石墨电热消解-ICP-OES 法快速测定土壤中全钾

杨 娜,郝冠军,张文舒,朱 丽,沈文杰 (上海市园林科学规划研究院,上海 200230)

摘要 研究并建立了一种使用石墨电热消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)快速测定土壤中全钾的方法。结果表明,石墨电热消解最优称样量为 0.1 g,温度为 145 ℃,时间为 100 min;石墨电热消解法对土壤全钾的检出限为 4.42 mg/kg(K_2O),方法的相对标准偏差(RSD)为 1.60%,加标回收率为 97.9%~105.2%,具有较高精密度;传统 NaOH 熔融-火焰光度法与石墨电热消解-ICP-OES 法测定结果的相对偏差为 1.25%,绝对差值≤3.60%,满足标准相关要求;采用标准物质 GBW07404、GBW07408 和 GBW0745 对方法的准确度进行评价,其测定结果符合证书参考值允差范围。综上所述,该方法可以对土壤中全钾含量进行快速准确测定,为土壤全钾的检测提供了一种快速稳定的方法。

关键词 石墨电热消解;ICP-OES;土壤;全钾
中图分类号 X833 **文献标识码** A
文章编号 0517-6611(2020)24-0198-03
doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.24.056
开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Fast Determination of the Contents of Total Potassium in Soil by Graphite Electrothermal Digestion and ICP-OES

YANG Na, HAO Guan-jun, ZHANG Wen-shu et al (Shanghai Academy of Landscape Architecture Science and Planning, Shanghai 200230)

Abstract An analysis method using graphite electrothermal digestion instrument and inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the fast determination of potassium in soil was established. The results showed the optimum sample weight for digestion was 0.1 g, the optimum temperature was 145 ℃ and the time was 100 min. The detection limit of the graphite electrothermal digestion method for total potassium in soil was 4.42 mg/kg(K_2O), the relative standard deviation (RSD) of the method was 1.60%, and the recovery rate of standard addition was 97.9%-105.2%, which had high precision. The relative deviation between the traditional NaOH fusion-flame photometry and graphite electrothermal digestion-ICP-OES method was 1.25%, and the absolute difference was ≤3.60%, which met the relevant requirements of the standard. Standard materials GBW07404, GBW07408 and GBW0745 were used to evaluate the accuracy of the method, and the measurement results met the tolerance range of the certificate reference value. In summary, this method can quickly and accurately determine the total potassium content in the soil, and provides a fast and stable method for the detection of total potassium in the soil.

Key words Graphite electrothermal digestion; ICP-OES; Soil; Total potassium

钾是植物生长必需的大量营养元素之一,在调节植物细胞渗透势和光合作用等方面起重要作用[1],与植物的生长发育息息相关。土壤中全钾和有效钾的测定可反映出土壤含钾量和实际供钾状况[2],因此在土壤利用和改良中经常需要测定土壤中钾元素含量,对合理施用钾肥具有重要的指导意义。目前土壤中的全钾一般参照国家林业标准采用碱熔或者电热板酸溶-火焰光度法(FP)进行测定[3]。标准方法样品前处理步骤较为繁琐,强酸、强碱、高温等条件对操作人员要求较高,耗时较长,不能有效满足实验室高效检测的要求。随着检测技术的不断进步,钾的测定方法已经由早期的化学方法如四硼酸钠重量法、四硼酸钠比浊法、四苯硼钠容量法等发展到各种仪器的快速测定,如火焰光度法(FP)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等[4]。目前微波消解技术作为土壤全量元素测定较为先进的处理方式,具有试剂用量小、消解效率高且不污染环境的优点[5],但仪器价格高昂而不具有普适性,因此笔者使用石墨电热消解仪对土壤样品进行消解,通过优化试验条件,并联合 ICP-OES 技术,建立一种快速检测土壤全钾的方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器 程控马弗炉,上海贝科 KL09/11;火焰分光光度计,上海傲谱 FP6410;石墨高温电热消解仪,莱伯泰科 EHD36;ICP-OES,Perkin Elmer Optima 8000。

1.2 主要试剂和土壤标准物质 硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸(优级纯);氢氧化钠(分析纯);钾标准溶液(中国计量院 1 000 mg/L);实验室一级水。土壤成分分析标准物质(GBW07404、GBW07408 和 GBW07452),由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供。

1.3 仪器工作条件 RF 功率 1 400 W;雾化器流量 0.60 L/min;等离子体气流 10 L/min;辅助气流 0.6 L/min;仪器稳定延时 15 s;测量次数 3 次。

