

ICP-AES法与传统 FAAS法测定土壤速效钾和钠的数据可转换性研究

张建民¹, 王 猛¹, 葛晓萍², 吴建之³, 葛 滢^{*}, 李世鹏¹, 常 杰¹

1. 浙江大学生命科学学院, 浙江 杭州 310058

2. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042

3. 浙江大学分析测试中心, 浙江 杭州 310028

摘 要 近年来兴起的电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定土壤的速效 K 和 Na 采用 HCH₂SO₄ 浸取溶液, 而以往大量的土壤速效 K 和速效 Na 的数据是用火焰光度法 (FAAS) 测定的, 其溶液用 NH₄OAc 浸取。为了探索两种方法数据的可转换性, 使历史数据可用, 选择了四种土壤, 同时用 FAAS 法和 ICP-AES 法进行测定, 对数据进行比较。结果表明, 两种方法测定的土壤速效 K 数据呈显著正相关 ($0.98, p < 0.001$), 两种方法的数据间可以通过公式换算: $y = 1.14x + 6.53 (r^2 = 0.91, n = 24, p < 0.001)$ 。两种方法测定 Na 的结果可比性比 K 差, 虽然两种方法的数据总体上呈显著正相关 ($0.51, p < 0.05$), 但壤土和砂壤单独模型的斜率与总模型差距均较大, 因此针对不同类型的土壤应用不同的公式进行换算比较合适, 即壤土: $y = 1.23x + 10.03$ 砂壤: $y = 3.12x - 23.03$; 海砂和河沙归为一类, 公式: $y = 0.60x$ 。

关键词 HCH₂SO₄ 浸取; NH₄OAc 浸取; 历史数据可用性; ICP-AES

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1405-04

引 言

土壤中的 K 分为全 K、缓效 K 和速效 K, 其中速效 K 包括水溶性 K 和交换性 K, 这部分 K 能很快地被植物吸收利用, 对植物的高产、优质和抗逆性有着举足轻重的作用。而土壤中的速效 Na 对某些植物来说, 一定含量范围内是不可少的元素, 过量则会毒害植物。速效 K、Na 的测定方法有多种, 最常用的方法是用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中性 NH₄OAc 作为土壤提取液用火焰光度法 (FAAS) 测定, 具有快速而准确的优点, 且又不受 NH₄⁺ 和 HNO₃ 的干扰^[1]。近年来, 随着电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 的普及, 逐渐在土壤元素的测定方面得到推广^[2,9], 已经有许多采用 HCH₂SO₄ 提取, ICP-AES 同时测定包括 K 和 Na 等 10 多种元素的报道^[10-11]。由于土壤的浸取方法不同, 有效 K 和有效 Na 的测定结果会有差异, 因此用 ICP-AES 测定的结果与火焰光度法 (FAAS) 测定数据的可比性亟需研究。以往大量的土壤速效 K 和速效 Na 的数据是用火焰光度法 (FAAS) 测定, 为了更好地利用历史数据, 使新方法测得的数据和历史数据可同时进行比较,

所以对新方法和传统方法测得的数据进行相关性分析是必须的。本文旨在研究两种不同测量方法测得的数据的相关性和可比性, 并且对四种不同的土壤进行了比较试验, 求出两种方法测定结果的相关方程及换算系数。

1 实验部分

1.1 仪器

RIS Intrepid II XSP 型全谱等离子体原子发射光谱仪 (美国赛默飞世尔科技有限公司)。观测方式: 垂直炬管; RF 功率 1150 W; 雾化气压力 $2.069 \times 10^5 \text{ Pa}$; 冷却气流量 $14 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 辅助气流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 试液进样量 $1.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

6400A 火焰光度计 (上海欣益仪器仪表有限公司)。工作参数: 灯电流 10 mA; 狭缝 K 2.6 nm, Na 0.4 nm; 波长 K 766.5 nm, Na 589 nm; 燃烧头高度 6.5 cm; 空气流量 $9.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 试剂与标准

HCl, H₂SO₄, NaCl, NH₄OAc, KCl 为优级纯; 水为双重

收稿日期: 2008-03-20 修订日期: 2008-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30370146 30570113) 资助

