

SB/D 联合浸提剂—ICP 光谱仪联用技术 在养分和有毒元素有效性测试中的应用

陈 同 斌

(中国科学院地理研究所 北京农业生态站 北京 100101)
国家计划委员会

摘 要 通过对华北平原24个石灰性土壤(褐土、褐潮土、潮土)的研究表明,ICP 光谱仪可准确地分析 NaHCO_3 —DTPA (即 SB/D)联合浸提剂所浸提的 P、K、Ca、Mg、S、Fe、Zn、Mn、Cu、B 10种养分元素和 Pb、Cd、As、Se 4种有毒元素的含量,用 SB/D 联合浸提剂—ICP 光谱仪联用技术测定上述元素在各供试土壤中的有效含量,与盆栽试验中空白处理的植物地上部化学元素吸收量、常规化学分析方法的测定结果和产量效应呈显著的相关性。因此,该联用技术可适用上述各元素有效性测定。采用此项联用技术可大幅度提高土壤中化学元素的有效性测定的自动化水平和测定速度,同时还拓宽了土壤有效养分测定方法的应用范围,使之既可以用于农业研究中土壤肥力水平的土壤测定,又可用于环境监测中有毒元素毒害水平的化学评价。

关键词 SB/D 多元素联合浸提剂 ICP 光谱仪 石灰性土壤 化学元素有效性测定 生物相关性检验

Application of A Combined Technique of SB/D Combined Impregnation with ICP Speatrum Instrument in the Determining Effectiveness of Soil Nutrient and Toxic Elements

Chen Tongbin

(Beijing Agricultural Ecological Station of Gerographic Institute
Academia Sinica and the Committee of National Plan Beijing 100101)

Abstract By the study of 24 Kinds of calcareous soil in Huabei flatland, it was indicated that the contents of P, K, Ca, Mg, S, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Pb, Cd, AS, Se, elements that were impregnated by the combined impregnation of NaHCO_3 —DTPA (SB/D) can be analysed accurately by ICP speatrum instrument. The effective contents of the above elements that were measured by SB/D Combined impregnation with ICP speatrum instrument are remarkblee interrelativity to the chemical elements absorb amount of above ground plant of contrast treatment in pot experiment, and to the resultsr of old routine chemical analysis way and to the yield effectiveness. Therefore, this combined techniques can be used to determine every element which mentioned above. The automative level and deteriminative velocity of determining chemical element's effectiveness in soil can be enhanced by a big margin with appling this combined technique. At the same time, the apt-

able range of this way to determine chemical element's effectiveness in soil have been developed which can make the way be used to determine soil fertilizty in agricultural research and to evaluate contamination level of the toxic elements in environmental monitor

Key words SB/D combined impregnation with many elements ICP speatrum instrument
calcareous soil the effective determination of chemical elements the interrelated test of living things

在农业和环境科学中,土壤养分元素和有毒元素的有效性测试,为土壤肥力评价、合理施肥和土壤污染评价等问题提供了一种有力的手段。目前,学术界已经公认,在评价土壤中养分元素和有毒元素的供应能力及其对植物生长的影响时,采用“有效含量(或有效性)”这一概念往往比采用“全量”这种概念能更好地说明问题。因此,在土壤测试领域中,养分元素和有毒元素的有效性测试已越来越受到重视。

本世纪70年代发展起来的电感耦合等离子体光谱仪(ICP),为同一样品中数十种元素的同时测定提供了一种快速方便的自动化分析技术。在化学元素的定量分析方面,ICP 光谱仪具有基体干扰少、测定速度快、测定结果准确可靠以及能同时测定许多种化学元素等主要优点。因此,它在土壤测试领域中具有广泛的应用前景和良好的适用价值。随着 ICP 光谱仪测试技术在土壤分析中的引入和普及,它对土壤有效养分测试的样品前处理过程(即有效养分的浸提)也提出了新的要求。为了充分发挥 ICP 光谱仪的上述各种长处和拓展它在土壤测试中的应用范围,因此,土壤中元素有效性测试的浸提剂必须向多种元素通用的联合浸提剂(simultaneous extractant)的方向发展。

经过初步研究,我们提出了一种由 NaHCO_3 —DTPA 组成的联合浸提剂(简称 SB/D 浸提剂)^[1]。本文通过冬小麦养分吸收试验,探讨 SB/D 浸提剂—ICP 光谱仪联用技术在主要养分元素和有毒元素的有效性测试中的适宜性。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

