

一种快速测定土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁的方法初探

叶旭标

东莞市农产品质量安全监督检测所 东莞 523000

摘 要: 研究建立了一种快速测定土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁含量的新方法。选用 3 种不同酸碱度的土壤标准物质样品进行测定验证, 采用 1 mol/L 乙酸铵溶液浸提 30 min 前处理, 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定, 结果准确可靠, 精密度高, 稳定性好, 用时少。研究表明, 该方法适用于中性、酸性土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁或碱性土壤中速效钾和交换性钾、钠等的测定。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱仪; 土壤; 速效钾; 交换性钾、钠、镁

中图分类号: S153.6 **文章编号:** 1671-9212(2024)01-0062-05

文献标识码: A **DOI:** 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2024.01.009

A Preliminary Study on a Rapid Method for Determining Available Potassium and Exchangeable Potassium, Sodium and Magnesium in Soil

Ye Xubiao

Dongguan Agricultural Product Quality Safety Supervision and Inspection Institute, Dongguan, 523000

Abstract: A new method has been developed to quickly determine the content of available potassium and exchangeable potassium, sodium and magnesium in soil. Three soil standard substance samples with different acidity and alkalinity were selected for testing and validation. The samples were pretreated with 1 mol/L ammonium acetate solution for 30 minutes and measured using an inductively coupled plasma emission spectrometer. The results were accurate and reliable, with high precision, good stability, and less time required. Research showed that this method was suitable for the determination of available potassium, exchangeable potassium, sodium, magnesium in moderately acidic soil, and available potassium, exchangeable potassium, sodium in alkaline soil.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES); soil; available potassium; exchangeable potassium, sodium, magnesium

土壤肥力和生产潜力是评价土地质量和土地生态效益的核心指标^[1]。土壤中的钾、钠、镁是植物生长必需营养元素, 对提高农作物产量有重要的作用。速效钾, 是指土壤中易被作物吸收利用的钾素。速效钾含量是表征土壤钾素供应状况的重要指标之一。交换性盐基是指土壤吸收复合体吸附的碱金属和碱土金属离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的总和, 其中交换性钾、钠、镁能被植物所利用, 也

是评价土壤的重要指标之一。因此速效钾和交换性钾、钠、镁的测定对于评价土壤是否具有合适的农业生产环境极为重要。目前, 土壤中速效钾测定标准依据有《土壤速效钾和缓效钾含量的测定》(NY/T 889—2004)^[2], 前处理采用乙酸铵浸提, 火焰光度计法测定; 土壤中交换性钾、钠测定标准依据有《森林土壤交换性钾和钠的测定》(LY/T 1246—1999)^[3], 土壤中交换性镁测定标准依据有《土壤

[收稿日期] 2023-11-15

[作者简介] 叶旭标, 男, 1994 年生, 工程师, 主要研究方向为农业环境产品投入品分析, E-mail: yexubiao@126.com。



检测第 13 部分: 土壤交换性钙和镁的测定》(NY/T 1121.13—2006)、《森林土壤交换性钙和镁的测定》(LY/T 1245—1999) 等^[4-5], 前处理采用乙酸铵-离心提取, 原子吸收分光光度法测定。前处理过程繁琐, 需重复提取离心, 试剂用量大, 耗时长, 处理大批量样品效率低。所以建立一种快速有效简便的方法尤为重要。为开发适用于土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁含量的测定, 确立乙酸铵浸提-电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测试条件, 并验证方法的准确性、精密度和适用性, 选取了 3 种土壤标准物质样品。提取方面: 分别使用乙酸铵浸提, 振荡 30 min, 提取土壤中的速效钾和交换性钾、钠、镁。检测方面: 使用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定, 确立了电感耦合等离子体发射光谱仪的最佳仪器条件, 对土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁的含量进行了测定, 对方法的准确性、精密度和适用性进行了验证。

1 适用范围

本研究适用于中性、酸性土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁的测定或碱性土壤中速效钾和交换性钾、钠的测定。

2 实验部分

2.1 实验试剂与标准物质

钾、钠、镁标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心 1000 mg/L); 乙酸铵、氨水(广州化学试剂厂, AR 级); 土壤有效态成分分析标准物质: 湖北黄梅水稻土 GBW07415(ASA-4)、辽宁棕壤 GBW07412a(ASA-1a)、四川紫色土 GBW07414a(ASA-3a), 均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所生产。

乙酸铵溶液(1 mol/L): 称取 77.08 g 乙酸铵溶于近 1 L 水中, 用稀乙酸或氨水调节 pH 为 7.0, 用水稀释至 1 L。该溶液不宜久放^[2]。

2.2 实验仪器

电子分析天平(Sartorius BS2202S); 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Agilent 5100); 纯水仪(美国密理博公司 Mili-Q Advantage A10); 振荡摇床(IKA-WERKE HS.501digital); 酸度计(Agilent 3200I Ion Meter); 冷冻离心机(HITACHI CR21G III)。各关键仪器设备均经检定校准合格。

