

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定耕地土壤中全磷

戴涛 杨绍永\* 焦元海 罗玲

云南省核工业二〇九地质大队, 中国·云南 昆明 650101

**摘要:** 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES 法) 测定土壤全磷具有高灵敏度、操作简便等优点, 但针对更广的土壤类型, 目前尚未出台相应的行业标准。论文参照 LY/T 1232—2015 内两种前处理方法, 选取耕地土壤标准物质为样本, 将传统酸溶法优化为硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸联合消解体系, 以氢氧化钠碱熔的碱溶法为对照, 系统对比研究两种前处理方法。建立的硝酸—盐酸—氢氟酸—高氯酸消解-ICP-AES 测定的土壤全磷检测方法, 方法检出限 0.002mg/kg, 测定下限 0.008mg/kg, 测定结果相对误差为 -0.16%~1.84%, 相对标准偏差为 0.8%~2.1%, 能实现土壤中全磷的完全分解。该方法精密度和正确度满足检测规范要求, 拓展了 ICP-AES 法在土壤全磷测定中的应用范围, 其操作简便、结果精准的特性, 能够显著加快批量土壤样品全磷的分析速度, 提升检测质量, 在指导土壤施肥方面具有重要的实际应用价值。

**关键词:** 电感耦合等离子体发射光谱法; 耕地土壤; 全磷

## Determination of Total Phosphorus in Farmland Soil by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Tao Dai Shaoyong Yang\* Yuanhai Jiao Ling Luo

Yunnan Nuclear Industry 209 Geological Brigade, Kunming, Yunnan, 650101, China

**Abstract:** The determination of total phosphorus in soil using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) offers advantages such as high sensitivity and simple operation. However, for a broader range of soil types, corresponding industry standards have not yet been established. In this study, referring to the two sample pretreatment methods outlined in LY/T 1232-2015, cultivated soil standard reference materials were selected as samples. The traditional acid digestion method was optimized into a combined digestion system using nitric acid-hydrochloric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid. The alkaline digestion method involving sodium hydroxide fusion was used as a control for a systematic comparative study of the two pretreatment approaches. A method for the determination of total phosphorus in soil was established, employing the nitric acid-hydrochloric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid digestion system followed by ICP-AES measurement. The method detection limit is 0.002 mg/kg, with a lower limit of quantification of 0.008 mg/kg. The relative errors of the measurement results range from -0.16% to 1.84%, and the relative standard deviations are between 0.8% and 2.1%. This method enables the complete decomposition of total phosphorus in soil. The precision and accuracy of the method meet the requirements of testing specifications, thereby expanding the application scope of the ICP-AES method in the determination of total phosphorus in soil. Given its simplicity of operation and precise results, this method can significantly expedite the analysis of total phosphorus in bulk soil samples, enhance the quality of testing, and holds substantial practical value in guiding soil fertilization practices.

**Keywords:** ICP-AES; cultivated soil; total phosphorus

### 0 前言

磷作为生态环境中不可或缺的关键要素, 在土壤农化分析领域占据着重要地位, 是该分析体系的主要项目之一。其迁移与富集过程以土壤作为介质展开, 这一过程蕴含着丰富的信息, 能够为深入探究磷的面源污染问题提供重要的研究基础。通常情况下, 土壤全磷含量的高低并不能直接反映土壤供应磷能力的大小, 它更多地被视为一个潜在的肥力指标。然而, 当土壤全磷含量低于 0.03% 这一临界值时, 土壤往往会出现缺磷现象, 进而影响作物的正常生长与发育。

目前, 测定土壤全磷的常规方法为 HJ632—2011《碱熔-钼锑钨分光光度法》、LY/T 1232—2015《森林土壤磷的测定》、土壤全磷的测定 氧化钠熔融-钼锑抗比色法《土壤分析技术规范》(第二版) 等行业标准。传统分光光度法操作程序繁琐, 线性范围窄, 在批量检测土壤样品时, 检测时限紧张, 难以满足高效检测需求并且, 该方法难以实现模块化和流水线化操作, 检测效率受限。电感耦合等离子体发射光谱法(下称“ICP-AES 法”)体现了较强的竞争优势和发展潜力, 运用该方法测定土壤全磷, 具备高灵敏度、操作简便、选择

性佳、干扰少以及分析速度快等优点。凭借这些优势,该方法能够快速且精准地得出检测结果,为生态环境保护和土壤资源的合理利用提供更高效、准确的数据支撑。但 ICP-AES 法行业标准 LY/T 1232—2015 适用范围为森林土壤,土壤类型范围更广的 ICP-AES 法测定全磷尚未出台行业标准或国家标准,论文参照 LY/T 1232—2015 内两种前处理方法,选取耕地土壤标准物质作为实验样本,将传统酸溶法优化为硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸联合消解体系。同时,采用氢氧化钠碱溶的碱溶法作为对照,对两种前处理方法进行系统对比研究。旨在通过此对比实验,拓展 ICP-AES 法在土壤全磷测定中的应用范围,并进一步优化前处理流程,提高检测结果的准确性和可靠性,为土壤全磷分析提供更为科学、高效的方法支持<sup>[1-3]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪: Thermo iCAP7400 型,波长范围 160~800nm,美国赛默飞世尔科技有限公司;箱式电阻炉: SX<sub>2</sub>-4-10,天津市中环实验电炉有限公司;电子天平: BSA124S-CW,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;数显高效电热板: DRJ-1-108P,湖北省地质实验测试中心。

