

改进 AB-DTPA 用于一次性浸提测定酸性土壤中 6 种营养元素有效态方法研究

谢飞, 唐娟, 严妍, 曹顺滨 (华东冶金地质勘查研究院, 安徽合肥 230088)

摘要 在 AB-DTPA 法复合浸取土壤营养元素的基础上, 提出了一种适用于浸取土壤中营养元素有效组分的新方法, 即采用 0.2 mol/L 乙酸(HOAc)-0.5 mol/L 乙酸铵(NH₄OAc)-0.005 mol/L 二乙三胺五乙酸(DTPA)进行土壤营养元素 P、K、Fe、Mn、Cu、Zn 有效态浸取, ICP-OES 法测定, 并与 AB-DTPA 法进行对比研究。结果表明, 该浸取体系对土壤各元素有效态浸取结果均在认定值范围内, 精密度符合要求。方法元素测定与 AB-DTPA 法之间具有良好的线性相关性, 且该浸取体系方法有效提高了速效 K、Fe、Mn 元素的有效态浸取结果测定准确度。此方法的研究对于快速检测农业土壤多种营养元素具有重要意义。

关键词 土壤浸取剂; DTPA; AB-DTPA 法; 土壤营养元素; 有效组分

中图分类号 S151.9⁺5 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)12-0193-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.12.055



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Study on the Improved AB-DTPA Method for the Determination of Six Nutrient Elements in Acid Soil

XIE Fei, TANG Juan, YAN Yan et al (East-China Metallurgical Institute of Geology and Exploration, Hefei, Anhui 230088)

Abstract On the basis of AB-DTPA soil extraction method, a new method for the determination of the effective components of soil nutrients was proposed. The available state of P, K, Fe, Mn, Cu, Zn in soil was extracted by 0.2 mol/L acetic acid (HOAc)-0.5 mol/L ammonium acetate (NH₄OAc)-0.005 mol/L diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA), determined by ICP-OES and compared with methods of AB-DTPA. The results showed that the effective state of soil elements were in the range of the identified value, and the precision met the corresponding requirements. There was a good linear correlation between the determination of elements of AB-DTPA method. The accuracy of the extraction results of available potassium, Fe, Mn elements were improved by this method. The study of this method is of great significance for the rapid detection of multiple nutrient elements in agricultural soil.

Key words Soil extractant; DTPA; AB-DTPA method; Soil nutrient elements; Active principle

在环境与农业科学中, 土壤营养元素和重金属元素的有效态含量分析为衡量土壤的供肥能力和重金属污染程度提供了客观科学的评价手段^[1]。土壤营养元素的有效成分主要包括速效钾, 交换性钙、镁, 有效磷和有效铁、锰、铜、锌等。其中, 土壤速效钾和有效磷测定是测土配方施肥土壤化验中的重要内容, 对施用肥料指导与营养元素水平评价具有重要意义^[2-3]。土壤有效铁、锰、铜、锌是植物体内多种酶和辅酶的不可缺少的组成元素, 它们的缺乏会影响农作物正常生长, 成为作物产量和品质的限制因子^[4]。

早在 20 世纪 30—40 年代, 国外的科学家已经开展了针对土壤元素有效态分析方法研究。早期的研究主要集中在对特定元素浸取方法和浸提剂的研究, 并形成了测定速效钾、有效磷和有效铁、锰、铜、锌的经典方法^[5-7]。这些方法具有较高的选择性和提取能力, 但只能用于特定元素浸提而不适宜多种组分的混合浸提, 对于多元素往往需要选择不同的浸提方法和浸取剂, 不利于大批量、多指标土壤样品的快速测定^[8]。随着现代仪器分析技术手段快速发展, 样品的前处理和浸提日益成为影响测试速度和准确度的核心因素^[9]。因此, 适用于多元素有效态浸取的复合浸取方法的研究和应用日益成为土壤有效态分析方法研究的重点和主要方向。目前, 研究较为深入的两类复合浸取方法为 Mehlich 3 法和 AB-DTPA 法。Mehlich 3 法 1982 年由 Mehlich 博士首次提出后, 在土壤有效 P、K、Fe、Mn、Cu、Zn、B、Ca、Mg、S 等元素的测定取得了重要成果^[10-11], 但 Mehlich 3 浸取体系的 F⁻ 在酸

