

微波消解 ICP - OES法同时测定土壤中全磷和全钾

彭靖茹, 甘志勇

(农业部亚热带果品蔬菜质量监督检验测试中心, 广西 南宁 530001)

摘要: 研究和建立了微波消解土壤样品, 等离子体发射光谱仪一次进样曝光, 同时测定全磷、全钾的分析方法。本方法一次消解土壤样品, 2个元素同时测定, 方法准确、快速、精密度高, 符合分析要求。

关键词: 等离子体发射光法; 同时测定; 土壤; 全磷和全钾

中图分类号: S158.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1673 - 6257 (2009) 03 - 0079 - 03

土壤分析的实际工作中, 客户经常需要获取同一土壤样品中的全磷和全钾含量的数据, 而常规的分析方法中此两项指标要分别采用不同方法来测定, 测定全磷采用分光光度法^[1], 测定全钾采用火焰光度法或原子吸收法^[2], 并且要采用不同的方法消解样品。ICP - OES双向观测同时测定土壤中 K 和 P 已有报导^[3,4], 本文提出微波消解土壤, 等离子体发射光谱垂直观测同时测定土壤中的全磷和全钾的快速检测方法, 也有较好的效果。试验了数种酸体系消解土壤样品的方法, 以 HNO₃ - H₂O₂ - HF、王水 - HF 酸体系消解较为完全, 并且测定结果符合要求, 其中王水 - HF 酸体系消解样品的测定结果最为准确。试验找到消除 ICP - OES 测定全钾干扰的方法。试验进行了消解条件、仪器工作参数、分析条件的优化。进行了标准土壤 GBW 07404 的平行试验, 全磷和全钾的测定值均符合标准值, 精密度 RSD 分别为 0.4 %、2.0 %; 全磷、全钾工作曲线的相关系数均为 0.9999。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 CEM 公司 MARS 5 微波消解仪。

Prodigy 型全谱直读 ICP - OES 仪 (美国 Leeman 公司)。固定中阶梯光栅; 波长范围 165 ~ 800 nm; 色散率 0.06 nm/mm (200 nm); RF 发生器频率 40.68 MHz; 同心雾化器; 旋流雾室; 三层同心石英炬管; 垂直观测。

ECH - II 微机控温加热板 (上海新仪微波化学

科技有限公司)。

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溶液。稀释液以 0.5 mol · L⁻¹ HNO₃ 溶液, 逐级稀释至所需的系列标准工作溶液。

所用试剂均为优级纯, 水为二级去离子水。标准土壤 GBW 07404。

所使用的玻璃容器均用洗涤剂于超声波清洗仪洗净, 水冲洗干净晾干, 再置于 1 + 2 HNO₃ 洗液中浸泡 24 h 以上, 水冲洗数遍, 晾干, 备用。

1.2 样品消解

万分之一天平准确称取 0.2500 标准土壤样品, 置于变性特氟隆消解罐内, 加 8 mL 王水和 3.5 mL HF, 密闭。程序升温: 20 min 阶梯升温至 185 °C, 保持 5 min。待消解罐温度降至近室温, 取出消解罐, 置于控温加热板, 220 °C 加热至近干 (呈现湿盐半流动状); 取下消解罐加 3 mL 1 + 1 HCl 溶液, 再置于控温加热板上加热至沸溶解试样, 取下, 加约 10 mL 水, 摇匀, 转移溶液至 50 mL 容量瓶中, 用水定容, 消解溶液澄清、透明, 备用。样品取 5 个平行, 空白试验同时进行。

1.3 测定方法与仪器工作参数

采用标准曲线法进行测定。钾元素工作曲线的标准溶液浓度为 0、10、20、40、80、100 mg · L⁻¹, 磷元素工作曲线的标准溶液浓度为 0、0.5、1.0、3.0、6.0、10.0 mg · L⁻¹, 对所有不同浓度标准溶液依次曝光并制出工作曲线; 样品一次曝光测定。

仪器工作参数: 入射功率 1.2 kW; 载气压力 234 kPa; 冷却气流量 19 L · min⁻¹; 辅助气流量 0.1 L · min⁻¹; 试液提升量 1.2 mL · min⁻¹; 试液提升时间 45 s; 积分时间 30 s; 取一次测量值。

