

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰性土壤中交换性钾、钠、钙、镁含量

张晓艳\*

(安徽省煤田地质局第三勘探队, 宿州 234000)

**摘要:目的** 本研究旨在探索一次性足量添加氯化铵-乙醇交换液浸提, 测定石灰性土壤( $\text{pH} > 7.5$ )中交换性钾、钠、钙、镁含量的可行性。**方法** 利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES), 对氯化铵-乙醇提取土壤中的交换性钾、钠、钙、镁含量进行测定。**结果** 该方法测定钾、钠、钙、镁质量浓度分别在0~10、0~10、0~80、0~10 mg/L的范围内线性良好, 标准曲线 $r^2$ 值均大于0.999, 样品加标回收率为88.0%~100%。该方法具有较高的回收率和准确性。通过对参比物质TMQC0255和QXBW-2进行了测定分析, 评估了该方法的准确性和可靠性, 交换性钾、钠、钙、镁含量的测定结果均在给定的标准值范围内, 进一步验证了该方法的可靠性。**结论** 研究表明, 一次性足量添加氯化铵-乙醇交换液浸提, 采用ICP-OES法测定石灰性土壤中交换性钙、镁、钾、钠含量, 具有操作方便、灵敏度高、结果准确、适合大批量土壤中交换性钾、钠、钙、镁快速检测等优势, 为土壤养分分析提供了有力的技术支持。

**关键词:** 石灰性土壤; 交换性钾、钠、钙、镁; 电感耦合等离子体

## 0 引言

土壤中交换性钾、钠、钙、镁是植物生长必需的营养元素, 交换性钾、钠、钙、镁在土壤中的含量是判断土壤肥力和作物生长的关键元素<sup>[1-4]</sup>。交换性钾、钠、钙、镁作为第三次全国土壤普查的重点项目, 可为第三次全国土壤普查的评价提供数据依据<sup>[1,5-6]</sup>。

当前, 石灰性土壤中交换性钾、钠、钙、镁含量的测定依据是农业标准NY/T 1615—2008<sup>[7]</sup>, 在该标准中, 交换性钙和交换性镁的测定采用原子吸收分光光度计法, 交换性钾和交换性钠的测定采用火焰光度计法。采用原子吸收分光光度计测定镁元素时, 线性范围较窄, 大部分土壤样品在测定过程中需要稀释, 分析流程较长。在使用原子吸收分光光度计法和火焰光度计法测量样品时, 各种元素均需单独进行测试, 难以满足土壤样品的批量化、快速分析的要求。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)因其优势(线性范围宽、灵敏度高)被广泛应用于生化、环保、食品等各个分析研究领域<sup>[8]</sup>。第三次全国土壤普查技术规范中给出了使用ICP-OES测定交换性钾、钠、钙、镁含量的参考方法。在该方法的

氯化铵-乙醇浸提步骤中, 工序耗时长且所需浸提剂氯化铵-乙醇的用量(250 mL)较大, 试剂的配制耗费人力, 成本高。本研究借鉴第三次全国土壤普查技术规范 and 相应盐基总量测定标准<sup>[7,9]</sup>, 采取减少称样量(称样量为2.00 g)和一次性加够氯化铵-乙醇浸提剂的工艺, 并验证采用ICP-OES测定石灰性土壤中的交换性钾、钠、钙、镁含量的可行性, 以期获得准确度高、步骤简单、耗时短、适合批量化测定的石灰性土壤中的交换性钾、钠、钙、镁含量的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

高纯氩气:  $w(\text{Ar}) \geq 99.999\%$ 。ICAP 7200 电感耦合等离子体发射光谱仪: 赛默飞。SHZ-B 水浴恒温振荡器: 上海博讯。DB-3 型数显不锈钢电热板: 常州国宇仪器制造有限公司。95% 乙醇溶液, 氯化铵(GR), 氨水(GR): 国药集团化学试剂有限公司。硝酸(GR): 西陇科学股份有限公司。钾、钠、钙、镁标准 1000 mg/L: 坛墨质检科技有限公司。实验用水为超纯水。电感耦合等离子体发射光谱仪工作参数, 表 1。

\* 通信作者: 张晓艳, 硕士, 工程师, 研究方向为地质实验测试。E-mail: 15029931057@163.com

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪测试条件

载气流量/(L/min)	辅助气流量/(L/min)	雾化气体流量/(L/min)	射频功率/(kW)	泵速/(r/min)	观测方式
0.7	0.5	0.70	1.150	45	水平

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 试剂的配制

70%乙醇溶液配制方法：准确量取 737 mL 95% 的乙醇溶液，用纯水稀释后容量瓶定容至 1000 mL。氯化铵-乙醇交换液的配制方法：称取 5.35 g 氯化铵，将其溶于 950 mL 70%乙醇溶液中，然后用体积比为 1:1 的氨水溶液或体积比为 1:1 的盐酸溶液调节溶液的 pH 至 8.50。最后，用乙醇溶液将其稀释至 1000 mL。