性条件下对 ICP-OES 石英雾化器、炬管等有严重的腐蚀作用, 且体系所需的 NH₄NO₃ 属于易爆品受到严格管控, 故而应用前景不如 AB-DTPA 法。AB-DTPA 法是 1977 年由 Soltanpour 等提出并在欧美等国得到广泛研究与应用的一类土壤多元素有效态分析方法, 具备多种单组分浸提剂的优势, 取长补短, 有效提高了混合浸提时的提取效率和多组分测定的准确性^[12-14]。但 AB-DTPA 法也存在着一一定的缺陷, 由于浸取液呈碱性, 对酸性土壤的提取效果不佳, 尤其是对 Mn 浸取效果较差^[15]。

为了解决 Mehlich 3 法和 AB-DTPA 法在浸取过程中存在的问题, 在 AB-DTPA 法中引入 HOAc 与 NH₄OAc 形成酸性强缓冲体系 (pH ≈ 4.8), 可有效浸取土壤中离子交换态或以吸附形式存在的碳酸盐结合态、有机物结合态等。-NH₄OAc 中的 NH₄⁺ 能够有效地交换土壤中速效 K、有效 P 等。且该强缓冲体系使浸取剂在提取不同 pH 土壤时能够维持浸取液 pH 的稳定。提取液呈弱酸性, 可以增加土壤活性组分的提取率^[16]; DTPA 是有效的金属螯合剂, 可以与金属离子 (Fe、Mn、Cu、Zn) 形成稳定的螯合物^[7]。据此, 笔者设计了一种新型的浸取体系对 AB-DTPA 浸取体系进行改进, 即 HOAc-NH₄OAc-DTPA 浸取体系 (简称 impro AB-DTPA)。

1 材料与方法

1.1 仪器及工作条件 iCAP6300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司), 主要仪器参数: 射频功率 1 150 W, 雾化气流量 1.0 L/min, 辅气流量 0.5 L/min, 分析泵速 100 r/min, 垂直观测高度 12 mm; HY-2 型往复振荡器 (常州市凯航仪器有限公司); Kertone Lab 纯水机 (科尔顿

作者简介 谢飞 (1989—), 男, 安徽合肥人, 工程师, 硕士, 从事土壤分析方法研究。

收稿日期 2020-01-03

(中国)有限公司);AE163型万分电子天平(瑞士梅特勒公司)。

1.2 主要试剂 农业土壤标准样品 NSA-1、NSA-2 和 NSA-4,均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制;K、P、Fe、Mn、Cu、Zn 标准储备溶液(北京坛墨质检科技有限公司),各元素质量浓度均为 1.000 mg/mL;DTPA(上海展云化工有限公司)、HOAC(西陇科学股份有限公司)、 NH_4OAC (无锡亚泰化工有限公司)、 NH_4HCO_3 (无锡展望科技有限公司)均为分析纯;试验用水取自纯水机制备超纯水,电导率小于 1.00 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 浸取剂的配制方法。

1.3.1.1 0.2 mol/L HOAC-0.5 mol/L NH_4OAC -0.005 mol/L DTPA 浸取剂。称取 1.967 g DTPA,溶于约 700 mL 去离子水中,加入 38.54 g NH_4OAC ,完全溶解后,加入 11.7 mL 冰醋酸,移入 1 000 mL 容量瓶,定容、摇匀备用。

1.3.1.2 AB-DTPA 浸取剂。称取 1.967 g 的 DTPA 溶于约 700 mL 去离子水,加入 1 mL 浓氨水,称取 79.06 g 碳酸氢铵在此溶液中,充分溶解后,用氨水或盐酸调节 pH 为 7.6,移入 1 000 mL 容量瓶,定容、摇匀备用。

1.3.2 6 种营养元素有效态的浸取过程。称取多组 5.00 g (精确至 0.01 g)土壤样品于 200 mL 带盖广口塑料瓶中,按土液比(土壤质量(g)与浸取剂体积(mL)之比,如土液比 1:10 即为 5 g 土壤样品采用 50 mL 浸取剂进行浸取)为 1:10 加入 0.2 mol/L HOAC-0.5 mol/L NH_4OAC -0.005 mol/L DTPA 溶液,旋紧盖子,于 20 $^{\circ}\text{C}$ 下在往复振荡器上以 180 r/min 的速率振荡 2 h,振荡结束后,立即过滤,滤渣弃去,所得滤液待测。