1.4 试验材料 选用 3 种不同土壤样品,风干、粉碎过 100 目筛后备用。

1.5 分析方法

1.5.1 常规消解。按照 LY/T 1234—2015《森林土壤钾的测定》3.1.4.3 进行,标准曲线的绘制按照 LY/T 1234—2015《森林土壤钾的测定》3.1.4.5 进行。

1.5.2 石墨电热消解。称取适量 100 目筛的风干样品放入 50 mL 聚四氟乙烯消解管中,用少量去离子水湿润,加入 1 mL浓 HNO_3、1 mL 浓 HCl 和 2 mL HF,摇匀后放入石墨高温电热消解仪进行消解。消解结束冷却至室温,用去离子水定容至 40 mL,摇匀后离心备用。同时做空白试验,并配制浓度为 0、1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 mg/L 标准曲线系列(1%硝酸定容),用 ICP-OES 进行测定。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化 表 1~3 是对使用石墨高温电热消解仪消解土壤样品时的称样量、时间和温度进行优化,固定消

作者简介 杨娜(1986—),女,云南楚雄人,农艺师,硕士,从事城市绿地土壤质量检测、评价和修复研究。
收稿日期 2020-05-22

解时间(不包括升温时间)在 100 min,消解温度在 135 ℃,设置称样量为 0.1、0.2、0.3、0.4 g,从表 1 可看出,0.2、0.3、0.4 g 测定结果均低于证书提供的参考值,称样量为 0.1 g 时测定的结果均在参考值的允差范围内,且精密度符合检测标准相关要求,因此,选择了 0.1 g 作为最优称样量。固定消解时间(不包括升温时间)在 100 min,设置温度梯度 125、135、145、155 ℃,从表 2 可看出,125、135 和 155 ℃的测定结果偏低,均低于参考值;145 ℃下测定的结果均在参考值的允差范围内,表明该温度消解较为完全,且精密度较高,因此选择了145 ℃作为最优消解温度。

在称样量为 0.1 g,消解温度保持在 145 ℃的情况下,将消解时间(不包括升温时间)分别设定为 60、80、100 和 120 min,进行土壤样品消解,发现消解时间对结果的影响较大(表 3)。从 60 和 80 min 的测定结果来看,消解时间不足使得样品未能完全消解,因而导致测定结果偏低;120 min 的测定结果偏低且精密度较差,可能是由于整个消解体系酸量较小,在高温消解时长延长的情况下酸过分挥发而造成的消解不完全。因此,在消解温度为 145 ℃的前提下,确定 100 min为消解最优时间。

表 1　不同称样量的测定值与精密度

Table 1　Measured value and precision of different weighing samples

称样量 Sample weight g	时间 Time min	温度 Temperature ℃	土壤样品参考值 Reference value of soil sample %	土壤样品测定值 Measured value of soil sample//%							RSD %
				1	2	3	4	5	6	平均 Average	
0.1	100	135	1.03±0.06	0.912	0.908	0.925	0.917	0.930	0.929	0.920	0.99
0.2	100	135	1.03±0.06	0.336	0.371	0.389	0.372	0.381	0.387	0.372	4.72
0.3	100	135	1.03±0.06	0.302	0.314	0.290	0.304	0.312	0.326	0.308	3.99
0.4	100	135	1.03±0.06	0.242	0.266	0.242	0.256	0.252	0.257	0.253	3.68

表 2　不同消解温度的测定值与精密度

Table 2　The measured value and precision of different digestion temperatures

称样量 Sample weight g	时间 Time min	温度 Temperature ℃	土壤样品参考值 Reference value of soil sample %	土壤样品测定值 Measured value of soil sample//%							RSD %
				1	2	3	4	5	6	平均 Average	
0.1	100	125	1.03±0.06	0.792	0.788	0.805	0.797	0.798	0.797	0.796	0.72
0.1	100	135	1.03±0.06	0.888	0.911	0.893	0.912	0.909	0.891	0.900	1.12
0.1	100	145	1.03±0.06	1.030	1.030	1.050	1.040	1.050	1.050	1.040	0.87
0.1	100	155	1.03±0.06	0.686	0.662	0.637	0.616	0.579	0.574	0.626	7.19

