

基于多元素复合空心阴极灯的土壤有效养分测试

鲁绍坤^{1,3}, 贺冬仙^{1*}, 胡娟秀¹, 王玉昌²

1 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083

2 北京东西分析仪器有限公司, 北京 100091

3 云南农业大学基础与信息工程学院, 云南 昆明 650201

摘要 通过修改原子吸收分光光度计操作软件使其在利用单元素空心阴极灯进行测试的同时,可以直接装备多元素复合空心阴极灯进行相关测试。针对30个在北京取样的潮土样本,利用多元素复合空心阴极灯对其有效Cu、Fe、Zn、Mg、Ca含量进行了3次重复测试,同时与基于单元素空心阴极灯的测试进行了对比。结果表明,基于多元素复合空心阴极灯测试的土壤有效Cu、Fe、Zn、Ca含量与基于单元素空心阴极灯测试的呈显著线性相关关系,其 R^2 均大于0.9,且线性回归方程的斜率接近于1;两种方法测试的土壤有效Mg含量之间的 R^2 为0.86,其线性回归方程的斜率为0.85;对比数据之间经方差检验呈无显著性差异。因此,利用多元素复合空心阴极灯进行土壤养分测试不仅具有与单元素空心阴极灯相当的测试精度,还可节省40%~50%的测试时间从而提高测试效率。

关键词 ASI法;原子吸收光谱法;线性相关;土壤微量元素

中图分类号: TH744.12+5; S15 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)07-1930-05

引言

土壤养分中微量元素的含量是指导农田生产科学施肥的重要依据之一,其检测已经成为农业高产、优质、高效施肥及减少农业生产对环境的影响的重要环节^[1-3]。土壤微量元素的检测方法主要有常规化学分析法、原子吸收光谱法、质谱法、近红外方法和电化学法等^[4-7]。其中,原子吸收光谱法是当前土壤养分测试中最常用的有效方法,也属于精密测量方法之一。原子吸收分光光度计的光源一般采用空心阴极灯,每分析一个元素需更换一种元素灯,且需调整其工作电流和波长等参数,这使原子吸收光谱法的测试速度和使用便利性受到了一定限制。因此,通过提高原子吸收分光光度计的测试效率不仅能够加快实验室测试速度,也能进一步降低设备成本和运行成本,这对提高土壤养分的测试效率是行之有效的方法之一。

目前已有采用原子吸收光谱法对多种微量元素进行同时测试的实际解决方法。采用高分辨连续光源的原子吸收光谱仪,可实现对多种微量元素的连续测试^[8-9],此外,采用电热原子吸收光谱仪也实现了对多种微量元素的同时测试^[10-11]。

还有一些与传统原子吸收分光光度计结构略有差别的仪器也具有同时或连续测试多个元素的能力^[12-14]。但上述所有的多元素同时测试或连续测试方法所采用的原子吸收分光光度计与传统的原子吸收分光光度计在结构上有很大的区别。为了实现多元素的同时测试或连续测试,需要购置新的设备,这增加了检测部门的设备投入费用。因此,如何在现有的原子吸收分光光度计的基础上实现多元素的同时测试是提高原子吸收分光光度计的测试效率的有效方法之一。

本文以传统的基于单元素空心阴极灯的火焰原子吸收分光光度计为基础,通过修改其操作软件可实现直接装备多元素复合空心阴极灯进行土壤养分测试。其后,选取了30个在北京取样的潮土样本,利用多元素复合空心阴极灯对其有效Cu、Fe、Zn、Mg、Ca含量进行了3次重复测试,同时与基于单元素空心阴极灯的测试结果进行了对比。

1 材料与方法

1.1 设备及流程改进

以国产火焰原子吸收分光光度计(AA7002,北京东西电子分析仪器有限公司,北京)为基础对其进行了软硬件的改进,

收稿日期: 2011-02-22, 修订日期: 2011-05-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2008BADA4B01)资助

作者简介: 鲁绍坤, 1974年生, 云南农业大学基础与信息工程学院副教授 e-mail: lsk999@126.com

* 通讯联系人 e-mail: hedx@cau.edu.cn

实现在装备 6 支单元素空心阴极灯的光源装置上可以直接装备多元素复合空心阴极灯, 其操作系统可以按照指定的流程利用单元素空心阴极灯(Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 元素灯, 北京有色金属研究总院, 北京)或多元素空心阴极灯(AS-1, 北京有色金属研究总院, 北京)进行土壤养分中有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量的测试(图 1)。利用多元素空心阴极灯进行测试前, 在原子吸收分光光度计的进样管上安装一个夹管阀, 测试过程中扫描波长时自动关闭夹管阀以减少样品的用量。在测试某几个待测元素含量时, 首先载入已设置好的测试参数, 如波长、灯电流、狭缝、电压、积分时间等, 然后进行待测元素的波长扫描, 找到其特征谱线后进行测试。第一个元素测试结束后, 系统自动切换到下一个待测元素, 直至所有的待测元素全部完成。对比常规的基于单元素空心阴极灯的