表 2 HOAC- NH_4OAC -DTPA 浸取体系浸取土壤标准样品测定结果($n=12$)

Table 2 Determination results of soil standard samples leached by HOAC- NH_4OAC -DTPA leaching system

标准样品 Standard sample	元素 Element	impro AB-DTPA			AB-DTPA			认定值 Certified value $\mu\text{g}/\text{g}$
		测定值 Measured value// $\mu\text{g}/\text{g}$	回收率 Recovery %	RSD %	测定值 Measured value// $\mu\text{g}/\text{g}$	回收率 Recovery %	RSD %	
NSA-1	速效钾	366.0	104.57	2.69	307.1	87.71	1.72	350.0
	有效磷	32.4	104.52	3.35	30.7	99.03	2.51	31.0
	有效铁	140.2	98.73	1.62	123.8	87.18	1.39	142.0
	有效锰	62.8	95.30	1.73	50.8	76.97	3.43	66.0
	有效铜	2.2	95.66	3.87	2.3	100.00	2.53	2.3
	有效锌	1.8	100.00	4.74	1.9	105.56	3.82	1.8
NSA-2	速效钾	217.7	100.32	1.71	184.0	84.79	2.94	217.0
	有效磷	35.5	98.61	2.86	36.8	102.22	1.62	36.0
	有效铁	48.7	97.40	2.10	42.7	85.40	3.07	50.0
	有效锰	24.2	96.80	2.34	18.3	73.20	2.51	25.0
	有效铜	1.9	100.00	1.65	1.9	100.00	2.08	1.9
	有效锌	1.8	100.00	3.62	1.8	100.00	5.39	1.8
NSA-4	速效钾	264.1	102.36	2.41	227.8	88.29	2.83	258.0
	有效磷	14.8	102.10	1.89	14.5	100.00	3.02	14.5
	有效铁	45.4	96.60	3.12	41.6	88.51	1.75	47.0
	有效锰	22.4	97.39	3.19	16.2	70.43	5.68	23.0
	有效铜	1.1	100.00	2.78	1.1	100.00	3.43	1.1
	有效锌	1.1	100.00	4.55	1.2	109.09	3.81	1.1

2.3 2 种方法测量酸性土壤相关性分析 采用上述 2 种浸取体系,对皖南丘陵地区 44 件酸性土壤样品(pH<6.5)进行浸取,上机测定,6 种元素相关性分析如图 1 所示。从图 1 可

1.3.3 6 种营养元素有效态的测定方法。运用上述 AB-DTPA 和 impro AB-DTPA 对土壤中速效 K 以及有效态 P、Fe、Mn、Cu 和 Zn 浸取完成以后,采用电感耦合发射光谱仪按“1.1”所示仪器工作条件对最终所得试液进行测定。

2 结果与分析

2.1 6 种元素标准曲线绘制 采用 5%的硝酸,配制 K、P、Fe、Mn、Cu、Zn 标准溶液,ICP-OES 测定标准溶液,绘制标准工作曲线。各元素测定分析谱线、线性方程、相关系数如表 1 所列。

表 1 各元素测定分析谱线、线性方程、相关系数

Table 1 Analysis spectral lines, linear equations and correlation coefficients determined for each element

元素 Element	分析谱线 Analysis spectral lines//mm	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficients
钾 K	766.4	$y=903.9x+227.7$	0.999 7
磷 P	177.4	$y=94.23x+3.48$	0.999 9
铁 Fe	238.2	$y=2\ 246.3x+92.8$	0.999 8
锰 Mn	257.6	$y=7\ 639.4x+101.3$	0.999 6
铜 Cu	324.7	$y=4\ 387.1x+128.7$	0.999 8
锌 Zn	213.8	$y=3\ 782.6x+185.1$	0.999 5

2.2 改进 AB-DTPA 法测定结果 对 NSA-1、NSA-2 和 NSA-4 分别采用 impro AB-DTPA 浸取体系和 AB-DTPA 浸取体系按“1.3”方案浸取后,在电感耦合等离子体发射光谱上测定结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,采用 HOAC- NH_4OAC -DTPA 浸取体系测定结果中,速效钾的回收率从 84.79%~88.37% 上升至 100.5%~104.6%;有效铁的回收率从 85.40%~88.51% 提高至 96.60%~98.59%;有效锰的回收率从 70.43%~76.97% 提高至 95.30%~97.39%。测定结果 RSD 值均在 5% 以下,表明该方法有良好的准确度和精密性。