表 3　不同消解时间的测定值与精密度

Table 3　Measured value and precision of different digestion time

称样量 Sample weight g	时间 Time min	温度 Temperature ℃	土壤样品参考值 Reference value of soil sample %	土壤样品测定值 Measured value of soil sample//%							RSD %
				1	2	3	4	5	6	平均 Average	
0.1	60	145	1.03±0.06	0.673	0.661	0.686	0.681	0.673	0.675	0.675	1.26
0.1	80	145	1.03±0.06	0.840	0.855	0.880	0.847	0.849	0.845	0.853	1.51
0.1	100	145	1.03±0.06	1.020	1.030	1.030	1.050	1.040	1.030	1.030	0.90
0.1	120	145	1.03±0.06	0.941	0.900	0.879	0.856	0.951	0.934	0.910	4.18

2.2　方法评价

2.2.1　方法的线性与检出限。石墨电热消解-ICP-OES 按“**1.5.2**”方法操作,同时测定 20 次样品空白以计算方法的检出限;按 D.L=$K\cdot Sb/S$(K=3)计算方法的检出限,并折算成 0.2 g 样品中全钾的含量(ICP-OES 法定容体积为 40 mL)。结果显示,钾元素的线性方程为 y=16 680x-166.9(R^2=0.999 989)石墨电热消解-ICP-OES 法的检出限为 4.42 mg/kg(K_2O)。因此,石墨电热消解-ICP-OES 法的灵敏度可满足土壤全钾的检测要求。

2.2.2　精密度。每个试样测定 6 个平行,分别计算 3 个土壤样品全钾含量的 RSD 来评价该方法的精密度。结果发现(表 4),使用 NaOH 熔融-火焰光度法测定结果的 RSD 分别为 0.63%、1.39%和 1.53%,平均值为 1.18%;使用石墨电热消解-ICP-OES 法测定结果的 RSD 分别为 0.99%、1.49%和 2.30%,平均值为 1.60%,表明墨电热消解-ICP-OES 法较传统方法具有较高的精密度,能够满足实验室检测的相关要求。

同时,比较 NaOH 熔融-火焰光度法和石墨电热消解-ICP-OES 法处理后全钾测定值之间的差异,结果发现,相对偏差分别为 1.31%、1.83%和 0.61%,绝对偏差分别为 2.4%、3.6% 和 1.2%,满足 LY/T 1234—2015 中碱熔融法全钾测定允许偏差的相关要求,表明石墨电热消解-ICP-OES 法可以用于实验室中土壤全钾的测定。

表 4 2 种方法对 3 个土壤样品全钾测定结果和 RSD(n=6)

Table 4 The results of 3 samples and RSD by the two methods %

方法 Mehod	测定值 Measured value			RSD		
	1	2	3	1	2	3
NaOH 熔融-火焰光度法 NaOH melting-flame photometry	184.8	194.4	195.6	0.63	1.39	1.53
石墨电热消解-ICP-OES 法 Graphite electrothermal digestion-ICP-OES method	182.4	198.0	196.8	0.99	1.49	2.30

2.2.3 准确度。为进一步验证该方法的准确度,选取了 3 种土壤标准物质 GBW07404、GBW07408 和 GBW07452 进行测定,由表 5 可知,石墨电热消解-ICP-OES 法测定的各标准物质钾元素的测定值都在其证书提供参考值的允差范围内,且与 NaOH 熔融-火焰光度法测定值相比,2 种方法的绝对差值在 0~0.17 g/kg(以 K 计),符合 LY/T 1232—2015 中当全钾含量 10~20 g/kg 时,绝对偏差<0.4~0.8 g/kg 的要求,因此,石墨电热消解-ICP-OES 法准确度符合 LY/T 1232—2015 的相关要求。

2.2.4 土壤样品加标回收分析。由表 6~7 可知,用石墨电热消解-ICP-OES 法测定土壤全钾的含量,采用高、中、低 3 个浓度对样品进行加标(分别为样品含量的 0.5、1.0、2.5 倍加标),RSD 均小于 10%,表明在高、中、低 3 种不同浓度下土壤样品的平行性都能够符合允差要求;且 3 个浓度的加标回收试验结果分别为 105.2%、97.9%、99.1%,符合加标回收率 80%~120%的要求,因此该方法的准确度满足实验室检测相关标准要求。

表 5 土壤中全钾不同检测方法的结果比较(n=6)

Table 5 Comparison of results of different detection methods of total potassium in soil(n=6) %

样品 Samples	参考值 Reference value	NaOH 熔融-火焰光度法 Melted by NaOH-flame photometry		石墨电热消解-ICP-OES 法 Graphite electrothermal digestion-ICP-OES method	
		测定值 Measured value	RSD	测定值 Measured value	RSD
GBW07404	1.03±0.06	1.04	0.929	1.04	0.873
GBW07408	2.42±0.04	2.43	0.839	2.43	0.992
GBW07452	2.64±0.03	2.63	0.570	2.65	0.351