收稿日期: 2007 - 07 - 16

作者简介: 彭靖茹 (1975 -), 女, 壮族, 广西武鸣县人, 硕士, 助理研究员, 从事食品理化检验工作。

2 结果与分析

2.1 分析线的选择与方法检出限

每个元素均选择多条谱线同时测定, 观察样品

中各元素的每个谱图, 选择光谱干扰较少的灵敏谱线为测试的分析线。光谱干扰较少的灵敏谱线的测试图见图 1, 光谱干扰较多的灵敏谱线的测试图见图 2。

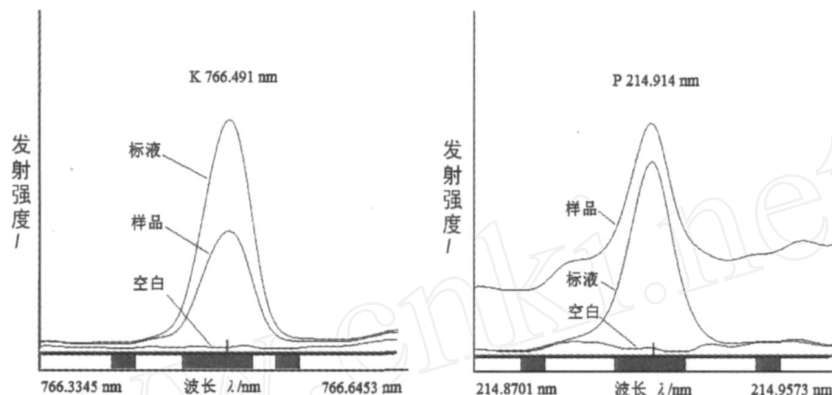


图 1 光谱干扰较少的谱线的测试图

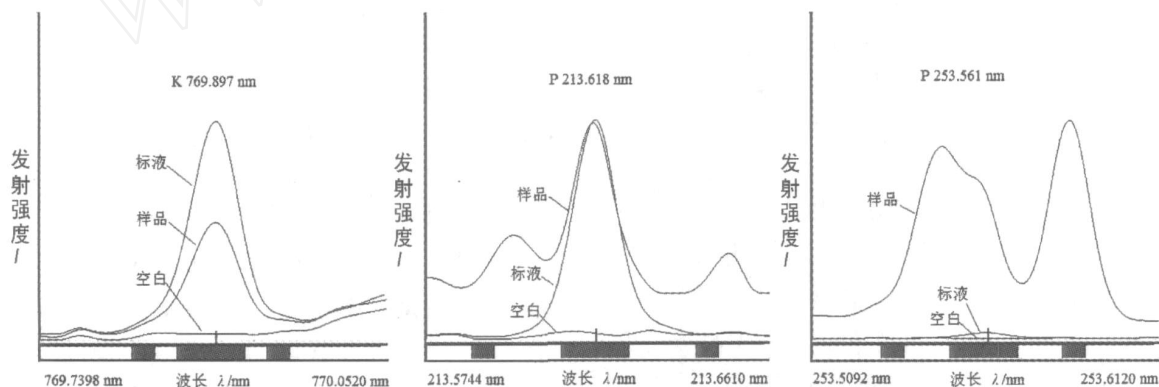


图 2 光谱干扰较多的谱线的测试图

用 11 个样品空白溶液进行测试, 取响应值的 3 倍标准偏差所对应的浓度为各元素的方法检出限。分析线和检测限见表 1。

表 1 元素分析线及检出限

元素	分析线 (nm)	检出限 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
K	766.491	1.0
P	214.914	0.025

注: $n = 11$ 。

2.2 样品消解

分别试验了 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ 、王水、 $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ 、 $\text{HCl} - \text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HF}$ 、王水 - HF 等酸体系消解样品 (不采用较危险的 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$), 以 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HF}$ (6 mL + 2 mL + 3.5 mL)、王水 - HF (8 mL + 3.5 mL) 酸体系消解样品较为完全, 并且测定结果符合要求 (样品测定结果见表 2), 其他酸体系消解样品不够完全, 因而未上机测定。其中王水 - HF 酸体系消解样品的测定结果最

为准确, 因此, 本文仅介绍王水 - HF 酸体系消解样品的方法。

表 2 样品的分析结果 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	标准值	王水 - HF 消解的测定值	$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HF}$ 消解的测定值
K	8550 \pm 750	8500 \pm 172	7800 \pm 250
P	695 \pm 43	681 \pm 3	659 \pm 6