以看出,速效 K,有效 P、Fe、Mn、Cu、Zn 的测量方法相关系数分别达 0.958、0.977、0.922、0.874、0.987 和 0.988,达到了极显著的相关水平($P<0.01$);采用改进 AB-DTPA 法(impro AB-

DTPA) 浸取, 速效 K、有效 Fe、Mn 测定值明显高于 AB-DTPA 法, 结合标准曲线测定结果, 可以认为改进 AB-DTPA 法有

效地提升了速效 K、有效 Fe 和有效 Mn 的浸取效率。

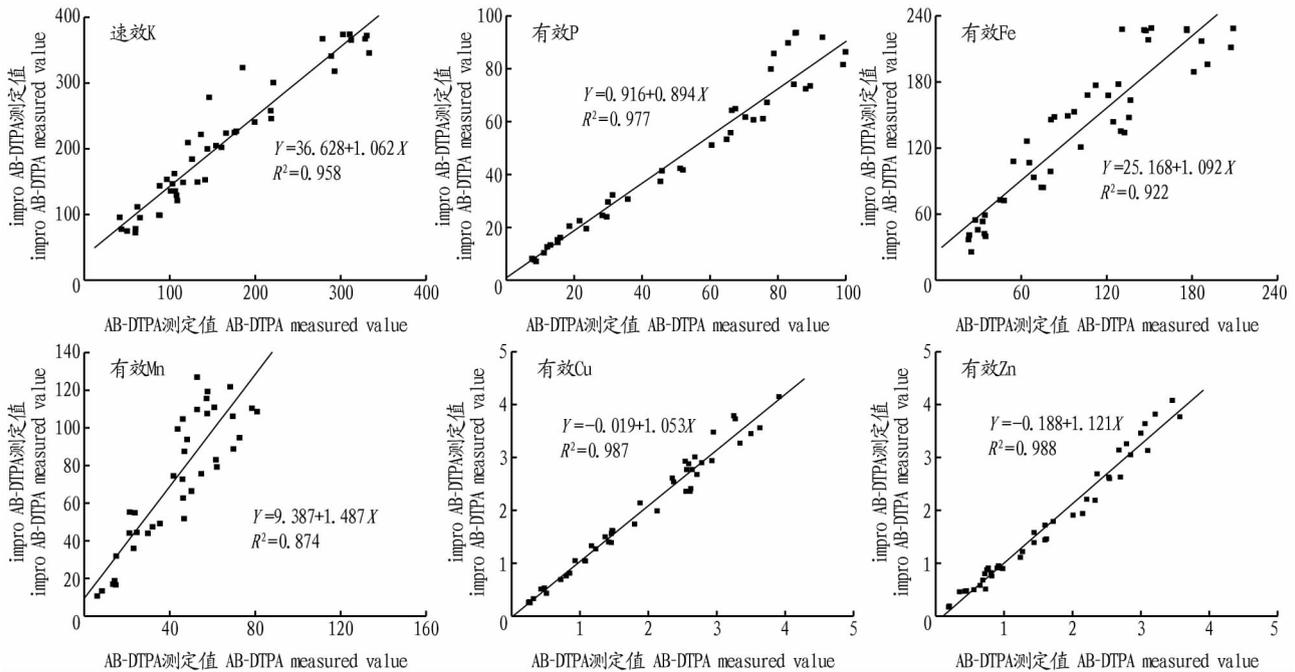


图1 impro AB-DTPA 法与 AB-DTPA 法测定酸性土壤样品结果的相关性分析

Fig.1 Correlation analysis of the results of impro AB-DTPA method and AB-DTPA method for measuring acid soil samples