实验用水: 超纯水,电阻率为 18.20MΩ·cm。

磷标准溶液:  $\rho(P) = 1.00\text{mg/mL}$ : 准确称取 4.3936g 已经于 150℃干燥 2h 的优级纯磷酸二氢钾,加入超纯水溶解后移入 1000mL 容量瓶中,加入 10mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

盐酸(AR)、硝酸(AR)、氢氧化钠(AR): 四川西陇化工有限公司;高氯酸(AR): 天津政成化学制品有限公司;氢氟酸(AR)、无水乙醇(AR): 天津市风船化学试剂科技有限公司。

农业土壤成分分析标准物质: 编号分别为 GBW(E)070041、GBW(E)070042、GBW(E)070043、GBW(E)070044、GBW(E)070045、GBW(E)070046,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

### 1.2 仪器工作条件

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

工作条件	参数	工作条件	参数
高频功率	1.15kW	蠕动泵转速	100r/min
等离子体流量	15L/min	垂直观测高度	12nm
辅助气流量	0.5L/min	积分时间	长波 > 238nm(10s) 短波 < 238nm(7s)
雾化器气体流量	0.50L/min		
雾化器压力	0.22MPa		

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 硝酸—盐酸—氢氟酸—高氯酸四酸消解(四酸消解法)

称取 0.1~0.2g(精确至 0.0001g)样品(粒径小于 0.075mm,

经 105℃干燥 2h 后装入磨口小玻璃瓶备用)于聚四氟乙烯坩埚中,滴几滴水润湿,加入 6mLHCl 和 2mLHNO<sub>3</sub>,置于控温电热板上 100℃~110℃加热 1h,之后加入 2mL HF, 2mL HClO<sub>4</sub>, 100℃~110℃加热 2h,升温至 140℃,加热消解 2h,升温至 210℃,待高氯酸烟冒尽,取下,稍冷,加入 5mL HCl 溶解盐类,冷却至室温,再用去离子水定容至 50mL 的容量瓶中,摇匀,待上机测量<sup>[4-5]</sup>。

#### 1.3.2 氢氧化钠熔融(碱熔法)

称取 0.2500g 样品(粒径小于 0.075mm,经 105℃干燥 2h 后装入磨口小玻璃瓶备用)于镍坩埚中,滴几滴水乙醇润湿样品,加入 3gNaOH 平铺于样品表面,将样品覆盖,盖上坩埚盖,放入马弗炉内低温升至 400℃时保持 15min,然后继续升温至 650℃保持 15min(此时样品应呈桃红色液体),取出冷却,将镍坩埚底部擦净,置于 150mL 烧杯中,加入 30mL 沸水,待熔块溶解后全部转移至 100mL 容量瓶,用纯水分次冲洗烧杯,溶液一并转入容量瓶,定容,摇匀。放置过夜待澄清后分取 5mL 溶液至 50mL 容量瓶中,加入盐酸酸化至溶液清亮不浑浊(一般为 3~5mL 盐酸),过量 2mL,用纯水稀释至刻度,摇匀,待上机测量<sup>[4]</sup>。

#### 1.3.3 定量测量

将 1000mg/L 的磷标准储备液稀释为 20μg/mL 的磷标准使用液,分别吸取一定体积的磷标准使用液于 50mL 容量瓶中,用纯水定容,配制标准曲线为 0.00μg/mL、0.20μg/mL、0.50μg/mL、2.00μg/mL、5.00μg/mL、10.0μg/mL 的标准曲线系列,对两种方法处理的农业土壤成分分析标准物质进行定量测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析谱线及干扰消除

所使用的分析仪器为全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪,P 元素短波至长波段有几条分析谱线,但有些分析谱线波长与相邻元素波长相近,会受到谱线、谱带系、连续背景干扰等,一般选择共存元素谱线干扰较少、信背比高、灵敏度高的谱线作为测量元素的分析谱线。消解后的土壤溶液中,主要基体为 Ca、Mg、K、Na、Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 等元素,为了考察这些元素是否对测定 P 有影响,做了相应的干扰实验。干扰实验表明,基体元素对处于紫外区的 178.2nm 谱线基本无影响,对 213.6nm 有部分干扰。故当驱气时间长的情况下选择 178.2nm 谱线,该谱线灵敏度高,且处于紫外区,几乎不受其他元素干扰;当急需结果,驱气时间较短时选用 213.6nm,但需要考虑 Cu 在 213.6nm 附近对 P 的干扰,需把左背景扣除。通过 178.2nm、213.6nm 两条分析谱线对比,当采取合理的处理方式时,两条波长的选择对测定结果无显著影响。本实验选择增长驱气时间,选取 178.2nm 进行测定及结果统计<sup>[5-6]</sup>。