2.3 实验方法

称取土壤样品 2.50 g(精确至 0.01 g)于离心管中, 加入 25.00 mL 乙酸铵溶液(1 mol/L), 拧紧管盖, 放置于振荡摇床中进行振荡, 中速振荡 30 min。振荡后于 8000 r/min 离心机离心, 干过滤, 同时做空白试验。根据样品元素含量情况吸取相应溶液进行稀释, 并用乙酸铵溶液(1 mol/L)定容。

2.4 仪器工作条件

ICP-AES 工作条件: 仪器观察方式的选择: 轴向; 发射功率: 12 kW; 雾化器流量: 0.75 L/min; 等离子体气: 12 L/min; 辅助气流量: 1 L/min。

元素检测波长: 钾 766.491 nm, 钠 588.995 nm, 镁 280.270 nm。

2.5 标准曲线的制备

配置混合元素(钾、钠、镁)标准溶液: 分别各吸取钾、钠、镁标准溶液 0.00、0.02、0.05、0.08、0.10、0.20、0.40、0.80、1.60、2.40 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加乙酸铵溶液(1 mol/L)至刻度。此系列混合标准溶液质量浓度分别为: 0.00、0.20、0.50、0.80、1.00、2.00、4.00、8.00、16.00、24.00 mg/L。

2.6 计算公式

速效钾、交换性钾、交换性钠、交换性镁含量计算公式^[2-4]:

$$\text{速效钾 (K}^+, \text{ mg/kg)}: \omega = \frac{\rho \times V}{m} \times F$$

$$\text{交换性钾 (K}^+, \text{ cmol/kg)} = \frac{\rho \times V}{m \times 391 \times 1000} \times 1000 \times F$$

$$\text{交换性钠 (Na}^+, \text{ cmol/kg)} = \frac{\rho \times V}{m \times 230 \times 1000} \times 1000 \times F$$

$$\text{交换性镁 (1/2Mg}^{2+}, \text{ cmol/kg)} = \frac{\rho \times V \times 100}{m \times 12.15 \times 1000} \times 1000 \times F$$

式中: ρ 为从工作曲线上查得测定试液中钾、钠、镁元素的浓度, mg/L; m 为试样质量, g; V 为定容体积, mL; F 为稀释倍数; ω 为速效钾含量, 以钾 (K) 质量分数计, mg/kg; 391 为钾离子 (K^+) 的摩尔质量, mg/cmol; 230 为钠离子 (Na^+) 的摩尔质量, mg/cmol; 12.15 为镁离子 ($1/2 \text{ Mg}^{2+}$) 的摩尔质量, g/mol; 1000 为将 mL 换成 L 的系数。

3 实验结果及分析

3.1 标准曲线及线性回归方程

进行方法确认, 线性方程及范围应满足以下要求^[6]: 采用标准曲线法定量, 并至少具有 6 个校准点 (包括空白), 浓度范围尽可能覆盖一个或多个数量级, 每个校准点至少重复测量 3 次; 根据样品元素的含量范围绘制标准曲线, 各元素的浓度范围内线性良好, 相关系数均在 0.998 以上, 满足要求, 见表 1。

3.2 方法检出限

根据标准曲线成线性, 确定方法在线性范围内可靠, 按照样品分析方法对空白样品进行 20 次连续测定, 记录吸光强度, 计算出 20 次空白样品吸光度值的标准偏差 S_b 。按 3 倍的标准偏差除以斜率计算出方法检出限, 再根据不同元素的计算公式速效钾、交换性钾、交换性钠、交换性镁的方法检出限。

$$\text{MDL} = 3S_b/b$$

S_b —空白值的标准偏差;

b —方法曲线的斜率。

各元素检出限见表 1, 空白值见表 2。

检出限注意事项: 由于不能或很难找到一个和样品基体一致, 却不待测元素的空白土壤样品, 所以一般使用试剂作为空白样品, 试剂空白参与前处理全过程, 可以对整个前处理中试剂、水、器皿等污染情况起到监测作用^[7]。

3.3 方法精密度与准确度

用土壤标准物质样品 GBW07415 (ASA-4)、GBW07412a (ASA-1a)、GBW07414a (ASA-3a) 按照以上实验步骤进行 6 个平行样连续测定, 所得结果计算相对标准偏差和平均值, 以此评价精密度和准确度。由表 3 结果可知, 测定结果相对标准偏差在 1.0%~4.7% 之间, 精密度良好, 土壤标准物质样品的各元素的测定值均在标称值范围内, 正确度良好。在中性、酸性土壤下, 乙酸铵浸提土壤速效钾, 交换性钾、钠、镁都能有效提取, 测定结果均在标称值范围内。在碱性土壤下, 乙酸铵浸提土壤测定结果只能满足速效钾, 交换性钾、钠的标称值范围。因碱性土壤含有大量的碳酸盐和石膏等成分, 还有一部分被土壤胶体所吸附, 单用乙酸铵溶液浸提是无法做到有效溶解提取, 还需抑制碳酸盐的溶解, 用乙醇溶液洗盐等操作。所以在碱性土壤环境下, 交换性镁不能被乙酸铵溶液有效地提取。