测试方法, 利用多元素复合空心阴极灯连续测试土壤养分的多个元素含量, 不仅可以节省更换空心阴极灯及其预热的时间, 而且能自动匹配各元素的测试参数后进行连续检测。

1 2 波长的选择

对多元素复合空心阴极灯在 200~430nm 分波段对应不同高压进行光谱扫描, 200~235, 235~270, 270~310, 310~370 和 370~430 nm 分别对应高压 216.4, 253.7, 203.4, 206.7 和 212.9 V 进行扫描。从光谱扫描得到的图谱中可发现在 213.9, 248.3, 285.2, 324.8 和 422.7 nm 处有明显的波峰, 且该 5 个波长分别对应是 Zn, Fe, Mg, Cu, Ca 元素最灵敏的特征谱线(图 2)。因此, 本次土壤养分测试选取了 213.9, 248.3, 285.2, 324.8, 422.7 nm 分别作为测试土壤有效 Zn, Fe, Mg, Cu, Ca 元素含量的特征波长。

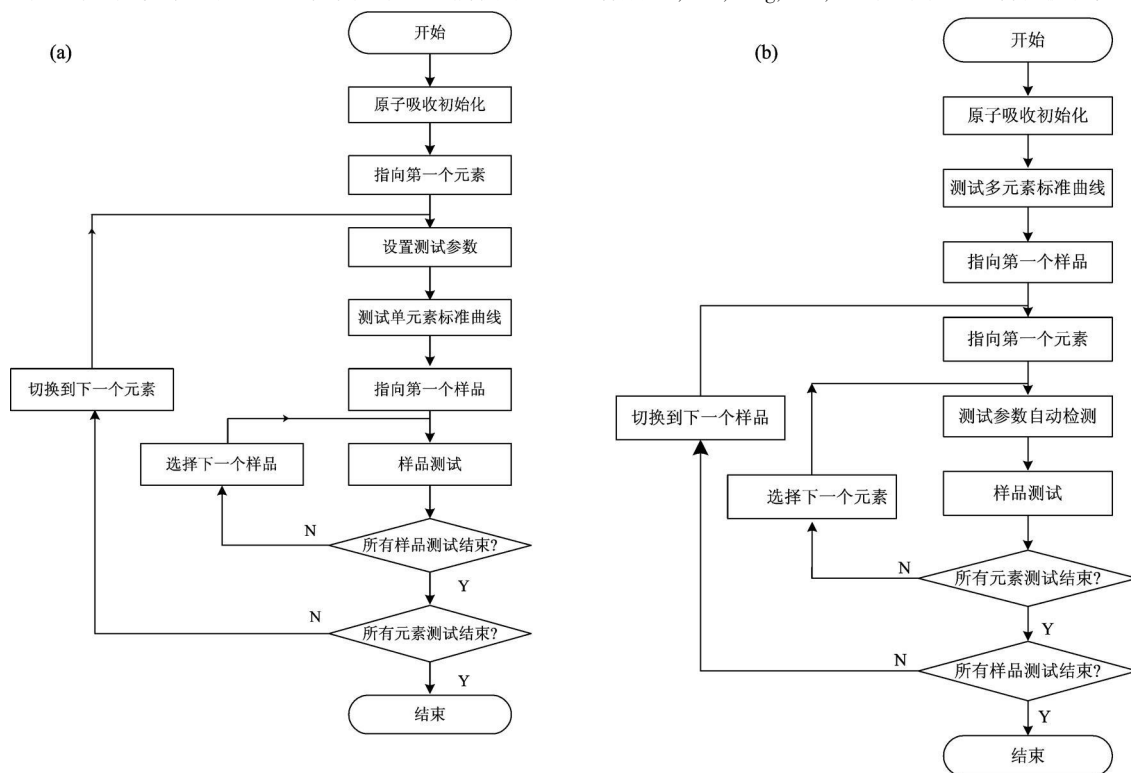


Fig 1 Determination process of atomic absorption spectrometry for soil micro-element measurement using single-element and multi-element hollow cathode lamps

