

ICP-OES 法测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠

元 艳, 张飞鸽, 于晓琪, 任小荣, 周顺超 (湖北省地质实验测试中心, 湖北武汉 430034)

摘要 [目的]采用 ICP-OES 法同时测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠。[方法]用 pH 8.5 的 0.1 mol/L 氯化铵溶液-70% 乙醇溶液作为交换浸提液, 交换浸提液稀释 5 倍, 盐酸酸化, ICP-OES 同时测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠。[结果]方法检出限: Ca 0.751 cmol/kg, Mg 0.344 cmol/kg, K 0.060 cmol/kg, Na 0.135 cmol/kg。用国家一级标准物质和不同地区石灰性土壤进行验证, 方法准确度和精密度均小于 5%。[结论]该方法能够满足生态地球化学评价样品中交换性盐基钙镁钾钠的测定。
关键词 氯化铵溶液-乙醇溶液; 石灰性土壤; 交换性钙镁钾钠; ICP-OES
中图分类号 S155.2⁹ **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)12-0100-03

The Determination of Calcium Magnesium Potassium Sodium in Calcareous Soil by ICP-OES

Yuan Yan, ZHANG Fei-ge, YU Xiao-qi et al (Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan, Hubei 430034)

Abstract [Objective] To determine calcium magnesium potassium sodium in calcareous soil at the same time using ICP-OES. [Method] A determination method of exchangeable base calcium magnesium potassium sodium in calcareous soil with pH 8.5 0.1 mol/L ammonium chloride solution-70% ethanol solution as the exchange of leaching solution was established. The exchange of leaching solution was diluted 5 times, and calcium magnesium potassium sodium with ICP-OES at the same time were determined. [Result] Method detection limit: Ca 0.751 cmol/kg, Mg 0.344 cmol/kg, K 0.060 cmol/kg, Na 0.135 cmol/kg. Verifying with national standard substance and different regional calcareous soil, method accuracy and precision were all less than 5%. [Conclusion] The method can meet the determination of exchangeable base calcium magnesium potassium sodium in the ecological geochemical evaluation samples.
Key words Ammonium chloride-ethanol solution; Calcareous soil; Exchangeable calcium magnesium potassium sodium; ICP-OES

交换性钾钠钙镁是作物生长所必需的营养元素, 若植物缺钙, 生长受阻, 节间较短, 组织柔软; 若植物缺镁, 出现失绿症, 储藏于组织的淀粉含量降低; 若植物缺钾, 植株茎秆柔软, 易倒伏, 抗旱、抗寒性降低。因此, 测定土壤交换性钙镁钾钠含量对研究合理施肥、提高作物产量和品质具有重要意义^[1]。

中酸性土壤交换性盐基钙镁钾钠测定方法目前较为完善, 通常采用乙酸铵溶液作为浸提液, 或者在乙酸铵溶液中加入少量 EDTA 增强浸提液的交换络合能力^[2-3]。而石灰性土壤中因含有大量的碳酸盐, 如完全套用中酸性土壤的测定方法会溶解土壤中的碳酸盐, 使测定结果偏高, 因此如何抑制碳酸盐的溶解是石灰性土壤交换性盐基组成测定的关键^[4-5]。笔者采用 pH 8.5 的 0.1 mol/L 氯化铵溶液-70% 乙醇溶液作为交换浸提液, 交换出土壤胶体吸附的钙镁钾钠, 较低浓度的氯化铵交换液降低其盐效应作用, 较高的 pH 和较高的乙醇浓度可以抑制土壤中易溶的碳酸盐、硫酸盐以及氯化物等。该方法能够满足生态地球化学评价样品中交换性盐基钙镁钾钠的测定。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及工作参数 iCAP 7000 全谱直读等离子体光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司), iTEVA 操作软件, 仪器工作参数: 射频功率 1 150 W, 雾化器流量 0.6 L/min, 辅助器流量 0.5 L/min, 观察高度 12 mm, 蠕动泵泵度 100 r/min。其分析波长和背景扣除见表 1。

1.2 主要试剂及标准溶液

1.2.1 70% 乙醇溶液: 量取 702 mL 99.7% 无水乙醇, 用去离

子水稀释至 1 000 mL。

表 1 分析波长和背景扣除

Table 1 Analysis wavelength and background subtraction		
分析元素 Analytical element	分析波长 Analysis wavelength//nm	背景扣除 Background subtraction
Ca	422.673	左、右, 自动
Mg	285.213	左、右, 自动
K	766.409	左、右, 自动
Na	588.995	左、右, 自动