作者简介: 张建民, 1971 年生, 浙江大学生命科学学院博士研究生

e-mail: jninzhang@163.com

* 通讯联系人 e-mail: eac@zju.edu.cn

蒸馏水。各元素标准母液为北京国家标准物质研究中心的国家标准单元素试液。

1.3 样品

土壤样品包括采自不同地方的四种土壤类型: 杭州地区的农田土壤和浙江山地的砂壤, 宁波的海沙土壤 (由海沙填入处理富营养化废水的人工湿地做基质, 植物生长 3 年后形成) 以及杭州地区的河沙土壤 (由河沙填入处理富营养化废水的人工湿地做基质, 植物生长 5 年后形成)^[12-13], 本研究所选的四种土壤的主要理化性质有较大差异, 幅度宽, 使本研究的代表性强, 结果适用于多种土壤类型。

每种土样选取 6 个样品同时进行 ICP-AES 和 FAAS 两种方法测定有效 K 和有效 Na。

1.4 试验内容

ICP-AES 法测定土壤速效 K 和 Na 含量: (1) 分别吸取 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 K 和 Na 的标准溶液至 250 mL 塑料容量瓶, 加入 0.5 mL 浓 HCl 加水定容, 配制成 K 8 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 Na 8 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液。(2) 精确量取 4 mL 浓 HCl 和 0.7 mL 浓 H_2SO_4 于 1 L 容量瓶中, 加水定容, 得到提取剂 (0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl + 0.025 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4)。(3) 称取土样 5.00 g 放入 50 mL 三角瓶中, 加入提取剂 25 mL, 在振荡机上振荡 5 min 过滤, 滤液稀释 5 倍用作 ICP-AES 分析。

FAAS 法测定土壤速效 K 和 Na 含量: (1) 称取化学纯 NH_4OAc 77.09 g 加水稀释, 定容至 1 L。用 HOAc 或 NH_4OH 调至 pH 7.0 稀释至 1 L, 配制成 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 中性 NH_4OAc 溶液。(2) 配制 K 和 Na 的标准溶液: 分别称取 KCl (优级, 110 $^\circ\text{C}$ 烘干 2 h) 1.907 g NaCl (优级, 110 $^\circ\text{C}$ 烘干 2 h) 2.542 g 溶于 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc 溶液中, 定容至 1 L, 即为含 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ K 和 Na 的 NH_4OAc 标准溶液。同时分别吸取此 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ K (或 Na) 的标准液 0.25 5.0 10.0 15.0 20.0 40.0 mL 放入 100 mL 容量瓶中, 用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc 溶液定容, 即得 0.25 5.0 10.0 15.0 20.0 40.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ K 和 Na 标准系列溶液。(3) 称取 5.00 g 土样于 100 mL 三角瓶中, 加入 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 中性 NH_4OAc 溶液 50 mL, 振荡 30 min 用干的定性滤纸过滤。滤液盛于小三角瓶中, 分别在火焰光度计上测定 K 和 Na^[1]。

1.5 统计分析

不同方法间所测数据回归用 General Linear Model 分析, 用 TUKEY 检验进行方程间的多重比较。数据处理, 配对 t 检验 (Paired Samples t -test) 分析和线性回归用 SAS 软件运算。

2 结果与讨论

样品经 HCH_2SO_4 浸提用 ICP-AES 同时测定了 K, Na, Fe, Al 等 9 种元素的含量, 各元素的相对偏差小于 10%, 重现性较好。本文以 K 和 Na 两种元素为对象, 进行方法间关系的比较。

2.1 速效 K 测定的比较

将两种方法 K 的测定结果按土壤类型分别进行相关分

析, 其相关系数达到 0.98 ($n=24$ $p<0.001$)。这说明在测定 K 时, 两种方法测得的数据具有可比性, 以 ICP-AES 上的测定数据为自变量, 以火焰光度法测得数据为因变量, 回归方程为 $y=1.14x+6.53$ (见图 1), 该方程适用于土壤中 K 含量范围为 20~260 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