(a): For using single-element hollow cathode lamps; (b): For using multi-element hollow cathode lamp

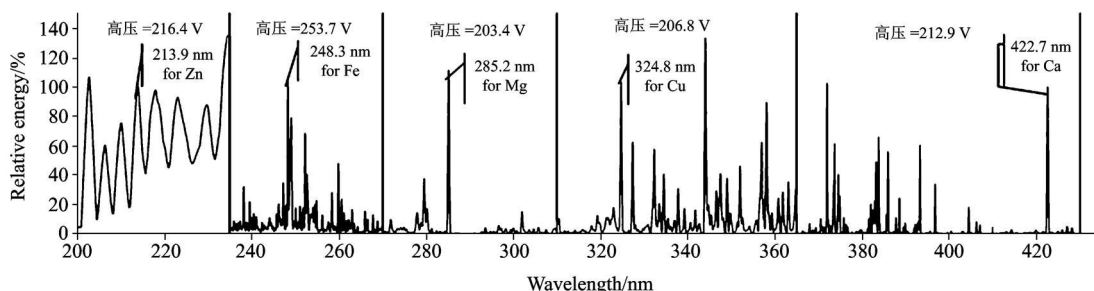


Fig 2 Spectral distribution for multi-element hollow cathode lamps in atomic absorption spectrometry

1.3 参数的设置

土壤有效 Cu、Fe、Zn、Mg、Ca 的测试参数如特征波长、灯电流、狭缝、电压、积分时间、波长正修正步数、波长反修

正步数、检测步数, 经过多次反复试验进行了优化(表 1)。其中, 波长正修正步数和反修正步数主要用于在设置寻找和定位待测元素的特征波长时, 单色器转动修正步数。

Table 1 Determination parameters of atomic absorption spectrometry using multi-element hollow cathode lamp for soil nutrient testing

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	电压/V	积分时间/s	波长正修正步数	波长反修正步数	检测步数
Cu	324.7	6	0.2	286.94	1	10	10	200
Fe	248.3	6	0.2	284.00	1	10	10	200
Zn	213.9	6	0.2	439.07	1	10	10	200
Mg	285.2	6	0.2	193.65	1	10	10	200
Ca	422.7	6	0.2	226.86	1	10	10	200

1.4 土壤养分测试方法

对 30 个采集于北京地区的潮土样本采用 Huter 提出的 ASI 法对其有效 Cu、Fe、Zn、Mg、Ca 含量进行测试^[15]。土壤有效 Cu、Fe、Zn 的浸提采用联合浸提剂(0.25 mol·L⁻¹ NaHCO₃ + 0.01 mol·L⁻¹ EDTA + 0.01 mol·L⁻¹ NH₄F)。称取 2.5 g 风干土样加入 25 mL 上述浸提剂后搅拌 10 min, 过滤后的滤液作为同时测试土壤有效 Cu、Fe、Zn 的待测溶液。土壤有效 Mg 和 Ca 的浸提采用 1 mol·L⁻¹ KCl 溶液。称取 2.5 g 风干土样加入 25 mL 上述浸提剂, 搅拌 10 min 后过滤, 取 1 mL 滤液加入 10 mL 1% La₂O₃ 溶液和 9 mL 去离子水作为同时测试土壤有效 Ca 和 Mg 的待测溶液。利用装备有多元素复合空心阴极灯(以下简称: 多元素灯)和单元素空心阴极灯(以下简称: 单元素灯)的火焰原子吸收分光光度计(AA7002, 北京东西电子分析仪器有限公司, 北京)分别对上述处理好的待测溶液进行土壤有效 Cu、Fe、Zn、Mg、Ca 含量的对比测试。试验重复 3 次, 测试数据利用 SPSS 软件进行了相关性分析和单因素方差分析。