24个供试土壤分别取自于山东、北京、河南等地区,土壤类型为褐土、褐潮土、潮土。土壤样品基本上都取自于耕作层(0-20cm)。供试土壤的 pH 在 7.86~8.59 之间, CaCO_3 、有机质、全磷、全氮含量分别在 10.6~87.9 g/kg、6.8~10.6 g/kg、0.64~1.06 g/kg、0.65~1.03 g/kg 之间,碱解氮(还原~碱解法) Olsen-P、交换性钾分别在 52.1~113.0 mg/kg、5.4~22.5mg/kg 和 61.1~132.9mg/kg 之间。

1.2 元素有效性测定的浸提与分析方法

取 10.00 克过 1 mm 尼龙筛的土壤,加入 20 ml SB/D 联合浸提剂(0.5 mol/L NaHCO_3 —0.005 mol/L DTPA, pH=8.5),在 180 次/分的振荡速度下振荡 30min。过滤,用 Jarrel—Ash ICAP—9000 型等离子体光谱仪测定滤液中各种元素的含量。为了避免吸附作用对微量元素的污染,试验所用仪器均用饱和 EDTA 溶液冲洗 1 次,然后用无离子水冲洗 2 次。

1.3 盆栽试验

盆栽试验每盆装土 9kg,每 kg 土壤施 N 、 P_2O_5 、 K_2O 的量分别为 0.25g、0.25g、0.3g。每个土壤均设 NK、NP、NPK 三个处理,每个处理重复 3~4 次。供试指示植物为冬小麦。10 月初播种,出苗后定苗为每盆 10 株。成熟期收获植株地上部风干、称重。样品用 HNO_3 — HClO_4 消化,在 ICP 光谱仪上测定各种化学元素的含量^[2]。通过植物干重与化学元素含量之积求出各处理中每种养分元素和有

毒元素的吸收量。

1.4 SB/D 浸提剂-ICP 光谱仪联用技术的可靠性检验

检验上述联用技术对土壤中各种养分元素和有毒元素有效性测试的可靠性的方法是,统计并检验各元素的测试值与其空白处理(不添加该元素的盆栽小麦)的化学元素吸收量之间是否具有显著的相关性。

2 试验结果

2.1 ICP 光谱仪测定结果的准确性和可靠性

为了检验 ICP 光谱仪测定有关元素的精确性,在同一次进样中连续记录了10次读数结果,每次读数的积分时间为10S。结果表明(表1),对于 K、Ca、Mg、Fe、Zn、Mn、Cu、B、Pb、Cd、As、Se 元素,10次测定结果的变异系数(C. V.)均小于1%,P、S、Mo 的变异系数分别为2%、3%、5%。因此,用 ICP 光谱仪测定上述各种元素的含量时,仪器本身的重复性很好,只有测定 Mo 元素时变异性稍大一些。

根据用空白溶液进行试验的结果(表1),ICP 光谱仪测定 P、S、Mo 三种元素的检出下限都在 10^{-1} mg/l 数量级,测定其他元素的检出下限则在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mg/l 数量级之间。在24种供试土壤的 SB/D 浸提液中,大量元素的浓度在 $10^0 \sim 10^2$ mg/l 数量级,微量元素的浓度在 $10^{-2} \sim 10^1$ mg/l 数量级,有毒元素的浓度在 $10^{-2} \sim 10^0$ mg/l 数量级。因此,在 ICP 光谱仪分析各种元素含量时所使用的进样溶液(即浸提过土壤“有效养分”后的 SB/D 浸提液)中,除 Mo 的浓度接近或低于仪器的检出下限之外,其他14种元素的浓度都大大超过仪器的检出下限。因此,仪器的重复性实验和检测灵敏度实验都表明,SB/D 浸提剂—ICP 光谱仪联用技术对于除 Mo 以外的其他14种元素的化学分析结果都是准确可靠的。

表1 土壤浸提液中各种元素的浓度范围及 ICP 光谱仪分析结果的准确性

元素种类		浸提液中各种元素的 浓度范围(mg/L)	ICP 光谱仪的检测 下限(mg/L)	ICP 光谱仪分析结果的 重复性(C. V. %)
大量 元素	P	9.8~25.5	0.189	1.98
	K	28.5~60.7	0.086	0.71
	Ca	94.0~144.7	0.021	0.38
	Mg	63.7~134.3	0.061	0.73
	S	6.9~23.3	0.478	3.20
微量 元素	Fe	5.21~14.32	0.083	0.59
	Zn	0.24~2.29	0.007	0.62
	Mn	1.90~3.80	0.002	0.48
	Cu	0.75~1.49	0.005	0.67
	B	0.04~0.16	0.006	0.81
	Mo	0.08~0.11	0.113	6.27
有毒 元素	Pb	0.723~1.726	0.070	0.83
	Cd	0.013~0.026	0.008	0.69
	As	1.066~2.926	0.050	0.93
	Se	0.584~0.988	0.064	1.28