表 1 各元素曲线及相关系数

Tab.1 Curves and correlation coefficients of each element

元素	标准曲线	曲线斜率	相关系数	检出限
速效钾	$Y=25150c+7072$	25150	0.99970	0.2248 (mg/kg)
交换性钾 (K^+)	$Y=25150c+7072$	25150	0.99970	0.0115 (cmol/kg)
交换性钠 (Na^+)	$Y=175145c+72863$	175145	0.99894	0.0172 (cmol/kg)
交换性镁 ($1/2\text{Mg}^{2+}$)	$Y=25009c+203$	25009	0.99996	0.0002 (cmol/kg)



表 2 各元素的空白值
Tab.2 Blank values for each element

空白值	元素			
	速效钾	交换性钾 (K ⁺)	交换性钠 (Na ⁺)	交换性镁 (1/2Mg ²⁺)
CK1	8116	8116	77610	318.7
CK2	8081	8081	77520	640.0
CK3	7988	7988	78280	322.2
CK4	8078	8078	78510	346.0
CK5	8042	8042	77640	305.6
CK6	8317	8317	78330	337.7
CK7	8415	8415	79230	310.3
CK8	8235	8235	78450	337.1
CK9	8310	8310	78280	310.5
CK10	8349	8349	79380	336.2
CK11	7957	7957	77370	312.6
CK12	7990	7990	77510	322.2
CK13	7904	7904	76420	303.2
CK14	8226	8226	78150	315.4
CK15	7967	7967	76690	300.6
CK16	8134	8134	77220	313.4
CK17	8006	8006	76630	298.5
CK18	7986	7986	77060	308.5
CK19	7697	7697	75220	288.8
CK20	7774	7774	74930	298.2

表 3 各元素精密度及准确度测定结果
Tab.3 Precision and accuracy measurement results of each element

元素	标准物质样品	pH	标称值	测定值	相对标准偏差 (%)
速效钾 (K ⁺ , mg/kg)	GBW07415 (ASA-4)	5.45~5.55	171 ± 16	162	1.5
	GBW07412a (ASA-1a)	6.80 ± 0.06	380 ± 20	381	1.2
	GBW07414 (ASA-3a)	8.18 ± 0.08	380 ± 30	372	1.1
交换性钾 (K ⁺ , cmol/kg)	GBW07415 (ASA-4)	5.45~5.55	0.44 ± 0.12	0.413	1.8
	GBW07412a (ASA-1a)	6.80 ± 0.06	0.99 ± 0.06	0.990	1.1
	GBW07414 (ASA-3a)	8.18 ± 0.08	1.02 ± 0.12	0.951	1.2
交换性钠 (Na ⁺ , cmol/kg)	GBW07415 (ASA-4)	5.45~5.55	0.26 ± 0.10	0.241	2.6
	GBW07412a (ASA-1a)	6.80 ± 0.06	0.31 ± 0.05	0.286	4.7
	GBW07414 (ASA-3a)	8.18 ± 0.08	0.31 ± 0.06	0.317	2.5

表 3 续

元素	标准物质样品	pH	标称值	测定值	相对标准偏差（%）
交换性镁	GBW07415（ASA-4）	5.45~5.55	2.76 ± 0.19	2.790	1.0
（1/2Mg ²⁺ ，cmol/kg）	GBW07412a（ASA-1a）	6.80 ± 0.06	4.30 ± 0.20	4.180	1.7
	GBW07414（ASA-3a）	8.18 ± 0.08	2.40 ± 0.40	—	—

4 结论

本文采用乙酸铵浸提 - 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定土壤中的速效钾和交换性钾、钠、镁。该方法前处理简单、省时、试剂用量少,使用电感耦合等离子体发射光谱仪分析,效率高。验证了本方法对待测元素的方法检出限均能满足测定要求,稳定性高、线性范围宽、精密度高、结果准确。适用于中性、酸性土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁或碱性土壤中速效钾和交换性钾、钠等的测定。

参考文献

- [1] 陈波, 马玲, 王金云. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定复垦土壤中有铜、锌、铁、锰、硫的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(2): 166 ~ 172.

(上接第 53 页)经济效益,实际应用中若为大田作物,则可以选择腐植酸含量为 2% 的高塔腐植酸复合肥为宜;若为经济作物,则可选择腐植酸含量 $\geq 2\%$ 的高塔腐植酸复合肥。

参考文献

- [1] 喻景权. 蔬菜栽培学各论南方本[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020: 128~129.
- [2] 李军安. 空心菜高产高效栽培新技术[J]. 农广天地, 2022, 28: 34.
- [3] 李家康, 林葆, 梁国庆, 等. 对我国化肥施用前景的剖析[J]. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(1): 1~10.
- [4] 袁天佑, 王俊忠, 冀建华, 等. 施用腐植酸对夏玉米产量、氮素吸收及氮肥利用率的影响[J]. 核农学报, 2017, 31(4): 794~802.

- [illegible]