表 6 加标平行试验原始数据与精密度

Table 6 Raw data and precision of standard-added parallel experiment %

样品 Samples	全钾含量 Content of total potassium							RSD
	1	2	3	4	5	6	平均值 Average	
加标 1 Standard addition 1	268.80	270.00	259.20	267.60	270.00	264.00	266.60	4.25
加标 2 Standard addition 2	338.40	344.40	336.00	342.00	343.20	334.80	339.80	3.97
加标 3 Standard addition 3	656.40	645.60	633.60	645.60	646.80	633.60	643.60	8.74
本底值 Background value	186.00	184.80	177.60	181.20	182.40	178.80	181.80	3.29

表 7 加标回收率结果

Table 7 Test for adding standard solutions to samples

加标土壤样品 Samples for adding standard solutions	土壤样品参考值 Reference value of soil sample//μg	加标量 Amount of addition μg	回收量 Amount of recovery μg	回收率 Rate of recovery %
加标 1 Standard addition 1	2.23	0.96	1.01	105.2
加标 2 Standard addition 2	2.23	1.92	1.88	97.9
加标 3 Standard addition 3	2.23	5.76	5.71	99.1

注:加标回收量以 0.122 6 g(6 次称样量的平均值)计算

Note:The standard addition recovery amount is calculated as 0.122 6 g(average of 6 samples)

3 讨论与结论

钾作为植物生长发育过程中所必需的大量矿质营养元素,在植物体内具有广泛作用,如维持细胞膜电位梯度、产生膨压、激活酶活性等,此外钾还参与光合作用、蛋白质合成、调节气孔运动以及维持离子平衡等生理过程[6]。研究已证实,钾在植物产量形成、品质以及抵抗胁迫等方面具有重要作用[7],因此,土壤中全钾的含量直接关系着土壤的营养特性,从而影响着植物生长。掌握土壤钾库供应特征,对做到因地、因时、因作物合理施用钾肥,以保持土壤钾地力有重要意义[8]。该研究建立了一种快速测定土壤中全钾的方法,操作简单快速,并且具有较高的准确度和灵敏度,许多研究也得出了类似的结果,如刘泽斌等[9]用微波消解处理样品,用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中全硫、全磷和全钾的含量;王芳等[10]使用全自动消解仪-火焰光度法测定了土壤中的全钾,此方法方便快捷、回收率高、准确度高、提高了检测效率、节省了人力。朱波等[11]使用高氯酸和氢氟酸消解土壤后,按照仪器的标准曲线范围,选择合适的稀释倍数,测定消解液的磷和钾含量,完成土壤样品全磷和全钾的测定;徐爱平等[12]研究和建立了土壤速效钾、缓效钾和全钾的 ICP-AES 测定方法。该研究使用石墨高温电热消解仪消解土壤样品,样品使用量和消解的酸量都比较小,相对于

(下转第 206 页)

质量,保证其稳定运行,发挥最佳处理能力。

农作物秸秆沼气化技术是根据沼气工艺学和微生物学等技术原理,以厌氧发酵为核心技术并集成其他技术形成的秸秆综合利用与处理系统。秸秆沼气遵循微生物发酵原理,建立了以秸秆为中心的物质-能量循环系统。秸秆中的各类物质经微生物分解,形成了不同用途的物质,如碳、氢元素合成为甲烷等可燃性气体,是高品质的清洁能源。秸秆中的氮、磷、钾等元素通过微生物的分解,再合成新的活性物质,使沼渣、沼液成为优质有机肥,再进入新的物质-能量循环系统中,得到最大程度的利用[8]。

用废弃的农作物秸秆作为原料改造现有的农村沼气,既有一定的工艺技术要求,也需要配套必要的场地及相应的运输处理设备,实际操作需要经验积累。因此,必须培养具有一定技术和经验的经纪人或社会化服务组织,配备必要的设施、设备,建立健全一体化服务队伍。秸秆原料经专业服务组织预处理后,通过专业的运输装备,逐村逐户补充原料,让每处农村沼气都焕发新生机,让闲置、近乎废弃的农村沼气转型服务农村人居环境建设,是农作物秸秆综合利用的潜在途径。