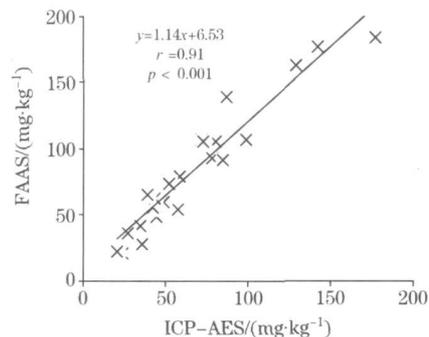


Fig. 1 Linear regression models of FAAS & ICP-AES for determining K

1: Silt from river; 2: Silt from sea; 3: Grot soil; 4: Clay

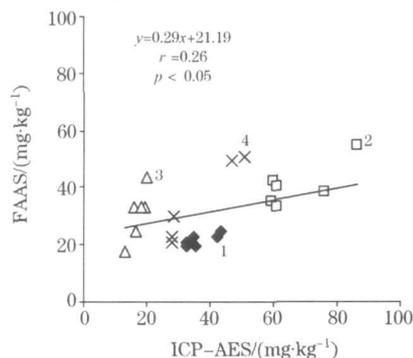


Fig. 2 Linear regression models of FAAS & ICP-AES for determining Na

1: Silt from river; 2: Silt from sea; 3: Grot soil; 4: Clay

用实测的 ICP-AES 值代入总方程求得 FAAS 的回归值, 然后与实测的 FAAS 值作配对 t 检验, 发现回归值与实测值间差异较小 ($p>0.05$), 这说明总方程可同时适用于四种粒径、容重、pH 值差异较大土壤。

2.2 速效 Na 测定的比较

同样将两种方法测得的所有样品 Na 数据进行相关性分析, 其相关系数为 0.51 达到了显著水平 ($n=24$ $p<0.05$)。对两种方法测得的 Na 数据按照土壤类型进行配对 t 检验分析, 结果表明, 除河沙土壤用总回归方程模拟值与实测值间的差异较大 ($p<0.05$) 外, 海沙、砂壤和壤土的两种方法测得的数据差异较小 ($p>0.05$)。

进一步对不同土壤样本分别进行两种方法的相关分析, 壤土两种方法相关性达到了极显著 ($p<0.001$), 方程适用的 Na 含量范围为 27~51 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 而砂壤两种方法相关性达到了显著 ($p<0.05$), 方程适用的 Na 含量范围为 13~20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 但壤土和砂壤的单独模型斜率与总模型差距均较大, 这说明在壤土和砂壤的速效 Na 测定上, 单独模型尽管

适用范围窄, 但测量的准确性较高。

将海沙和河沙两种类型土壤数据合并, 数据的数值范围增大 ($19 \sim 54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 两种方法的数据达到极显著相关 ($p < 0.001$)。因而对于河沙和海沙两种类型土壤, 可应用相同模型换算两种方法速效 Na 的测定数据。

对于海沙和河沙, 速效 Na 的测定两种方法相关性不好, 原因可能是这两种土壤类型 Na 的含量低^[14], 测量过程中波动较大, 所以造成了两种方法测定结果的差异。进一步对高 Na 含量基质进行测定可能得到好的实验结果。

3 结 论

土壤中速效 K 的测定, 用两种方法测出的数据一致性好, 因此可以利用我们提供的经验公式: $y = 1.14x + 6.53$ (适用于 K 含量 $20 \sim 260 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 把 HCl 浸提液用 ICP-AES 测得的数据换算成 FAAS 方法的数据, 使两种不同方法测得的土壤速效 K 含量具有可比性。对于土壤中速效 Na 两种方法在不同土壤类型中存在差异, 应该分别对待。壤土中的速

效 Na 用不同方法测定后可以通过经验公式进行比较, 而对土壤中 Na 含量较低的河沙、海沙和砂壤, 在不同方法间进行比较时应谨慎。可根据不同土壤类型分别用三个方程式 (见表 1) 进行换算。

Table 1 Paired samples test of regressive values & measured values of four types of soils for Na

土壤类型	方程	自由度	t 值	p 值	可接受程度*
海砂	$y = 0.60x$	5	0.50	0.64	可
河沙		5	-0.20	0.85	可
砂壤	$y = 3.12x - 23.03$	5	-0.00	1.00	可
壤土	$y = 1.23x + 10.03$	5	-0.97	0.38	可