1.2.2 0.1 mol/L 氯化铵-70% 乙醇交换浸提液。称取 5.35 g 氯化铵溶于 950 mL 70% 乙醇溶液中, 以 50% 氨水溶液或 50% 盐酸溶液调节浸提液 pH 为 8.5, 再用 70% 乙醇溶液定容至 1 000 mL。

1.2.3 50 g/L 硝酸银溶液。称取 5.00 g 硝酸银溶于 100 mL 水中, 贮存于棕色瓶中。

1.2.4 100 g/L 氯化钡溶液。称取 10.00 g 氯化钡溶液于 100 mL 水中。

1.2.5 标准溶液。钙标准溶液 [$\rho(\text{Ca}) = 1\,000\,\mu\text{g/mL}$]、镁标准溶液: [$\rho(\text{Ca}) = 100\,\mu\text{g/mL}$]、钾标准溶液 [$\rho(\text{K}) = 100\,\mu\text{g/mL}$]、钠标准溶液 [$\rho(\text{Na}) = 100\,\mu\text{g/mL}$], 市售可溯源有证标准物质。

混合标准溶液 I: 分别移取上述标准贮备溶液 5、10、5、5 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 0.1 mol/L 氯化铵-70% 乙醇交换浸提液, 加入 10 mL 50% 盐酸溶液, 用去离子水定容, 摇匀, 备用。

混合标准溶液 II: 移取混合标准溶液 I 10 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 0.1 mol/L 氯化铵-70% 乙醇交换浸提液, 再加入 10 mL 50% 盐酸溶液, 用去离子水定容, 摇匀,

备用。

空白标准溶液:移取 50 mL 0.1 mol/L 氯化铵-70% 乙醇交换浸提液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 50% 盐酸溶液,用去离子定容,摇匀,备用。

试验所用试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.3 试验方法

1.3.1 浸出液的制备。称取 5.00 g 土壤样品置于 250 mL 有盖塑料瓶中,加入 50 mL 70% 乙醇溶液,摇动塑料瓶,使土壤样品和乙醇溶液充分混合,180 r/min 振荡 30 min,室温静置过夜。

将静置过夜后的土壤样品-乙醇溶液摇匀,置于离心机中,以 4 500 r/min 离心 6 min,将部分上清液倒入烧杯中,分别加入硝酸银溶液、氯化钡溶液和数滴 50% 盐酸溶液,检验 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。若有 Cl^- 和 SO_4^{2-} 存在,在残渣中继续加入 50 mL 70% 乙醇溶液,摇动塑料瓶,使残渣与乙醇溶液充分混合,离心,检测上清液。如此反复,直至上清液中无 Cl^- 和 SO_4^{2-} 存在为止。

将洗涤完 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的土壤样品加入 100 mL pH 8.5 的 0.1 mol/L 氯化铵-乙醇(70%) 交换浸提液,以 180 r/min 振荡 30 min,以 4 500 r/min 离心 6 min,将上清液过滤于 250 mL 容量瓶中。将残渣中继续加入 45 mL 浸提液,摇匀,离心,将上清液过滤收集于上述 250 mL 容量瓶中。如此反复 3 次,用浸提液定容,摇匀。同时做空白试验。

取上述溶液 5.00 mL 于 25 mL 比色管中,加入 2.5 mL 50% 盐酸溶液,用去离子水定容,摇匀,待测。

1.3.2 浸出液的测定。标准曲线绘制:以空白标准溶液、混合标准溶液 I 和混合标准溶液 II 建立标准曲线,在 ICP-OES 仪器上按照仪器条件和各元素波长测定浸出液中钙镁钾钠的浓度($\mu\text{g/mL}$)。按以下公式计算土壤中交换性盐基钙镁钾钠含量(cmol/kg)。

土壤交换性盐基钙($1/2\text{Ca}^{2+}$)、镁($1/2\text{Mg}^{2+}$)、钾(K^+)、钠(Na^+)以质量摩尔分数 S 计,数值以 cmol/kg 表示,分别按以下公式计算:

$$S(1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{\rho(\text{Ca}) V_s}{m \times 20.04 \times 10}$$

