平,可以作为判断施用磷肥的指标,为推荐施肥提供依据。土壤有效磷的含量只是一个相对的指标。石灰性土壤由于大量游离碳酸钙存在,不能用酸溶液来提取有效磷。一般用碳酸氢钠的碱溶液,由于碳酸根的同离子效应,浸提剂中的 HCO_3^- 可与土壤溶液中的 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 沉淀,从而抑制了 Ca^{2+} 的活度而使某些活性较大的 $\text{Ca}-\text{P}$ (磷酸钙盐)被提取出来。此外,碳酸氢钠的碱溶液存在着 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子,有利于吸附态磷的置换。碳酸氢钠法测定土壤中有效磷已经有很多年的历史了,已被许多国家广泛采用,其测定值比较准确,能够很好地反映土壤有效磷的有效性。

土壤有效磷测定采用的浸提剂种类很多,目前应用的主要测定方法有:Olsen 法、Bray I 法和

Mehlich3 法。Olsen 法作为测定土壤有效磷的方法存在一定的限制因素,分析过程繁琐、不能实现系列化操作,故而分析速度慢,分析结果难于及时应用;Bray I 法和 Mehlich3 法测试条件比较严格,适合于酸性或强酸性土壤,对石灰性土壤有效磷的测定还有一定的局限^[2]。因此,在现代测定土壤有效磷的方法中急需一种快速准确的方法是必须解决的关键问题。

近 30 年以来,电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)技术迅速发展成为一种应用广泛且受到高度评价的分析技术。该技术以其灵敏度高、检出限低、可测定元素多、动态线性范围宽、干扰少、可同时进行多元素测定等特点成为现代分析领域重要的多元素分析手段,在现代分析测试领域发挥了重要作用^[3]。

本文所采用的碳酸氢钠浸提法浸提结合 ICP-AES 法测定石灰性土壤中有效磷的方法,面对大批量土壤有效态的测试任务,能使有效磷的分析趋于自动化,并且是一种低成本、高效率、数据可靠的测定有效磷的方法,使得高效、大规模的土壤有效磷的测定分析成为现实。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器及工作参数 ZD-88-1 落地大型旋转摇床(振幅 30 mm、振荡频率 $150 \sim 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),电感耦合等离子体发射光谱仪 iCAP 6000 Series 型等离子体发射光谱仪(美国热电公司生产)。ICP-AES 仪器工作条件见表 1。

收稿日期:2016-05-09

第一作者简介:马兴娟(1981-),女,青海省西宁市人,学士,工程师,从事地球化学样品分析测试方法技术研究和岩矿测试研究。E-mail: 42617985@qq.com。

表1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instrument

工作参数 Parameters	设定条件 Conditions
射频功率/W	1 150
等离子体(Ar)流量/(L·min ⁻¹)	15.0
辅助气(Ar)流量/(L·min ⁻¹)	0.5
观测高度/mm	12
雾化器压力/psi	28
雾化气(Ar)流量/(L·min ⁻¹)	1.0

1.1.2 主要试剂和标准溶液 浸提剂(0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃溶液,pH8.5):称取 42.0 g NaHCO₃,加水溶解后,稀释至 1 000 mL。如果 pH 偏低,则用 4 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调至 8.5,然后再加水稀释至 1 000 mL。储存于玻璃瓶中,用塞塞紧。此溶液曝于空气中可因失去 CO₂而使 pH 增高,使用前应检查 pH 是否改变并校准;磷标准储备溶液 ρ(P)=1.00 mg·mL⁻¹:称取 4.275 8 g 经 105 ℃干燥 2 h 的基准磷酸二氢钾(KH₂PO₄)于烧杯中,加蒸馏水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶,加水稀释至刻度,摇匀;磷标准系列溶液:取 ρ(P)=10.0 μg·mL⁻¹ 由磷标准储备溶液稀释配置,含有与试样等量的氟化铵-盐酸浸提剂的标准系列;试验用水均为(电阻率≥18 MΩ·cm)蒸馏水。

1.2 方法

准确称取 5.0 g(精确至 0.01 g)1 mm 筛的风干的土壤样品,放入 150 mL 的干燥的锥形瓶中,用移液管准确加入 50 mL 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃的浸提剂,塞紧瓶塞。在旋转摇床上震荡60 min后立即用中速定量滤纸干过滤到聚乙烯比色管中,取 5 mL 清液于比色管中,加入 5 mL 20% HCl 酸化后,用 ICP-AES 测定土壤中的有效磷。