3 结论与讨论

该研究在 AB-DEPA 的基础上采用 HOAC-NH₄OAC 缓冲体系取代了 AB-DTPA 中的 NH₄HCO₃, 通过土壤标准样品试验方法测量准确度、精密度与原方法进行了对比验证; 通过对 44 件酸性土壤样品的方法对比试验, 研究了 2 种方法在各元素有效态测量的线性相关性, 结果表明, 采用改进 AB-DTPA 法测定酸性土壤样品与原方法测定结果存在良好的线性相关性, 且改进 AB-DTPA 法又很好地解决了测定速效 K、有效 Fe 和有效 Mn 的回收率偏低的问题, 提高了测量结果的准确度。该方法的应用, 实现了采用一种方法同时浸取测定原先需要 3 种浸取方法完成的有效态元素浸取, 极大地缩短了分析时间, 提升了整体工作效率, 具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [2] 栾慧, 高一娜, 刘红, 等. 土壤速效钾测定方法的影响因素[J]. 绿色科技, 2016(16): 159-160.
- [3] 张飞龙. Olsen 法测定土壤中有效磷的方法优化及检测研究[J]. 西藏农业科技, 2016, 38(4): 33-37.
- [4] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [5] 张雄. 原子吸收分光光度计测定土壤速效钾[J]. 南方农业, 2018(35):

112, 114.

- [6] 何秀芬, 何燕, 陈歆, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰性土壤中有效磷的研究[J]. 热带农业科学, 2017, 37(12): 25-28.
- [7] 罗治定, 张宁, 王敬功, 等. 二乙基三胺五乙酸浸取-电感耦合等离子体质谱法测定石灰性土壤中有效态铜锌铁锰[J]. 冶金分析, 2019, 39(1): 42-47.
- [8] 李立平, 张佳宝, 邢维芹, 等. 土壤养分分析的现代化[J]. 土壤, 2004, 36(3): 243-250.
- [9] 刘秀珍, 孙立艳, 马骏, 等. Mehlich3 通用浸提剂测定石灰性土壤中有效养分的研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2007, 27(3): 299-302.
- [10] MEHLICH A. Comprehensive methods in soil testing[M]. Mimeo Agron Division; NCDA, 1982; 1-282.
- [11] CSATHÓ P, MAGYAR M, DEBRECZENI K, et al. Correlation between soil P and wheat shoot P contents in a network of Hungarian long-term field trials[J]. Communications in soil science and plant analysis, 2005, 36: 275-293.
- [12] SOLTANPOUR P N, SCHWAB A P. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils[J]. Communications in soil science and plant analysis, 1977, 8(3): 195-207.
- [13] 孙鸣镝, 方海兰, 郝冠军, 等. AB-DTPA, CaCl₂-DTPA 两种方法分析土壤 8 种元素的有效态含量[J]. 土壤与作物, 2014, 3(2): 50-55.
- [14] 郝冠军, 周建强, 方海兰. AB-DTPA 法测定我国典型土壤多元素有效态含量的适用性分析[J]. 上海农业学报, 2016, 32(6): 100-107.
- [15] 吴昆明, 魏朝俊, 刘云, 等. 土壤活性组分提取剂的研制及初步试验结果[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 381-389.
- [16] SPEIR T W, VAN SCHAİK A P, PERCIVAL H J, et al. Heavy metals in soil, plants and groundwater following HIGH-RATE sewage sludge application to land[J]. Water, air, and soil pollution, 2003, 150: 319-358.

(上接第 192 页)

- [9] TAGHINEZHAD E, EBADOLLAHI A. Potential application of chitosan-Clay coating on some quality properties of lemon during storage[J]. Agricultural engineering international; CIGR journal, 2017, 19(3): 189-194.
- [10] 吴颜非. 不同养殖模式蛋壳表面微生物污染及大肠杆菌生物学特性研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2017.
- [11] GONG L, ZHAO Z Y, YIN C X, et al. Synergistic interaction of natamycin with carboxymethyl chitosan for controlling *Alternaria alternata*, a cause of black spot rot in postharvest jujube fruit[J]. Postharvest biology and

technology, 2019, 156: 110919 [2019-04-25]. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2019.05.020>.

- [12] 赵瑞宏, 詹凯, 曲鲁江, 等. 散养土鸡蛋内外沙门氏菌和大肠杆菌的检测[J]. 中国动物检疫, 2008(7): 41.
- [13] 安全. 保洁鸡蛋加工及保鲜技术的研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2014.
- [14] COLLINS C H, LYNE P M, GRANGE J M. Microbiological methods[M]. 6th Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1989: 129-134.
- [15] 陈国营, 詹凯, 陈丽园, 等. 褐壳、粉壳和绿壳鸡蛋内外大肠杆菌和沙门菌感染的调查[J]. 畜牧与兽医, 2012, 44(4): 72-73.