### 1.2.2 标准曲线的绘制

钾、钠、钙、镁标准溶液的配制。准确移取一定量的钾、钠、钙、镁标准溶液，分别置于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 5% 的硝酸溶液后用纯水定容至刻度线并摇匀，配制浓度如表 2 所示。

表 2 钾、钠、钙、镁标准溶液浓度

元素	系列浓度/(mg/L)					
Ca	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	80.0
Mg	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
K	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
Na	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

### 1.2.3 样品处理

称取 2.00 g 风干土壤样品(粒径 ≤ 2 mm)，置于 100 mL 塑料瓶中，随后加入 20 mL 70%乙醇溶液。以 150~180 r/min 的振荡频率振荡 30 min 后，静置过夜。次日，使用定量慢速滤纸进行过滤，将土壤转移至漏斗中。滤干后，分批次用约 30 mL 的 70%乙醇溶液反复淋洗，直至无  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  检出为止。将土壤连同滤纸一同置于 250 mL 塑料瓶中，加入 100 mL 氯化铵-乙醇交换液，以 180 r/min 的振荡频率振荡 60 min。最后，再次使用定量慢速滤纸过滤至瓶中备用，并同时做空白试验<sup>[7]</sup>。用移液管或吸量管移取经过上述处理的交换液 25.0 mL 于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中，在通风橱中加热，保持溶液处于微沸状态直至蒸干。冷却后，加入 5 mL 5%  $\text{HNO}_3$  溶液溶解固体残留物，并转移至 25 mL 容量瓶中，用纯水定容，摇匀待测。

## 2 结果与分析

### 2.1 分析波长的选择

氯化铵-乙醇交换浸出液中主要含有钾、钠、钙、镁离子。根据分析谱线的灵敏度、检出限及干扰线情

况，选择最佳谱线为钾 766.490 nm、钠 589.592 nm、钙 317.933 nm、镁 280.270 nm。在测试的过程中，由于交换性钾、钠的含量较低，故在观测方式上采用灵敏度较高的水平观测方式。

### 2.2 可溶盐清洗次数的选择

用 70%乙醇溶液清洗土壤样品 1、2、3、4 次，再用硝酸银溶液和氯化钡溶液分别检测氯离子和硫酸根离子。通过对实际样品测试可以发现，用 70%乙醇溶液清洗 1~2 次，大部分会有白色沉淀产生，即可溶性盐未清洗干净。清洗 3 次后，无白色沉淀产生，说明可溶性盐已清洗干净。但清洗的次数不能过多，容易造成交换性钾、钠、钙、镁离子的损失，故以 70%乙醇溶液清洗土壤 3 次为宜。

### 2.3 方法的标准曲线及检出限

在 ICP-OES 测定石灰性土壤中交换性钾、钠、钙、镁的标准曲线的绘制过程中，以钾、钠、钙、镁的质量浓度为横坐标，相应元素发射出的光谱强度为纵坐标。钾、钠、钙、镁的线性方程分别为： $Y=71160X$ ； $Y=126400X$ ； $Y=5384X$ ； $Y=79130X$ 。相关系数  $r^2$  值分别为：0.9994、0.9993、0.9995、0.9993，均大于 0.999。参考 HJ 168—2020 给出的计算检出限的方法<sup>[10]</sup>，测定空白样品 12 次，以 3 倍标准偏差计算检出限，得出 ICP-OES 测定石灰性土壤中交换性钾、钠、钙、镁的检出限分别为：0.001、0.002、0.003、0.001 cmol/kg；测定下限分别为：0.004、0.008、0.012、0.004 cmol/kg。电感耦合等离子体发射光谱法测定交换性钾、钠、钙、镁的方法检出限和测定下限较低，说明采用本方法测定石灰性土壤中交换性钾、钠、钙、镁的灵敏度较高，可满足实验测试的要求。

### 2.4 方法准确度及重复性

采用表 1 给定电感耦合等离子体发射光谱法的测试条件，选择土壤参比物质 TMQC0255 和 QXBW-2 作为质控样品进行 6 次平行测定，用于验证该方法的准确度和重复性，测定值和标准值如表 3 所示。TMQC0255 的交换性钙、交换性镁、交换性钾、交换性钠的平均值含量分别为 8.53、2.80、0.38、0.21 cmol/kg，相对标准偏差分别为 0.14%、0.28%、0.25%、0.00%；QXBW-2 的交换性钙、交换性镁、交换性钾、交换性钠的平均值含量分别为 9.74、2.06、0.55、0.18 cmol/kg，相对标准偏差分别为 3.27%、1.33%、1.94%、2.82%。采用 ICP-OES 测定土壤交换性钾、钠、钙、镁的平行相对标准偏差均小于 5%，