(1)

$$S(1/2\text{Mg}^{2+}) = \frac{\rho(\text{Mg}) V_s}{m \times 12.16 \times 10}$$

(2)

$$S(\text{K}^+) = \frac{\rho(\text{K}) V_s}{m \times 39.10 \times 10}$$

(3)

$$S(\text{Na}^+) = \frac{\rho(\text{Na}) V_s}{m \times 22.99 \times 10}$$

(4)

式中, $\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Mg})$ 、 $\rho(\text{K})$ 、 $\rho(\text{Na})$ 为通过查标准曲线回归方程所得钙镁钾钠浓度($\mu\text{g/mL}$); V 为待测溶液定容体积(mL); m 为称取试样的质量(g); s 为稀释倍数;10 为换算为 cmol/kg 的系数。20.04、12.16、39.10、22.99 为钙($1/2\text{Ca}^{2+}$)、镁($1/2\text{Mg}^{2+}$)、钾(K^+)、钠(Na^+)的摩尔质量(g/mol)。

2 结果与分析

2.1 浸提剂的选择 石灰性土壤交换性盐基测定主要是抑制碳酸钙溶解,较高的溶液 pH 和较低的盐浓度可以抑制碳酸钙溶解,同时选用乙醇做溶剂可以抑制水溶性盐的溶解。选择国家一级标准物质 GBW070049 和 GBW070050 在不同 pH 和不同交换液浓度下进行试验,结果见表 2。由表 2 可知,pH 和盐浓度对钙离子影响最大,镁次之,钾、钠较小。调节交换液 pH 需要加入大量氨水溶液,若 pH 太高,准确定容不宜掌握;同时 pH 较高容易破坏土壤胶体性质,且钙离子会以碳酸钙形式沉淀析出^[6]。高浓度的氯化铵会增加交换液体系中的盐效应,使碳酸钙溶解度增大,且测定结果偏高。综合考虑,选择 pH 8.5 的 0.1 mol/L 氯化铵作为交换浸提液,GBW070049 和 GBW070050 各交换性盐基含量测定结果与标准值最接近。

2.2 测量酸度的选择 采用国家一级标准物质 GBW070049、GBW070050 作为分析测量过程内部质量控制样品,在制备的交换浸提液中加入 2%~15% 的盐酸介质进行酸度选择,测定结果无显著差异。考虑酸度太高造成仪器寿命缩短,选择 5% 的盐酸介质和不加盐酸介质进行对比试验,结果表明,加酸介质体系能使仪器长时间保持稳定,且样品重现性较好,而不加酸介质体系,不仅测定结果重现性差,测量过程中仪器雾化器压力上升较快,不能长时间测量。该方法选择加 5% 盐酸作为测量介质。

表 2 不同 pH 和盐浓度浸提液对分析结果的影响

Table 2 Effects of different pH and salt concentration leaching solutions on analysis result						
pH	浸提剂 Leaching agent	标准物质 Standard material	交换性盐基 Exchangeable base// $\mu\text{g/mL}$			
			Ca	K	Mg	Na
7.0	1.0 mol/L 氯化铵	GBW070049	106.48	0.73	3.50	0.39
		GBW070050	50.97	0.71	4.82	0.92
8.5	1.0 mol/L 氯化铵	GBW070049	90.70	0.67	2.90	0.32
		GBW070050	43.40	0.66	4.11	0.79
7.0	0.1 mol/L 氯化铵	GBW070049	91.30	0.74	3.00	0.36
		GBW070050	43.70	0.72	4.13	0.85
8.5	0.1 mol/L 氯化铵	GBW070049	83.20	0.68	2.74	0.33
		GBW070050	39.8	0.66	3.77	0.78
标准值		GBW070049	78.88	0.64	2.59	0.31
Standard value		GBW070050	37.76	0.62	3.57	0.73

2.3 分析谱线的选择及干扰消除 ICP-OES 法对每个元素的测定可以同时选择多条特征谱线,且光谱仪具有同步背景校正功能。分析谱线应遵循所选谱线灵敏度高、干扰少的原则。交换液中钙镁含量适中,谱线选择较多,钾钠含量较低,主要选择灵敏线,通过多条谱线分析,选择 Ca 422.6 nm、Mg 285.3 nm、K 766.4 nm、Na 588.9 nm 作为测定交换液的分析谱线(表 3)。所选分析谱线灵敏度适中,光谱干扰少,交换浸出液中除钙镁钾钠离子外,只有极少的铝和铁,其他元素离子均未被交换分离;交换液再经分取稀释,共存离子干扰基本不存在。基体效应通过配置匹配的校准系列溶液得到消除,背景仪器自动扣除。

