

基于微波消解/电感耦合等离子体质谱法 测定土壤中全磷

杨丽华^{1,2*}

(1. 湖南省科学技术研究开发院, 湖南 长沙 410004; 2. 湖南省分析测试中心有限公司, 湖南 长沙 410004)

摘要: 建立了微波消解/电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)碰撞池(CCT^{ked})测定土壤中全磷的方法, 采用内标法定量。用土壤标准物质验证了方法的准确度与精密度。方法的线性范围为0~2 000 μg/L, 检出限为5 μg/L, 土壤样品的检出限为2.5 μg/g。土壤基质溶液的加标回收率为94.0%~103%。该方法与钼锑抗分光光度法无显著性差异, 具有灵敏度高、简便、快速的特点。

关键词: 土壤; 全磷; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 微波消解

中图分类号: O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)09-1136-04

Determination of Total Phosphorus in Soil by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Microwave Digestion

YANG Li-hua^{1,2*}

(1. Hunan R&D Academy of Science & Technology, Changsha 410004, China; 2. Analysis and Testing Center of Hunan Province Co., Ltd., Changsha 410004, China)

Abstract: A method was established for the determination of total phosphorus in soil by microwave digestion/inductively coupled plasma - mass spectrometry with collision cell(CCT^{ked}). Under the optimized conditions, the internal standard method was used for quantitation, and the accuracy and precision of the method were verified by using the soil reference material. There existed a linear relationship for phosphorus in the soil sample in the range of 0 - 2 000 μg/L, with the method detection limit of 5 μg/L and a detection limit of 2.5 μg/g for the soil sample. The spiked recoveries for the soil matrix solution were between 94.0% and 103%. There were no significant differences when the results obtained were compared with that of the Mo - Sb anti-spectrophotometry. The method was rapid, simple and sensitive, and was suitable for the determination of total phosphorus in soils.

Key words: soil; total phosphorus; ICP - MS; microwave digestion

磷元素广泛存在于土壤中, 是植物生长的必要营养元素之一, 能增加作物产量, 减少病虫害的发生。但在农业施肥过程中, 绝大部分磷素被土壤吸附固定, 磷的当季利用率只有20%左右。如何降低土壤对磷的吸附, 提高磷的利用率一直是科研人员关注的课题^[1-3]。检测磷在土壤中的全量, 对科研及农业生产施肥有重大意义。

土壤全磷是指土壤中含磷矿物及有机磷化合物中磷的总量。目前土壤中的全磷一般参照相关标准采用碱熔或者电热板酸溶-钼锑抗分光光度法进行测定^[4], 也有采用酶标法^[5]、电感耦合等离子体发射光谱法^[5-7]、近红外光谱法^[8]、连续流动分析法^[9]测定的报道。但标准方法样品前处理过程繁琐, 化学试剂耗用量大, 对操作人员要求高, 危害性大; 酶标法与比色法原理基本相同, 磷的显色受酸度、时间、温度等诸多因素的制约; 谱线干扰是电感耦合等离子体发射光谱法的一大难题; 近红外光谱法不能对磷含量进行精准测定, 连续流动分析法的试剂在线加入, 酸度难以控制。微波消解技术因采用密闭系统, 具有所需样品与化学试剂量少, 环境污染小, 消解能力强的优点, 已被广泛应用于环境^[10]、食品^[11]、医药^[12]等领域。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)多用于多种元素的同时检测^[10-12], 采用ICP-MS检测磷元素的研究鲜见报道。本文采用微波消解处理样品, 通过优化实验条

件, 采用 ICP-MS 碰撞池(CCT^{ked})技术, 建立了一种快速检测土壤全磷的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

带碰撞池具有 CCT^{ked}功能的 Xseries II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermofisher Scientific 公司); UV-2450 紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); Topex 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); G-400 赶酸仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司)。

硝酸、氢氟酸、30% 双氧水为优级纯, 四水合钼酸铵、抗坏血酸、硫酸、氢氧化钠为分析纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司; 酒石酸锑钾(分析纯)购自西陇化工股份有限公司; 二硝基酚(指示剂)购自华东师范大学化工厂; 磷酸二氢钾(基准试剂)购自天津市致远化学试剂有限公司。氦气纯度 >99.999%, He/H₂(H₂: 7%, He: 93%)。实验用水为超纯水(优普超纯水制造系统制备), 电阻率 ≥18.25 MΩ·cm。