2.2 联用技术对土壤中养分和有毒元素有效性测定的可靠性

表2是用 SB/D 联合浸提剂-ICP 光谱仪联用技术测定的土壤养分和有毒元素的有效含量、植物(冬小麦)地上部吸收量及其相关性。从该表可以看出,用 SB/D 浸提剂—ICP 光谱仪联用技术测定的大量元素和 Fe 的含量都在 $10^1 \sim 10^2$ mg/kg 的数量级范围;其他微量元素和 Pb、As、Se 三种有毒元素的含量在 $10^{-1} \sim 10^0$ mg/kg 数量级范围;只有 Cd 元素的含量最低,大约在 $0.04 \sim 0.08$ mg/kg 范围。将各土壤中元素的有效含量分别与盆栽试验中各个空白处理(即没有施用被研究的养分或有

毒元素的处理)的小麦地上部该元素的吸收总量进行相关分析。结果表明(表2),P、K、Ca、Mg、S、Fe、Zn、Mn、B、Pb、Cd、As、Se 等13种元素都达到了1%的显著性水准的相关性,只有 Mo 元素没有达到显著的相关性。因此,通过盆栽试验中元素吸收量的相关研究证明,该项联用技术可适用于除 Mo 之外的其他13种元素的有效性测定。

表2 土壤中各种元素的“有效”含量与植物吸收量及其相关性

元素种类		土壤中各种元素的 “有效”含量(mg/kg)		小麦地上部对各种元素 的吸收量 ^(注)		“有效”含量与吸收 量的相关性(N=24)
		范 围	平均值	范 围	平均值	
大量元素	P	29.4~76.5	48.7	6.47~18.20	12.40	0.789**
	K	85.5~182.7	116.4	3.43~6.92	5.92	0.825**
	Ca	282.0~434.7	359.0	8.02~22.10	16.90	0.599**
	Mg	191.1~402.9	251.9	4.90~7.47	6.07	0.544**
	S	20.7~69.8	46.4	3.44~11.00	9.74	0.612**
微量元素	Fe	15.63~42.96	21.44	838~1660.0	1264.0	0.867**
	Zn	0.72~6.87	3.46	223~579.0	376.0	0.762**
	Mn	5.70~11.40	6.47	73.1~235.0	111.0	0.734**
	Cu	2.25~4.47	2.96	26.7~61.5	42.2	0.507*
	B	0.12~0.48	0.28	23.9~43.7	32.7	0.673**
	Mo	0.25~0.34	0.29	2.80~13.2	9.71	0.385
有毒元素	Pb	2.17~5.18	2.89	0.70~9.08	4.92	0.578**
	Cd	0.04~0.08	0.06	0.53~2.23	1.53	0.650**
	As	3.20~8.78	5.54	0.07~4.61	2.18	0.580**
	Se	1.75~2.96	2.14	0.05~1.14	0.48	0.539**

注:大量元素的吸收量用 mg/盆表示,微量元素和有毒元素的吸收量用 μg/盆表示。* 和 ** 上标分别表示相关性达到5%和1%显著水准。

对于 P、K 两种主要养分元素,除研究了采用该联用技术测定的有效含量与空白处理的植物地上部吸收量之间的相关性外,还进一步深入地探讨了该联用技术测定的有效含量与常规化学分析方法和空白处理比 NPK 处理的地上部相对干物量(产量效应)之间的相关性(表3)。用联用技术测定的土壤有效磷含量,与常规化学分析方法(Olsen-P)和 NK/NPK 处理的相对干物量之间均达到极显著的相关性。用联用技术测定的土壤有效钾含量,也分别与常规化学分析方法(NH₄ Ac—K)和 NP/NPK 处理的相对干物量之间存在极显著的相关性。因此,化学分析方法之间的比较研究和盆栽试验产量效应(即相对干物量)的研究也一致地表明,该联用技术对于土壤有效磷、钾的测定是完全可靠的。

表3 用联用技术测定的土壤的有效磷、钾与常规化学分析方法和盆栽试验产量效应的相关性(N=24)