2 结果与讨论

2.1 基于多元素灯与单元素灯的测试结果的对比

基于多元素灯和单元素灯分别测试的土壤有效 Cu、Fe、Zn、Ca 含量之间呈极显著的线性相关关系, R² 均大于 0.9, 且线性回归方程的斜率 K 接近于 1 (K_{Cu} = 0.990, K_{Fe} = 1.988, K_{Zn} = 0.971, K_{Ca} = 1.017)。两种方法测试的土壤有效 Mg 含量之间的 R² 为 0.86, 其线性回归方程的斜率 K 为 0.85(图 3), 这可能是原子吸收光谱法中 Mg 元素对 285.2 nm 波长的光吸收非常灵敏, 利用单元素灯进行测试时可打偏火焰头减少通过光路的样品量来保证测试准确度, 而利用多元素灯对 Mg 和 Ca 元素进行同时测试时因需迁就 Ca 元素的测试从而影响了 Mg 元素的测试准确度。对上述对比数据进行单因素方差分析的结果表明: 基于多元素灯和单元素灯分别测试的土壤有效 Cu、Fe、Zn、Mg、Ca 含量之间无显著性差异。因此, 基于多元素灯进行土壤养分测试与基于单元

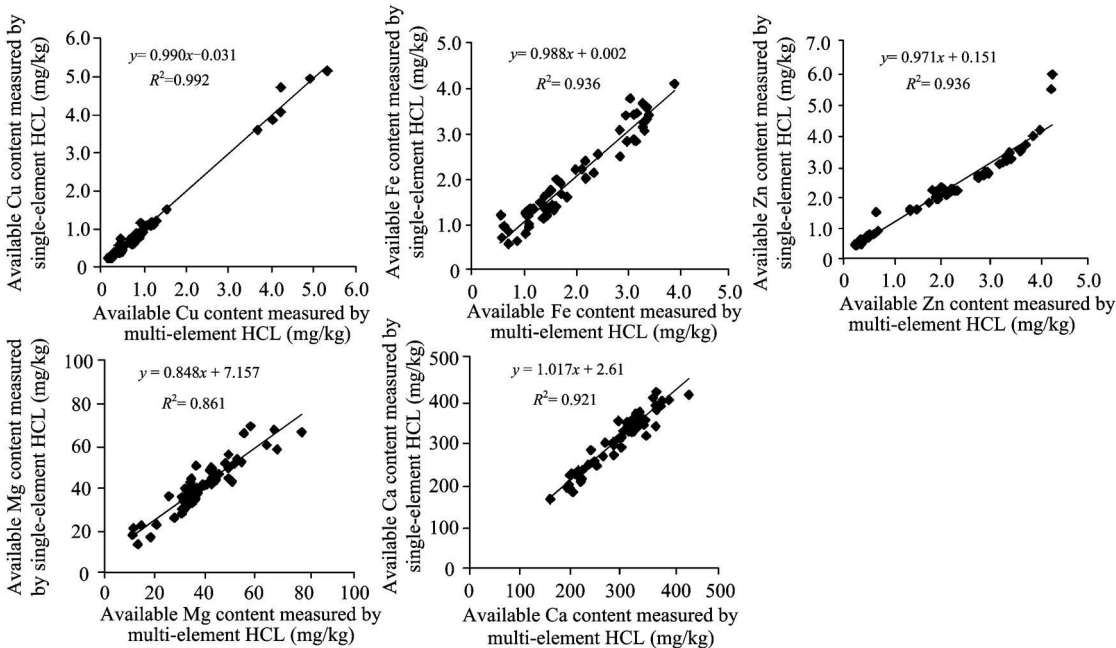


Fig 3 Comparison of soil available Cu、Fe、Zn、Mg、Ca contents measured by atomic absorption spectrometry using multi-element and single-element hollow cathode lamps (HCL)

素灯测试的精度相当,土壤有效养分测试中可以利用多元素灯来代替单元素灯进行相关微量元素的测试。

2.2 基于多元素灯与单元素灯测试时间的对比

基于多元素灯进行土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量测试时,由于土壤有效 Cu, Fe, Zn 元素与土壤有效 Mg 和 Ca 元素在前处理方法及其含量的数量级存在较大差异,因此,只能对其分别浸提后配制为两种待测溶液后进行 2 次测试才能完成所有元素含量的测定。与基于单元素灯进行测定土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量相比,采用多元素灯进行相关测试,每组土壤样品减少了 3 次标准曲线的建立且每个样品减少了 3 次元素含量的测定。以测试 30 个土样为例,基于多元素灯进行土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量的测试时间为 70 min,基于单元素灯的测试时间为 125 min,因此,利用多元素灯进行土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量的测试时间只有基于单元素灯测试的 56%。如果能够找到一种前处理方法实现使用同一待测溶液来测试这 5 个元素的含量,且需对 Mg 和 Ca 元素选择合适的灵敏线来解决五种元素含量在数量级上的差异,基于多元素灯进行土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量测试的时间还将进一步降低。该解决方法还有待追加大量试验进行确定。原子吸收光谱法是检测土