称取 105 °C 烘干 2 h 的磷酸二氢钾 0.439 4 g, 用水溶解定容至 1 000 mL, 制备得到磷的标准储备液(100 mg/L); 土壤标准物质 GBW07454、GBW07456、GBW07424 由地球物理化学勘查研究所提供。

1.2 样品前处理

农田土壤样品的制备: 取 0~20 cm 土层的农田土壤(湖南常德汉寿地区), 风干, 去除杂物, 木头敲碎, 玛瑙碾钵碾磨, 过 0.149 mm 孔径筛, 混匀, 装瓶密封。

准确称取 0.1(±0.000 1) g 土壤样品置于聚四氟乙烯微波消解管中, 分别加入硝酸 6 mL, 氢氟酸 2 mL, 双氧水 1 mL, 轻微摇动后盖上管盖, 套上外管, 拧紧密封, 置于微波消解仪中选用 40 罐消解, 消解步骤如下: ① 110 °C 保持 2 min, ② 140 °C 保持 5 min, ③ 180 °C 保持 10 min, ④ 200 °C 保持 30 min。消解完毕, 仪器降温后, 取出内管, 置于赶酸仪上赶酸至约 2~3 mL(赶酸温度 140 °C), 然后将微波消解管取出, 放置至室温, 转移消解液至 50 mL 容量瓶中, 超纯水定容, 静置待测。空白按与样品相同方法处理。

1.3 仪器条件

将电感耦合等离子体质谱仪调到 CCT^{ked}模式, 碰撞气为 He/H₂, 采用 FPA 材质的雾化器, 优化后的仪器参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件
Table 1 ICP-MS instrument working conditions

| Parameter | Working conditions | Parameter | Working conditions |
|---------------|--------------------|---|--------------------|
| Forward power | 1 250 W | Skimmer cone | 0.5 mm |
| Cool gas | 13.0 L/min | Sample cone | 1.0 mm |
| Auxiliary gas | 0.85 L/min | Analogue detector | 1 650 V |
| Nebuliser | 0.82 L/min | PC Detector | 2 570 V |
| Collision gas | 4.0 mL/min | ¹⁵⁶ CeO/ ¹⁴⁰ Ce | 0.025 |
| Main runs | 3 | ¹³⁸ Ba ⁺⁺ / ¹³⁸ Ba | 0.015 |
| Horizontal | 60 mm | Dwell | 10 ms |
| Vertical | 577 mm | Spray chamber | 2 °C |

2 结果与讨论

2.1 样品处理

测定土壤中的全磷时, 一般采用碱熔法或者电热板酸溶法进行消解, 如 LY/T 1232-2015^[4]中采用硫酸-高氯酸和硝酸-高氯酸-氢氟酸消解, 但消解过程中需不时转动消解容器, 且易发生溶液飞溅现象, 对操作人员要求较高, 操作过程繁琐。微波消解采用高压全密闭系统, 消解能力强, 消解过程中样品无损失, 同时隔绝了周围环境对样品的污染, 对于批量样品的消解更显优势, 很大程度地解放了人力。由于高氯酸在微波消解罐中有爆炸的危险, 故本实验采用硝酸-氢氟酸-双氧水消解体系, 并优化了 3 种试剂的加入量和程序升温过程, 确保样品消解完全。结果表明: 加长微波消解温控程序

在高温段的停留时间, 消解效果更好。在相同的升温程序下, 5 mL HNO₃ + 2 mL HF + 1 mL H₂O₂ 可以将 0.1 g 农田土壤样品消解完全, 而标准土壤样品用 6 mL HNO₃ + 2 mL HF + 1 mL H₂O₂ 方可完全消解。本方法采用 6 mL HNO₃ + 2 mL HF + 1 mL H₂O₂, 程序升温, 低温停留时间短, 高温段停留时间长的微波消解条件。消解完全的样品溶液呈无色或淡黄色。土壤不同消解条件可能会不同。

2.2 实验条件优化

CCT^{ked} 模式下, 碰撞气为 He/H₂ 混合气体, 用 20 μg/L 的 In(2% 盐酸稀释) 进行仪器调谐, 调整仪器参数使 In 的离子计数满足测量要求, 氧化物比率和双电荷比率尽量调低, 详见表 1。实验发现, 碰撞气的流量对仪器灵敏度影响较大, 流量加大, 磷的基体干扰明显减少, 同时目标元素的 CPS 也降低。为获得合适的信噪比, 选用碰撞气流量为 4.0 mL/min。因土壤盐分较高, 实验采用耐盐性较好的 Xt 截取锥, ³¹P 定量。