2 结果与分析

2.1 浸提过程

2.1.1 浸提时间试验 在本方法中,浸提时间是其中最关键的影响因素^[4-9]。对放置在大型旋转摇床上的浸取剂的浸取时间设 15、30、45、60、90 min 进行试验,可以发现浸取时间为 0~

60 min时,有效磷的含量随着浸提时间的增加而缓慢增大,当浸取时间为 60 min 时,有效磷的含量基本稳定,达到最大。当浸取时间为 90 min 时,浸取率也为 95%,因此浸取时间 60 min 为最佳浸取时间。

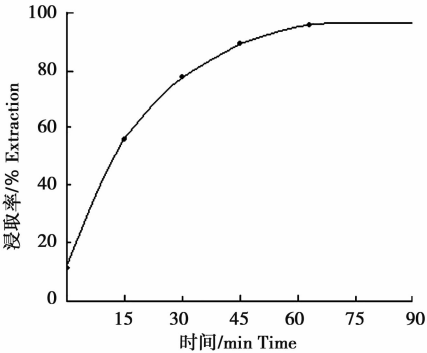


图1 浸提时间对有效磷测定值的影响

Fig.1 Effect of extraction time on available phosphorus boron by leaching time

2.1.2 浸提温度试验 从设置温度 15、20、25、30 ℃试验结果可知,当温度低于 25 ℃,PO₄³⁻提取缓慢,温度超过 25 ℃,实际操作中比较困难,而且还会增加非有效磷的溶解。因此,可以发现当温度为 25 ℃,样品的浸取效果最好,与标准物质给定值相吻合。

2.1.3 样品稳定时间试验 对干过滤后的制备样品稳定时间设为 0.5、2.0、24.0 h 后进行测定,可以发现不同的放置时间对样品的测定结果有影响,放置时间过短溶液测定过程中,悬浮离子易堵塞仪器的雾化器;放置时间延长至 24 h 后进行测定,测定结果偏低,主要因为待测离子在某些矿物基体下发生沉降的原因,所以制备试液放置2.0 h 后测定结果最佳。

2.1.4 溶液中磷的测定 分析谱线的选择:最常用的方法是利用本方法浸提国家一级标准物质 07413(ASA-2)、07414(ASA-3)后进行测定,选择一条干扰少的谱线作为分析线并采用干扰校正法进行校正^[10-12]。利用仪器性能,对磷元素分别选定 177.495、178.284、213.618 nm 三条谱线进行测定,然后综合分析观察每条谱线的谱线强度,谱图以及干扰情况,选择检出限低,灵敏度高,干扰元素少,干扰程度低,背景低,实际应用好的谱线作为分析谱线,测定元素的最佳波长并校准谱线。根据峰形及背景作为参考,可以确定 213.618 nm

为最佳分析波长。

2.2 分析方法的检出限

依照 1.2 的分析步骤,对试样空白平行测定 12 次,以 3 倍标准偏差计算方法检出限,计算得出有效磷的检出限(DL)为 0.18 mg·kg⁻¹,对比数据不难看出,本法的方法检出限明显低于碳酸氢

钠浸提-钼锑钨分光光度法中对土壤中有有效磷的测定的方法检出限 0.40 mg·kg⁻¹。

2.3 分析方法的准确度和精密度

依照 1.2 的分析步骤对 2 种国家一级标准物质(07413、07414)进行 6 次平行测定,取其平均值,测定结果的准确度和精密度见表 2。

表 2 标准物质准确度和精密度实验

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号 Standard material	有效磷含量/(mg·kg ⁻¹) Content of available phosphorus			相对误差/% RE	RSD/%	
	标准值 Standard value	6 次测量值 Measured value of six times				平均值 Average
07413(ASA-2)	18.3±2.0	19.2	18.9	18.8	2.73	1.34
		18.7	18.5			
		18.6	18.7			
07414(ASA-3)	13.8±2.3	14.3	14.1	14.2	2.89	3.71
		13.9	14.0			
		14.4	14.6			

从表 2 可以看出相对标准偏差小于 3.71%。表明采用该方法测定农业土壤样品中的有效磷具有较好的准确度和精密度。

2.4 与钼锑钨比色法比较

用 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液浸提后,用 ICP 测定与钼锑钨比色法的结果基本相吻合,ICP-AES 法测定结果约是比色法结果的 1.10 倍,这可能是与 ICP 定量的有效磷中不仅包括了无机磷的浓度,还包括少量有机态磷(见表 3)。

2.5 加标回收率

在两件标准物质 07413(ASA-2)、07414(ASA-3)

表 3 两种方法测定有效磷结果比较

Table 3 Comparison of results with two methods

样品物质编号 Sample material	ICP-AES 法 /(mg·kg ⁻¹)	钼锑钨分光光度法 /(mg·kg ⁻¹)
07413(ASA-2)	18.8	17.1
07414(ASA-3)	14.1	12.8