方法重复性良好，说明采用 ICP-OES 测定土壤交换性钾、钠、钙、镁含量的过程稳定、结果比较可靠。

表 3 标准物质交换性钾、钠、钙、镁的含量测定

土壤样品名称	测定元素	测定值	平均值	相对标准偏差	标准值范围
TMQC0255	交换性钙 / [ $\text{cmol}(1/2\text{Ca}^{2+})/\text{kg}$ ]	8.52、8.52、8.54、8.54、8.52、8.54	8.53	0.14%	8.43±0.74
	交换性镁 / [ $\text{cmol}(1/2\text{Mg}^{2+})/\text{kg}$ ]	2.78、2.80、2.79、2.81、2.79、2.80	2.80	0.28%	2.84±0.31
	交换性钾 / [ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.38、0.38、0.38、0.38、0.38、0.38	0.38	0.25%	0.398±0.044
	交换性钠 / [ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.21、0.21、0.21、0.21、0.21、0.21	0.21	0.00%	0.121~0.638
QXBW-2	交换性钙 / [ $\text{cmol}(1/2\text{Ca}^{2+})/\text{kg}$ ]	9.20、10.1、9.91、9.63、9.67、9.91	9.74	3.27%	10.2±1.0
	交换性镁 / [ $\text{cmol}(1/2\text{Mg}^{2+})/\text{kg}$ ]	2.04、2.14、2.05、2.04、2.05、2.05	2.06	1.33%	2.01±0.18
	交换性钾 / [ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.54、0.55、0.56、0.55、0.56、0.56	0.55	1.94%	0.57±0.04
	交换性钠 / [ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.18、0.17、0.18、0.17、0.18、0.18	0.18	2.82%	0.16

### 2.5 实际样品的加标回收率

通过对随机抽取的土壤样品进行加标回收率测试，进一步验证该方法的准确度，结果见表 4。4 种元素的加标回收率为 88.0%~100%，表明本方法测定土壤样品中交换性钾、钠、钙、镁含量能够满足土壤交换性盐基的测试要求。

表 4 土壤样品加标回收测试结果

类别	本底值 / ( $\text{cmol}/\text{kg}$ )	加标量 / ( $\text{cmol}/\text{kg}$ )	测得值 / ( $\text{cmol}/\text{kg}$ )	加标回收率 / %
交换性钙	8.53	2.50	10.9	94.8
交换性镁	2.80	0.30	3.10	100
交换性钾	0.38	0.15	0.52	93.3
交换性钠	0.21	0.25	0.43	88.0

### 3 讨论与结论

本研究采用电感耦合等离子体发射光谱法对土壤交换性钾、钠、钙、镁含量的进行测定，通过一次性加够氯化铵-乙醇浸提剂的浸提方式，缩短了前处理的时间。采用该方法测定土壤交换性钾、钠、钙、镁的线性范围良好，交换性钾、钠、钙、镁的检出限低，方法的加标回收率为 88.0%~100%，测定标准样品的准确度高，适合大批量碱性土壤样品交换性钾、钠、钙、镁含量的快速测定。

未来可以探索更高效、更环保的浸提剂，或者开发新的前处理技术，如微波消解、超声波提取等，以提高浸提效率和减少环境污染。还可以将 ICP-OES 扩展到更多元素的测定，以满足不同领域对土壤养分分析的需求。

### 参考文献

- [1] 席秀丽, 高艳敏, 王生进, 等. 乙醇和氯化铵提取-原子吸收光谱法测定石灰性土壤中的交换性钾、钠、钙、镁[J]. 化学分析计量, 2024, 33(1): 58-64.
- [2] 红梅, 郑海春, 魏晓军, 等. 石灰性土壤交换性钙和镁测定方法的研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(1): 82-89.
- [3] 温军, 王晓丽, 王彦龙. 长江源区3种地形高寒草地土壤阳离子交换量和交换性盐基离子的分布特征及其机理探讨[J]. 生态环境学报, 2019, 28(3): 488-497.
- [4] 元艳, 张飞鸽, 于晓琪, 等. ICP-OES法测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(12): 100-102.
- [5] 申硕果, 赵一星, 辛涛, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰性土壤中交换性钾、钠、钙、镁[J]. 广州化工, 2023, 51(3): 129-132.
- [6] 王玲玲, 陈璐, 毕建玲, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰性土壤中交换性盐基钾、钠、钙、镁[J]. 化学分析计量, 2023, 32(11): 63-67.
- [7] 中华人民共和国农业部. 石灰性土壤交换性盐基及盐基总量的测定: NY/T 1615—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 冯先进, 郑国经. 电感耦合等离子体发射光谱与质谱分析技术和应用研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 353-362.
- [9] 杨林, 毕海超, 隋东, 等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰性土壤中的交换性 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1383-1388.
- [10] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020 [S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2020.