壤养分中微量元素的重要方法,而土壤养分测试面临着样品数量多、测试时间长、测试结果的时效性难以满足农业生产现场需求等问题。因此,在保证数据准确的基础上最大程度地简化土壤养分测试流程是提高土壤养分测试效率的大方向。

3 结 论

本文提出一种基于多元素复合空心阴极灯对土壤养分中有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量进行连续测试的方法,使用该方法对 30 个潮土样本进行了 3 次重复测试,并同时与基于单元素空心阴极灯的测试结果进行了对比。基于多元素灯测试的土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量与基于单元素灯的测定结果呈极显著的线性相关关系,且两种方法测试的结果经单因素方差分析表明无显著性差异,而前者较后者的测试时间可节约 40%~50%。基于多元素复合空心阴极灯进行土壤有效 Cu, Fe, Zn, Mg, Ca 含量的连续测试不仅与基于单元素空心阴极灯的测试具有同等的精度,在实际测试时无需换灯、减少了预热时间和测定次数,从而节省了测试时间,是提高土壤养分测试效率行之有效的一种方法。

References

- [1] YUAN Jin-zhu, LI Li-hua(袁金柱, 李利华). Inner Mongolia Agricultural Science and Technology(内蒙古农业科技), 2009, (1): 29.
- [2] XU Jian-ming, JIANG Xin, LIU Fan, et al(徐建明, 蒋新, 刘凡, 等). Acta Pedologica Sinica(土壤学报), 2008, 45(5): 817.
- [3] Anayah F M, Almasri M N. Applied Geography, 2009, 29(4): 588.
- [4] Kara D, Fisher A, Hill S J. Journal of Hazardous Materials, 2009, 149(1): 166.
- [5] Pohl P. Trends in Analytical Chemistry, 2009, 33(7): 343.
- [6] YANG Li-ping, BAI You-lu(杨俐苹, 白由路). Soil and Fertilizer Sciences in China(中国土壤与肥料), 2008, (4): 65.
- [7] HAN Lei, SONG Shi-zhe(韩磊, 宋诗哲). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2008, 29(5): 903.
- [8] De Oliveira S R, Raposo Jr J L, Gomes Neto J A. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(6): 593.
- [9] Villanueva-Alonso J, Pe? a Vázquez E, Bermejo-Barrera P. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(7): 659.
- [10] Donati G L, Kron B E, Jones B T. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(6): 559.
- [11] WEN Xiao-dong, WU Peng, HE Yi-hua, et al(温晓东, 吴鹏, 何艺桦, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2009, 37(5): 772.
- [12] Amorim F A C, Ferreira S L C. Talanta, 2005, 65(4): 960.
- [13] Projahn H, Steeg U, Sanders J, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(4): 1083.
- [14] Correia P R M, De Oliveira E, Oliveira P V. Talanta, 2002, 57(3): 527.
- [15] WEI Yi-chang, BAI You-lu, YANG Li-ping, et al(魏义长, 白由路, 杨俐苹, 等). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学), 2008, 41(1): 138.

Determination of Soil Available Nutrient Contents Using Multi-Element Hollow Cathode Lamp

LU Shao-kun^{1,3}, HE Dong-xian^{1*}, HU Juan-xiu¹, WANG Yi-chang²

1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Beijing East and West Analytical Instruments Inc., Beijing 100091, China

3. College of Science and Information Engineering, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

Abstract The soil available nutrient determination based on atomic absorption spectrometry using multi-element hollow cathode lamp (HCL) is improved from the instrument using single-element HCLs via modifying the software and hardware. As a test, available Cu, Fe, Zn, Mg and Ca contents of 30 fluvio-aquic soil samples measured by atomic absorption spectrometry using a multi-element HCL were compared with that measured by using single-element HCLs for 3 replications. A significant linear relationship with the slope close to 1 was found in soil available Cu, Fe, Zn and Ca contents measured by using multi-element HCL and single-element HCLs. The linear correlation coefficient of 0.86 and the slope of 0.85 were found in soil available Mg content. No significant difference was revealed from the above comparison data via analysis of variance. Therefore, the soil available nutrient determination based on atomic absorption spectrometry using multi-element HCL has the same measurement accuracy and is 50% ~ 60% time-saving compared to that by using single-element HCLs.

Keywords ASI method; Atomic absorption spectrometry; Linear correlation; Soil micro-element

(Received Feb. 22, 2011; accepted May 10, 2011)

* Corresponding author