5 结语

(1)农村沼气转型服务农村人居环境建设理论上是可行的,也是现实的需要。农村沼气建设中央投资资金、地方财政还是社会资本都投入巨大。农户自身也投入相当的财力、物力和精力。复活、改造闲置或近乎废弃的农村沼气,既可以有效缓解当前人居环境建设的压力,也可以改变农户及社会对农村沼气建设的新认识。

(2)秸秆原料沼气化技术经济效益不佳,但社会效益明显,有力推动并促进了秸秆综合利用工作,具有一定的公益性,秸秆原料一体化服务体系建设离不开政策支持。要培育一支政府引导、公众参与、企业主体的可操作的经纪人队伍或一体化服务组织。

参考文献

[1] 高敬,于文静.加强农村人居环境整治 夯实乡村振兴基础[EB/OL].(2020-02-11)[2020-07-09].https://ql1d.com/news/show/id/11360372.html.

[2] 国务院办公厅.国务院办公厅关于改善农村人居环境的指导意见:国办发〔2014〕25 号[A].2014.

[3] 国家卫生健康委员会办公厅 农业农村部办公厅.关于印发农村户厕建设技术要求(试行)的通知:国卫办规划函〔2019〕667 号[A].2019.

[4] 贵池区农业委员会.关于准确统计户用沼气池数量的通知:贵农字[2018]68 号[A].2018.

[5] 国家发改委农村经济司.农村沼气转型升级发展 综合效益更加显著[EB/OL].(2016-02-19)[2020-07-09].http://country.cnr.cn/gundong/20160219/t20160219_521414437.shtml.

[6] 安徽省发展改革委,安徽省农委《关于下达 2015 年农村沼气工程中央预算内投资计划的通知》:皖发改投资〔2015〕322 号[A].2015.

[7] 吴礼友.池州市贵池区农作物秸秆禁烧及综合利用对策[J].安徽农业科学,2018,46(6):62-65.

[8] 季立仁,李布青,葛昕.庐江县发展秸秆沼气存在问题及对策研究[J].安徽农业科学,2015,43(10):256-258.

(上接第 200 页)

微波消解更具普适性;同时,该方法使用了 ICP-OES 分析仪,相对火焰光度计有更好的准确度和精密度,并且自动进样器的使用很大程度上减少了人力和时间。

该研究建立了一种使用石墨电热消解-ICP-OES 快速测定土壤中全钾的方法,线性范围为 0~50.0 mg/L,决定系数 R^2=0.999 989,固体样品的检出限为 3.68 mg/kg,加标回收率为 97.7%~105.5%。该方法前处理快速便捷,线性范围较宽,同时具有较好的精密度和准确度,可以满足快速测定土壤全钾的需要。

参考文献

[1] LINCOLN TAIZ,EDUARDO ZEIGER.植物生理学[M].宋纯鹏,王学路,周云,等译.北京:科学出版社,2015.

[2] RAYMENT G.Total potassium to exchangeable potassium ratios as a guide to sustainable soil potassium supply[J].Communications in soil science and plant analysis,2013 44(1/2/3/4):113-119.

[3] 中国林业科学研究院林业研究所.森林土壤钾的测定:LY/T 1234—2015[S].北京:中国标准出版社,2016.

[4] 胡阳,张书泰,杨秋明,等.离子色谱法测定福建南平地区植烟土壤中的全钾和有效钾含量[J].中国土壤与肥料,2017(3):152-156.

[5] 涂振权,汪玉洁,欧阳清华,等.微波消解-原子荧光光谱法测定硫磺中微量砷的不确定度评定[J].石油与天然气化工,2020,49(1):98-103,111.

[6] MARSCHNER P.Marschner's mineral nutrition of higher plants[M].3rd ed.London:Academic Press,2011.

[7] ZÖRB C,SENBAYRAM M,PEITER E,et al.Potassium in agriculture-status and perspectives[J].Journal of plant physiology,2014,171(9):656-669.

[8] 薛欣欣,吴小平,王文斌,等.植物-土壤系统中钾镁营养及其交互作用研究进展[J].土壤,2019,51(1):1-10.

[9] 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.

[10] 王芳,杨静,李彩虹,等.全自动消解仪-火焰光度法测定土壤中全钾实验[J].宁夏农林科技,2017,58(7):38-39.

[11] 朱波,倪俊,高丽,等.土壤全磷全钾同时测定方法研究[J].安徽农业科学,2018,46(15):110-111.

[12] 徐爱平,陈永坚,杜应琼.电感耦合等离子发射光谱法测定土壤速效钾、缓效钾和全钾[J].福建农业科技,2015(11):34-36.