养 分 种 类	常规化学分析方法	产 量 效 应
P	0.812**	0.631**
K	0.901**	0.746**

表中“**”符号的含义同表2。

3 讨 论

3.1 SB/D 联合浸提剂适用于多种化学元素的有效性测定的原因分析

SB/D 联合浸提剂是由 NaHCO₃和 DTPA 两部分化学试剂配制而成的,它含有 Na⁺、HCO₃⁻和 DTPA 等化学组成。HCO₃⁻可以直接从土壤固相中交换出一部分被吸附的非金属(P、S、As、Se)阴离子^[3]。HCO₃⁻和 DTPA 也可以分别通过沉淀作用和螯合作用而降低土壤溶液中 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺等金属阳离子的活性^[4],从而促进土壤中 P、S、As、Se 的解吸。DTPA 可以通过螯合作用而促进 Fe³⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子溶解到土壤溶液中。Na⁺也

可交换出一部分被吸附的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子。因此,SB/D 浸提剂能够有效地浸提许多种养分元素和有毒元素。

多年研究结果已经证明,0.5mol/L 的 $NaHCO_3$ 是石灰性土壤有效磷测定的最佳浸提剂^[5],同时也可以作为土壤有效钾^[6]、有效硫^[7]、有效砷^[8]的浸提剂。DTPA 是一种十分有效的土壤有效铁、有效锌、有效铜、有效钼^[4]、有效镉^[9]浸提剂;此外,它还可以浸提土壤有效硼^[10]。因此,在吸收传统方法优点的基础上设计出来的 SB/D 联合浸提剂能够适用于绝大多数土壤养分元素和有毒元素的有效性测定。

SB/D 联合浸提剂-ICP 光谱仪联用技术可用于石灰性土壤中多种化学元素的有效性测定,但它在酸性土壤和中性土壤中的适用性仍有待探讨。

3.2 SB/D 浸提剂—ICP 光谱仪联用技术的优点及其意义

到目前为止,学术界至少先后提出过数以百计的土壤有效养分测定方法,其中最常用的方法也至少有数十种。但是,采用传统的土壤有效养分测定方法每次只能测定一种或几种养分元素。而采用本研究中提出的技术,测定13种元素的有效性只需进行一次浸提和一次 ICP 光谱仪进样分析,整个过程仅需半小时左右。如果用传统方法测定这10多种元素的有效性,则需要多次浸提和多次分析,总共约需要1周多的时间。因此,SB/D 联合浸提剂-ICP 光谱仪联用技术可使测定速度提高100倍以上,同时其分析成本也比采用传统的总成本要低得多。

SB/D 联合浸提剂-ICP 光谱仪联用技术的另一个优点是,不同元素的浸提和分析都采用一种统一的通用方法,因此,使土壤中化学元素有效性测定的自动化水平和规范化程度得到了大幅度的提高。

SB/D 联合浸提剂-ICP 光谱仪联用技术的第三个优点是,它既可以测定农业研究中最重要养分元素的有效性,同时也可以测定环境研究中十分关心的污染元素的毒性水平(有效性)。因此,该技术从概念上超出了传统土壤有效养分测定方法的定义范围,将被测定的对象扩大到有毒元素。SB/D 联合浸提剂—ICP 光谱仪联用技术为土壤中植物营养元素和有毒元素的综合评价提供了一种十分便利的基本手段,因此,它对土壤学研究及其向环境科学的渗透,将会起到良好的促进作用。

参考文献

- 1 陈同斌,杨守春.黄淮海平原主要作物优化施肥和培肥技术.北京:中国农业科学技术出版社,1991.163~167
- 2 Soltanpour P N.,Comm. in Soil sci. and Plant Anal.,1985,16(3):323~338
- 3 Mengel K and E A Kirkby. Principles of Plant Nutrition, IPI, Bern, Switzerland, 1978, PP347~380
- 4 Lindsay W L Chemical Equilibria in Soils, Wiley, New York, 1979
- 5 Cope J T and C E Evans, Advance in Soil Sciences (Ed. by B A Srewards), Springer-verlag, New York, 1985, 1: 201~208
- 6 周鸣铮.国外农学——土壤肥料.1986,(6):1~4
- 7 Kilmer V J and D C Nearpass, Soil Sci. Soc. of Am. Proc., 1960, 24(5):337~340
- 8 刘更另,高素端,陈福兴,李孟秋.中国农业科学.1985,(4):9~16
- 9 Norvell W A. Soil Sci. Soc. of Am. J., 1984, 48:1285~1291

注:刘啸,1988,电感偶合等离子体(ICP)光谱法测定石灰性土壤 Mehlich3—微量元素以及用 Mehlich 3法估测微量元素有效度的研究,北京农业大学硕士论文。