2.3 干扰消除

采用内标法消除基质效应, 但由于土壤基质复杂, 很难找到与之匹配而基质中又没有的元素, 本文选用在基质中比较稳定的 ⁷²Ge 作为内标。本方法中, 质谱干扰主要来自 ¹⁷OH + ¹⁴N(99.4%), ¹⁶O + ¹⁵N, 采用碰撞池(CCT^{ked})技术, 以 He/H₂ 作为碰撞气, 对多原子干扰的消除有较好的效果。这是因为多原子 NOH、NO 等体积大, 被碰撞的机会多, 能量消耗大, 随着碰撞次数的增多, 与目标分析物 P⁺ 的动能差异越来越大, 从而可实现碰撞能量过滤, 使之无法进入四极杆, 进而达到消除质谱干扰的目的。

2.4 与钼锑抗分光光度法的比较

取磷的标准储备溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 配成 10 mg/L 的标准中间液。以此标准中间液配制质量浓度分别为 0、16、40、200、400、1 000、2 000 μg/L 的标准工作溶液(2% 的硝酸定容), 供 ICP-MS 分析; 同时配制质量浓度为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mg/L 的标准溶液。参照 LY/T 1232-2015 进行钼锑抗分光光度法检测。以标准溶液磷的质量浓度为横坐标, 离子计数/吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。ICP-MS 和钼锑抗分光光度法的线性方程分别为 $y = 0.2284x + 1.152$ (0~2 000 μg/L, $r^2 = 0.99998$), $y = 0.504x + 0.0009$ (0~0.6 mg/L, $r^2 = 0.99984$), 检出限 (LOD_L, (LOD_L = 3 S/K)) 分别为 5、20 μg/L。其中, ICP-MS 法换算成固体样品的检出限为 2.5 μg/g (LOD_S = LOD_L × 50/0.1/1 000, 根据 0.1 g 样品, 50 mL 定容体积计算)。结果显示: ICP-MS 法的线性范围和检出限优于钼锑抗分光光度法。

分别采用上述两种方法对土壤中的全磷进行测定, 结果见表 2。 t 检验($t_{0.05,4} = 2.78$) 结果显示, 两种方法无显著性差异。钼锑抗分光光度法的线性范围较窄, 浓度高的样品需要重新稀释, 操作过程应严格控制酸度、显色时间、温度, 操作过程繁琐; 而 ICP-MS 法具有超宽的线性范围, 在满足溶液盐分合适(检测过程中内标稳定, 其比率不持续走低, 说明溶液盐度适合)的前提下无需再稀释样品, 批量样品可以选择统一的稀释倍数一次测定, 操作过程简单、快速。

表 2 土壤中全磷不同检测方法的结果比较($n = 5$)

Table 2 Comparison of results of different detection methods of total phosphorus in soil ($n = 5$)

| Sample | Standard certified value | ICP-MS | | | Mo-Sb anti-spectrophotometry | | |
|----------|--------------------------|-------------------------|-----------------|---------|------------------------------|-----------------|---------|
| | | Detection (mg/kg) | Average (mg/kg) | RSD (%) | Detection (mg/kg) | Average (mg/kg) | RSD (%) |
| GBW07454 | 857 ± 39 | 871, 851, 846, 837, 832 | 847 | 1.8 | 855, 837, 845, 870, 847 | 851 | 1.1 |
| GBW07456 | 778 ± 41 | 773, 762, 765, 775, 791 | 773 | 1.5 | 783, 767, 763, 780, 775 | 775 | 1.0 |
| GBW07424 | 500 ± 27 | 501, 517, 492, 487, 521 | 504 | 2.4 | 492, 504, 512, 488, 519 | 503 | 2.1 |

2.5 加标回收率及检出限

用建立的方法检测农田土壤样品, 取按“1.2”处理过的样品 5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 分别进行低、中、高 3 个浓度的加标实验, 结果见表 3。其回收率为 94.0%~103%, 相对标准偏差(RSD)为 2.8%~4.2%。

表3 土壤样品的回收率及相对标准偏差
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of soil ($n=3$)

| Soil matrix solution | Original ($\mu\text{g/L}$) | Added ($\mu\text{g/L}$) | Found ($\mu\text{g/L}$) | Recovery (%) | RSD (%) |
|----------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|---------|
| 1 | 281 | 150, 300, 600 | 422, 577, 886 | 94.0, 98.7, 101 | 3.6 |
| 2 | 325 | 150, 300, 600 | 470, 628, 937 | 96.7, 101, 102 | 2.8 |
| 3 | 400 | 150, 300, 600 | 542, 699, 1 018 | 94.7, 99.7, 103 | 4.2 |