注: 1. 结果表示: 标准值 \pm 标准偏差, 测定值 \pm 标准偏差。 $n = 5$ 。

2. K 元素含量转换为 K_2O 表示的转换系数为 1.2046; 以 K_2O 表示标准值: (1.03 \pm 0.09) %。

2.3 分析参数的优化

2.3.1 减少干扰的优化

采用王水 - HF 酸体系微波消解样品, 硅与 HF 反应, 并且硅在敞开加热时被挥发, 消解溶液中硅组分的干扰被消除。消解待测液中含 HCl 仅为 3%, 酸效应可忽略不计。盐效应干扰和化学干扰对钾测定有一定影响, 通过添加不同的改进剂 (以王水 -

HF酸体系消解样品的试样进行试验, 结果见表3), 发现硝酸铯能有效去除此干扰, 添加量为标准溶液中含硝酸铯 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 消解待测液中含硝酸铯 $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (含硝酸铯的浓度为钾元素浓度的5~10倍时效果好)。所选的分析线中, 在样品的实际测定中钾元素未发现光谱干扰, 磷元素有简单平滑光谱背景, 采用离峰左右两点法进行背景扣除的校正, 效果良好。

表3 样品的分析结果 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	标准值	样品测定值			
		直接测定	加入 NaCl	加入 SiCl_2	加入 CsNO_3
K	8550 ± 750	8050 ± 330	7640 ± 330	8140 ± 166	8500 ± 172
P	695 ± 43	683 ± 4	682 ± 5	681 ± 5	681 ± 3

注: 1. 结果表示: 标准值 \pm 标准偏差, 测定值 \pm 标准偏差。n=5。

2. K元素含量转换为 K_2O 表示的转换系数为 1.2046; 以 K_2O 表示标准值: (1.03 \pm 0.09) %。

2.3.2 分析线强度优化

分析线强度的增加主要是延长积分时间得到。增加积分时间使测量精密度有所改善。仪器使用了固态检测器 (L - PAD), L - PAD采用内置 CPU, 进行预值设置, 溢出保护, 累积读取, 连续全谱采集, 因此增加积分时间, 使信号不会溢出并保持良好线性, 同时提高检出能力。选用了 2个元素均较有利的条件, 积分时间为 30 s。

2.4 样品分析结果及精密度

按上述方法处理样品, 平行处理 5份标准土壤 GBW07404, 采用 ICP - OES法一次进样曝光同时

测定全磷和全钾, 结果符合要求, 其分析结果、相对标准偏差 (RSD) 见表 4。

表4 样品的分析结果

元素	标准值	测定值						平均值	RSD
	($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)						($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	(%)
K	8550 ± 750	8630	8380	8470	8720	8300	8500	8500	2.0
P	695 ± 43	684	681	679	682	677	681	681	0.4

注: 1. 标准值表示: 标准值 \pm 标准偏差; n=5。

2. K元素含量转换为 K_2O 表示的转换系数为 1.2046; 以 K_2O 表示标准值: (1.03 \pm 0.09) %。

3 结论

本文建立了微波消解样品 - 等离子体发射光谱仪同时测定土壤全磷、全钾的分析方法, 样品消解迅速、完全, 污染和损失少, 酸体系干扰小。且 ICP能同时测定 2个元素, 简单、省时。与传统检测方法比较, 本方法准确、简便、快速。

参考文献:

- [1] GB 9837—88, 土壤全磷测定法 [S] .
- [2] GB 9836—88, 土壤全钾测定法 [S] .
- [3] 李芳, 等. 用 ICP - AES双向观测同时测定土壤、沉积物和植物中常、微量元素 [J] . 分析测试学报, 2000, 19 (3): 19 - 22.
- [4] 陈素兰, 等. 微波消解 ICP - AES法测定土壤及底泥中常量及微量元素 [J] . 干旱环境监测, 2006, 20 (2): 69 - 72, 82.

ICP - OES simultaneous determination of total potassium and phosphorous in soils by microwave digestion of samples

PENG Jing-ru, GAN Zhi-yong (Quality Supervision and Testing Center of Subtropical Fruit and Vegetable, Ministry of Agriculture, Nanning 530001)

Abstract: After digesting with microwave, a ICP - OES method for the simultaneous determination of total potassium and phosphorous in soils was constructed. The method was proved to simple rapid accurate. Working conditions had been systematically tested.

Key words: ICP - OES; simultaneous determination; soils; total potassium and phosphorous