## 2.2 测定曲线

将标准溶液上机测定，测定以磷元素的质量浓度为横坐标，磷元素信号值为纵坐标，绘制标准曲线，本次实验曲线相关系数  $r=0.9997$ ，线性方程  $y=36.7x+1.222$ 。

## 2.3 方法检出限

按照 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》，分别用两种前处理方法进行 7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按  $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ ，计算方法检出限，四酸消解法的方法检出限为 0.002mg/kg，测定下限 0.008mg/kg；碱熔法的方法检出限为 0.10mg/kg，测定下限 0.40mg/kg 均远低于碱熔-钼锑抗分光光度法的检出限 10.0mg/kg。由于碱熔样品溶液中盐分较高，测定过程需要用稀硝酸进行进样清洗，否则雾化器容易堵塞，发光强度下降，在实际应用方面，酸溶法较碱熔法更适合于批量测定<sup>[7]</sup>。

## 2.4 测定结果正确度及精密度

采用两种实验方法（四酸消解法与碱熔法）对 GBW(E) 070041~GBW(E)070046 农业土壤成分分析标准物质分别进行全程序六次测定，正确度及精密度测定结果见表 2 及表 3，由表中内容可知，采用四酸消解法六种国家标准物质测定结果的相对标准偏差为 0.8%~2.1%，相对误差为 -0.16%~1.84%，采用碱熔法六种国家标准物质测定结果的相对标准偏差为 1.3%~3.2%，相对误差为 -0.12%~2.41%，两种方法的测定结果均满足相关规范中精密度和正确度的要求，说明该两种方法准确、可靠。

通过对两种前处理方法所得结果进行对比分析发现，四酸消解法在正确度和精密度方面均展现出显著优势，其表现优于碱熔法。进一步研究表明，采用四酸消解体系即可实现土壤中全磷的完全分解，这为土壤全磷的准确测定提供了更为可靠的方法选择<sup>[8-9]</sup>。

表 2 硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸消解（四酸消解法）正确度及精密度

标准物质编号	标准值 (mg/kg)	测定值	平均值	RE (%)	RSD (%)
GBW(E)070041	524	533 529 539 541 522 536	533	1.84	1.3
GBW(E)070042	707	711 722 719 731 692 696	712	0.69	2.1
GBW(E)070043	860	854 857 869 871 850 849	858	-0.16	1.1
GBW(E)070044	428	417 422 415 426 428 430	423	-1.09	1.4
GBW(E)070045	532	529 519 536 527 529 521	527	-1.05	1.2
GBW(E)070046	541	539 531 534 540 535 530	535	-1.16	0.8

表 3 氢氧化钠熔融（碱熔法）正确度及精密度

标准物质编号	标准值 (mg/kg)	测定值	平均值	RE (%)	RSD (%)
GBW(E)070041	524	507 531 509 534 540 545	528	0.76	3.0
GBW(E)070042	707	720 714 706 694 735 739	718	1.56	2.4
GBW(E)070043	860	871 857 841 866 867 870	862	0.27	1.3
GBW(E)070044	428	420 418 421 434 436 441	438	2.41	2.2
GBW(E)070045	532	536 519 551 524 510 548	517	-2.89	3.2
GBW(E)070046	541	551 556 534 534 521 547	541	-0.12	2.4

## 3 结语

建立硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸联合消解-电感耦合等离子体发射光谱测定土壤全磷的方法，采用氢氧化钠碱熔的碱溶法作为对照，对两种前处理方法进行系统对比研究。实验表明，该方法精密度和正确度均能满足检测及评价规范要求，拓展了电感耦合等离子体发射光谱法在土壤全磷测定中的应用范围，且该方法操作简便、结果准确，加快了大批量的土壤样品全磷的分析速度，提高检测质量，对于科学指导农田土壤施肥具有重要的实际应用价值，可为农业生产中的养分管理提供可靠的数据支持。

### 参考文献：

[1] 国家林业局. 森林土壤磷的测定, LY/T 1232—2015[S]. 中国标准出版社, 2015.  
 [2] 环境保护部. 土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法, HJ 632—2011[S]. 中国标准出版社, 2011.  
 [3] 《土壤分析技术规范》(第二版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.

[4] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994.  
 [5] 齐铁铭, 金丽. 电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)法测定城市污泥中的磷、钾、铬、铜、铅、锌、镍[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(4): 68-72.  
 [6] 杨洋, 赵晶, 林武, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中微量重金属[J]. 四川环境, 2017(5): 119-122.  
 [7] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国科学出版社, 2020.  
 [8] 向晓黎, 马小宁, 魏向利, 等. 土壤全磷测定方法要点分析[J]. 农业灾害研究, 2015(5).  
 [9] 陶海霞. 2种消解土壤中全磷的前处理方法比较[J]. 现代农业科技, 2020(23): 169-170+176.

作者简介：戴涛（1986-），女，高级工程师，从事分析测试及质量管理研究。

通信作者：杨绍永（1988-），男，工程师，从事分析测试及质量管理研究。