3 结 论

建立了微波消解/ICP-MS法测定土壤中全磷的方法, 其线性范围为 $0 \sim 2\,000 \mu\text{g/L}$, $r^2 = 0.999\,98$, 检出限为 $5 \mu\text{g/L}$, 固体样品的检出限为 $2.5 \mu\text{g/g}$, 加标回收率为 $94.0\% \sim 104\%$, 检测结果与钼锶抗分光光度法无显著性差异, 具有检出限低, 线性范围宽, 样品处理快速、简便的特点, 可以满足土壤全磷快速测定的需要。此外, 微波消解处理后的溶液还可用于土壤中其他元素的检测。

致谢: 感谢罗学兰董事长对本工作的大力支持; 感谢徐芳、陈涓提供的帮助。

参考文献:

- [1] Jin X, Yao S, Batbayar J, Jia L J, Zhang S L, Yang X Y. *J. Plant Nutr. Fertilizers* (金欣, 姚珊, Batbayar J, 贾丽洁, 张树兰, 杨学云. 植物营养与肥料学报), **2018**, 24(6): 1660-1671.
- [2] Qi R S, Dang T H, Yang S Q, Ma R P, Zhou L P. *Acta Pedologica Sinica* (戚瑞生, 党廷辉, 杨绍琼, 马瑞萍, 周丽萍. 土壤学报), **2012**, 49(6): 1136-1146.
- [3] Zhao Q L, Wu X, Yuan S J, Wang K R, Gao J, Chen F, Zhang S Y, Sun G C, Xie X L, Ma J Q. *Acta Prataculturae Sinica* (赵庆雷, 吴修, 袁守江, 王凯荣, 高洁, 陈峰, 张士永, 孙公臣, 谢小立, 马加清. 草业学报), **2014**, 23(1): 113-122.
- [4] LY/T 1232-2015. Determination of Phosphorus in Forest Soils. Standards of the State Forestry Administration of the People's Republic of China (森林土壤磷的测定. 中华人民共和国国家林业局标准), **2015**.
- [5] Zhang L P, Xu L W, Wang J R, Yuan H C, He Z. *Agric. Technol.* (张丽萍, 许丽卫, 王久荣, 袁红朝, 贺珍. 农业与技术), **2018**, 38(19): 15-19.
- [6] Wang Y G, Yang F W, Liu J J, Mao Z C. *Anal. Test. Technol. Instrum.* (王玉功, 杨发旺, 刘建军, 毛振才. 分析测试技术与仪器), **2012**, 18(3): 183-186.
- [7] He L, Chen Y F, Zhu X H, Wu Y, Weng J Y, Xu L Y. *Mod. Sci. Instrum.* (何莲, 陈云飞, 朱燮豪, 吴越, 翁际渊, 徐琳燕. 现代科学仪器), **2015**, (2): 144-147.
- [8] Liu Y D, Xiong S S, Wu Z J, Zhou Y H, Liu D L. *Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.* (刘燕德, 熊松盛, 吴至境, 周衍华, 刘德力. 农业工程学报), **2013**, 29(18): 156-162.
- [9] Bei M R, Luo X H, Yang H Z, Cha Z Z, Lin Q H. *Chin. J. Tropic. Crops* (贝美容, 罗雪华, 杨红竹, 茶正早, 林清火. 热带作物学报), **2018**, 39(11): 2290-2295.
- [10] Zhang L T, Li J X, Wen Y H, Sun C J, Zheng L, Jiang F H, Chen F R. *J. Instrum. Anal.* (张乐添, 李景喜, 温永红, 孙承君, 郑立, 蒋凤华, 陈发荣. 分析测试学报), **2018**, 37(11): 1287-1290.
- [11] Wang X M, Du T T, Wang J, Du X Z, Lu X Q. *J. Instrum. Anal.* (王雪梅, 杜彤彤, 王娟, 杜新贞, 卢小泉. 分析测试学报), **2017**, 36(12): 1523-1525.
- [12] Zhu R Y, Ji L L, Zhang X P, Qiu G Y, Ma X. *China Pharm.* (朱仁愿, 姬良亮, 张晓萍, 邱国玉, 马潇. 中国药房), **2019**, 30(10): 1380-1385.

(责任编辑: 盛文彦)