试样中,加入 5.0 mg·kg⁻¹ 磷标准溶液进行 6 次平行测定,计算其回收率(见表 4)。两件标准物质样品的加标回收率为 96.38%~103.3%,平均加标回收率为 100.8%和 99.63%。

表 4 方法回收率

Table 4 Recovery test of the method

标准物质编号 Standard material	标准值 Standard value	有效磷含量/(mg·kg ⁻¹) Content of available phosphorus				平均回收率/% Average recovery
		加标量 Adding standard	6 次测量值 Measured value of six times		回收率/% Recovery	
07413(ASA-2)	18.3±2.0	5.0	23.4	23.9	100.5	100.8
			23.1	23.7	98.91	
			23.6	23.0	101.6	
07414(ASA-3)	13.8±2.3	5.0	18.7	18.4	99.27	99.63
			18.3	19.2	96.38	
			19.0	18.9	101.4	

3 结论

结果表明,应用碳酸氢钠浸提 ICP-AES 快速

测定土壤中有有效磷的方法可行且操作简单、快捷、无污染,而且具有很好的准确度和精密度,可成功

地用于石灰性土壤样品中有效磷的测定。从本试验结果可以看出,方法简单快速,效率高,劳动强度低,适合大批量样品的分析测试,能很好地满足农业生态样品中有效磷的测定,是测定土壤有效磷的一种高效方法,值得大面积推广与应用。

参考文献:

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版第四分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:878-884.

[2] Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[R]. United States Department of Agriculture Circular, 1954:939.

[3] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 4 版. 北京:地质出版社,2011:376-389.

[4] 王芹,徐清波,姚振琴. 土壤有效磷的测定[J]. 仪器仪表与分析监测,2009(4):36-40.

[5] 沈志群,张琪,刘琳娟,等. 碳酸氢钠浸提-钼锑钨分光光度

法测定土壤中的有效磷[J]. 环境监测与预警,2011,3(5):12-15.

[6] 张雯雯,陈智文,李筱琳. 测定石灰性土壤有效磷的影响因素分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(9):4717-4719.

[7] 刘肃,李西开. Mehlich 3 通用浸提剂的研究[J]. 土壤学报,1995,32(2):132-141.

[8] 沈仁芳,蒋柏藩. Mehlich 3 浸提剂与石灰性土壤有效磷的关系[J]. 土壤通报,1994,25(3):141-142.

[9] 李昆,代飞天,陈钢. 土壤有效磷测定方法比较[C]/江荣风,杜森. 首届全国测土配方施肥技术研讨会论文集. 北京:中国农业大学出版社,2007:123-129.

[10] 王明锐,袁友明,路磊. ICP-AES 法测定过磷酸钙中有效磷的含量[J]. 光谱仪器与分析,2006,Z(1):186-188.

[11] 潘淑春,王雪莲,陈梅,等. 全谱直读等离子体发射光谱法测定土壤中的有效磷[J]. 矿产综合利用,2015(3):59-61.

[12] 邵煜庭,马金占,甄清香. 土壤有效磷、钾、锰、铜、铁的联合测定[J]. 土壤通报,1994,25(3):142-144.

Determination of Useful Element of the Effective Phosphorus in Calcareous Soil by ICP-AES

MA Xing-juan, FEI Fa-yuan

(Testing Centre in the Nuclear Geological survey of QingHai Province, Xining, Qinghai 810016)

Abstract: In order to search for the efficient and large-scale determination method of available phosphorus in soil, the available phosphorus in calcareous soil was determined by sodium bicarbonate leaching ICP-AES. The effect of extraction time, extraction temperature and sample stability time on leaching were studied. The results showed that through the optimizing instrument parameter experiment and analysis spectral lines, wavelength was 213.618 nm, national standard material of measurements was in conformity with the standard values, the analysis results were accurate and reliable, precision and accuracy could well meet the requirements, the detection limit was $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, recovery of standard addition was between 96.38%~103.3%. The operation was simple, fast, no pollution, and lead to the automation analysis of the available phosphorus, made the large-scale to become a reality, the method of the determination of available phosphorus in soil analysis could be successfully applied to the determination of the available phosphorus in calcareous soil samples, the method was worthy of widespread popularization and application.

Keywords: ICP-AES; calcareous soil; useful element; available phosphorus

致 读 者

为适应我国信息化建设,扩大本刊及作者知识信息交流渠道,本刊现被《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 等系列数据库收录,其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意文章被收录,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。

《黑龙江农业科学》编辑部