2.4 方法检出限 按照“1.3”步骤制作全过程空白 12 份,测定其含量,统计计算方法的检出限。该方法交换性盐基钙镁钾钠的检出限分别为 0.751、0.344、0.060、0.135 cmol/kg。

2.5 方法准确度和精密度 采用国家一级标准物质 GBW070049 和 GBW070050,按“1.3”方法各制备 4 份交换性样品,每份测定 3 次,统计 12 份结果,计算交换性盐基钙

镁钾钠含量的相对误差(RE)和相对标准偏差(RSD)。所选标准物质(RE)和 RSD 均小于 5%(表 4)。同时分析 6 组不同产地碱性土壤样品中的交换性盐基钙镁钾钠含量,精密度完全满足生态地球化学评价样品分析技术规范 DD 2005—03 要求(表 5)。

表 3 分析谱线的选择

Table 3 Selection of analytical spectral lines

元素 Element	波长 Wavelength nm	结果 Result
Ca	393.3、422.6、 315.8	谱线 393.3 和 315.8 nm 灵敏度太高或太低,测定值不准确,422.6 nm 灵敏度适中,无谱线干扰,所选标准物质测量值接近标准值
Mg	279.5、280.2、 285.3、279.0	279.0 nm 灵敏度太低,不能满足分析要求,279.5、280.2、285.3 nm 标准物质测定结果基本一致,但 285.3 nm 精密度较好
K	766.4	灵敏线,无干扰
Na	588.9、589.5	588.9 nm 灵敏度太高无法测定,589.5 nm,灵敏度适中,无干扰

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision of method

元素 Element	GBW070049				GBW070050			
	测量均值 Average cmol/kg	标准值 Standard value cmol/kg	RE %	RSD %	测量均值 Average cmol/kg	标准值 Standard value cmol/kg	RE %	RSD %
Ca	99.56	98.40	1.18	4.15	49.220	47.10	4.50	3.60
Mg	5.48	5.33	2.81	1.05	7.193	7.34	-2.00	2.43
Na	0.33	0.34	-2.94	0.87	0.828	0.80	3.50	0.58
K	0.42	0.41	2.44	0.65	0.414	0.40	3.60	0.90

表 5 不同产地碱性土壤交换性盐基钙镁钾钠 RSD

Table 5 RSD of exchangeable base calcium magnesium potassium sodium in different regions alkaline soil

%

产地 Producing area	Ca	K	Mg	Na
宁夏青铜峡 Qingtongxia of Ningxia	2.84	0.66	2.01	17.83
甘肃张掖 Zhangye of Gansu	2.98	0.69	2.05	18.96
广西桂平 Guiping of Guangxi	2.63	0.64	1.91	17.57
湖北恩施 Enshi of Hubei	2.29	0.56	1.63	15.03
山东巨野 Juye of Shandong	1.03	0.26	0.81	6.60
河南商丘 Shangqiu of Henan	0.78	0.18	0.51	5.02

3 结论

该研究采用 pH 8.5 的 0.1 mol/L 氯化铵溶液-70%乙醇溶液作为交换浸提液,ICP-OES 同时测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠,提高了分析速度,用国家一级标准物质和不同地区石灰性土壤验证,该方法能够满足生态地球化学评价样品中交换性盐基钙镁钾钠的测定。

参考文献

[1] 董建京,王伟,梁聪杰.石灰性土壤中交换性钙镁测定方法比较[J].山西科技,2013,28(4):35-37.
[2] 周建英,涂明泉,熊玉祥,等. ICP-AES 法同时测定土壤中交换性钙、

镁、钾和钠[J]. 资源环境与工程,2007,21(4):486-488.
[3] 邢雁,朱丽琴,张红艳. EDTA-乙酸铵浸提 ICP-OES 法直接测定土壤中的交换性钾钠钙镁锰[J]. 安徽农业科学,2010,38(28):15694-15695.
[4] HONG M, WU L G. The characteristic of Mg Alkali soli developed in Tu Mo Chuan Plain[C]//Proceedings of international conference on grassland in 2008. Beijing: Science Press, 2008.
[5] 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(5):46-48.
[6] 袁斌,杨剑虹,卢扬,等. K₂C₂O₄-KCl 法快速测定石灰性紫色土壤阳离子交换量[J]. 西南农业大学学报(自然科学版),2005,27(6):914-917.