* $p > 0.05$ 回归值与实测值之间没有显著差异, 表明方程适用于该类型土壤, 可以接受

综上所述, 在测定土壤多种元素速效含量值时, 建议采用 ICP-AES 法同时测定 K 和 Na, 然后用经验公式换算, 与以往数据进行比较。

参 考 文 献

- [1] BAO Shi-dan et al(鲍士旦). Chemical and Agricultural Analysis of Soil (土壤农化分析). Beijing: China Agriculture Press(北京: 中国农业出版社), 2005. 99
- [2] GONG Xiaofeng, CHEN Chunli, Barbara Zimmernann et al(弓晓峰, 陈春丽, Barbara Zimmernann, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 155
- [3] GUO Yuwen, PU Limei, QIAO Wei et al(郭玉文, 蒲丽梅, 乔玮, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1540
- [4] TAN Shuxiang, CAO Lingjiang, LI Tianru(谭书香, 曹玲江, 李天瑞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1994, 14(5): 51.
- [5] FAN Hongli, LIU Mi(范洪黎, 刘密). Soils and Fertilizers (土壤肥料), 2001, (5): 38
- [6] HE Jiaqing, WANG Hu, YAN Ruiwen(何家庆, 王虎, 严睿文). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2003, 22(2): 92
- [7] ZHANG Yufeng, SHAO Chunyan, ZHANG Xueying et al(张宇峰, 邵春燕, 张雪英, 等). Journal of Agror-Environment Science(农业环境科学学报), 2003, 22(6): 707.
- [8] LI Fang, YANG Xirhuan, TANG Baoying et al(李芳, 杨秀环, 唐宝英, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 501.
- [9] LIU Pinghui, RUI Yurui, YE Changsheng(刘平辉, 芮玉奎, 叶长盛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2575.
- [10] WU Dongmei, CHEN Marong, QU Haiyun et al(吴冬梅, 陈满荣, 屈海云, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(6): 170
- [11] MA Jun, GUO Lina, LIU Xirzhen(马骏, 郭丽娜, 刘秀珍). Chinese Journal of Soil Science(土壤通报), 2006, 37(3): 620
- [12] YUE Chunlei, CHANG Jie, GE Ying et al. Fresenius Environmental Bulletin, 2004, 13(6): 505.
- [13] GAO Bo, GE Ying, LIU Qikui et al. Fresenius Environmental Bulletin, 2006, 15(12): 1563
- [14] LI Rukun, XIE Jiandang, CAI Guixin, et al(鲁如坤, 谢建昌, 蔡贵信, 等). Soil Plant Nutrition: Principle and Fertilization(土壤-植物营养学原理和施肥). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1998. 30

Convertibility of the Data Determined by ICP-AES and FAAS for Soil Available K and Na

ZHANG Jiarmin¹, WANG Meng¹, GE Xiaoping², WU Jiarzhi³, GE Ying^{*}, LI Shipeng¹, CHANG Jie¹

1. College of Life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

3. Analyzing and Testing Centre, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China

Abstract In recent years, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) have been commonly used to determine the soil available K and Na with the extraction solution of HClH_2SO_4 , while previous data of soil available K and Na were measured by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) with the extraction solution of NH_4OAc . In order to utilize previous data, quest for the convertibility of the data determined by ICP-AES and FAAS, and compare the data determined by both methods, the authors chose four types of soil to determine soil available K and Na by ICP-AES and FAAS, respectively. Four types of soil represent grit soil, clay, silt from river and silt from sea, respectively. Soil samples included four types of soil and these samples represent different soil nutrition. The authors analyzed the correlations of two kinds of measured data. The paired samples *t* test proves that there was significantly positive correlation between these two methods. The correlation coefficient of the data between these two methods for measuring soil available K is 0.98. The results of soil available K determined by the two methods can be conversed through the formula $y = 1.14x + 6.53$ ($R^2 = 0.91$, $n = 24$, $p < 0.001$). As for Na, although there is a significantly positive correlation between these two methods, the slopes of single model of clay and grit soil were different from that of general model. And so the results determined by the two methods can be conversed through different formula according to the types of soil, that is, for clay $y = 1.23x + 10.03$, for grit soil $y = 3.12x - 23.03$, for silt $y = 0.60x$. In conclusion, the authors' results showed that previous data of available K and Na measured by FAAS with the extraction solution of NH_4OAc were available. And these data were comparable to the data measured by ICP-AES through definite formula. The authors' results also suggested that ICP-AES was preferable when many elements were measured at the same time. Under this condition, ICP-AES was economical, efficient and reliable.

Keywords Extraction solution of HClH_2SO_4 ; Extraction solution of NH_4OAc ; Utility of historical data; ICP-AES

(Received Mar 20, 2008; accepted Jun 26, 2008)

* Corresponding author