

使用 Agilent 4200 MP-AES 测定土壤中存在的营养元素

应用简报

农业

作者

Dharmendra Vummiti

安捷伦科技公司，印度



前言

土壤样品中多元素的检测为了解土壤产量潜力提供了有用信息。必需元素可分为两类：常量营养元素（对植物的结构起重要作用，需求量较大）和微量营养元素（往往与植物的调控作用相关，需求量较小）。

钾 (K) 等主要常量营养元素在土壤中通常含量不足，需要以施肥的方式进行补充。而钙 (Ca) 和镁 (Mg) 等次要的常量营养元素缺乏则不太常见。微量营养元素包括铁 (Fe)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、铜 (Cu) 和硼 (B)。任何必需元素一旦过量都可能导致毒性作用。

土壤样品进行准确而及时的分析至关重要。如果某种营养元素出现失衡或元素浓度过高造成环境污染的风险，这一措施的实行可提高土壤肥力。根据目标营养元素的种类不同，需要采用的提取方法和分析流

程也不同。通常情况下，利用火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 或电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 对土壤样品中的营养元素进行测定。然而，随着实验室预算的压力越来越大，简化工作流程的期望越来越迫切，更简便易用且更安全的微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 引起土壤检测机构的关注，特别是那些希望由 FAAS 过渡到另一种技术的机构。

Agilent 4200 MP-AES 适用于对高溶解态固体含量的样品（如土壤）进行多元素分析，与 FAAS 相比，它具有更优异的性能、更低的检测限（特别是对于本应用中的硼）和更宽的工作分析范围。MP-AES 使用的氮气可由空气轻松制得，这对于气源供应困难或面临提高安全性/降低成本压力的机构而言，具有极大的吸引力。无需使用实验室中昂贵而危险的气体（如乙炔）还让该仪器能够无人值守运行，甚至适用于偏远地区。仪器的简便性和用户友好的 Agilent MP Expert 软件便于仪器设置、方法开发和数据解析，最大程度减少了培训需求。

本应用简报介绍了使用 Agilent 4200 MP-AES 评估可交换阳离子和有效微量营养元素（包括硼）的三种样品前处理流程。

实验部分

仪器

Agilent 4200 MP-AES 用于测定所有元素，氮气等离子体气体由 Agilent 4107 氮气发生器提供。氮气发生器不需要采购分析级气体，节省了费用。样品引入系统由双通道旋流雾化室和 OneNeb 雾化器组成。Agilent SPS 3 自动进样器将样品引入仪器，支持系统无人值守运行。仪器在快速梯度模式下运行，并配置帕尔贴冷却 CCD 检测器。MP Expert 软件可同时轻松、准确地校准背景及光谱干扰。方法参数列于表 1 中。

表 1. Agilent 4200 MP-AES 方法参数

参数	值
重复次数	3
泵速	15 rpm
样品提升延迟	35 s
冲洗时间	30 s
稳定时间	15 s
提升和冲洗期间快泵	开 (80 rpm)
样品泵管	橙色/绿色
废液泵管	蓝色/蓝色

样品

土壤样品和标准溶液由印度国际半干旱热带作物研究所 (ICRISAT) 提供。

样品前处理方法

根据目标元素组不同，需要的样品前处理方法也不同。在土壤中微量营养元素 (Fe、Cu、Zn 和 Mn) 的分析中采用 DTPA 提取。可交换阳离子（常量营养元素 Na、K、Ca 和 Mg）的测定需要采用 1 M 乙酸铵进行提取。在 B 的测定过程中，通常使用氯化钙 (CaCl₂) 进行提取。

方法 1: 用于 Cu、Fe、Mn 和 Zn 的 DTPA 提取

提取液的配制：提取液中含 0.005 M 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)、0.01 M CaCl₂·2H₂O 和 0.1 M 三乙醇胺 (TEA)。首先向 500 mL 烧瓶中加入 400 mL 蒸馏水，然后加入 1.967 g DTPA 和 13.3 mL TEA。

在另一个 1 L 烧瓶中，将 1.47 g CaCl₂·2H₂O 溶于 500 mL 蒸馏水中，然后将该溶液与 DTPA/TEA 溶液混合。用 1 M HCl 将溶液 pH 调节至 7.3，然后加入蒸馏水定容到 1 L。

提取流程：称取 10 g 土壤样品，倒入聚乙烯摇瓶中，然后加入 20 mL DTPA 试剂。振摇 120 分钟后，用 Whatman 42 号滤纸对样品进行过滤。

工作标样：在 DTPA 试剂中配制 1、2、3、4 和 5 ppm 的 Cu 与 Zn 标样以及 5、10、15、20 和 25 ppm 的 Fe 与 Mn 标样。

方法 2: 用于阳离子交换元素 Na、K、Ca 和 Mg 的 1 M 乙酸铵提取

提取液的配制: 将 77.09 g 乙酸铵溶于 1 L 蒸馏水中, 制得 1 M 乙酸铵溶液。用 HCl 将溶液 pH 调节至 7.0。

提取流程: 在聚乙烯摇瓶中加入 5.00 g 样品, 然后加入 25 mL 1 M 乙酸铵溶液。振摇 30 分钟后, 用 Whatman 1 号滤纸对样品进行过滤。

工作标样: 在 1 M 乙酸铵溶液中配制 1、2、5、10、20、40、60、80 和 100 ppm 的 Na、K、Ca 与 Mg 标样。

方法 3: 用于 B 的 CaCl₂ 热水提取

提取液: 将 1.47 g 0.01 M CaCl₂ 溶于约 900 mL 蒸馏水中。用蒸馏水将溶液体积调节至 1000 mL。

提取流程: 称取 25 g 风干的 2 mm 过筛土壤样品, 倒入 250 mL 无硼消解管中。向消解管中加入 50 mL 0.01 M CaCl₂ 溶液。将消解器加热至 120 °C, 然后将消解管转移至消解器中, 放置 15 分钟。最后, 从消解器中取出消解管, 冷却至室温, 并用 Whatman 42 号滤纸过滤。

工作标样: 在 0.01 M CaCl₂ 溶液中配制 0.25、0.5、0.75 和 1 ppm B 标样。

波长选择与校准范围

标准溶液的波长选择和校准范围的详细信息列于表 2 中。连续波长覆盖能够在一定浓度范围内选择具有适当灵敏度的谱线, 并且避免光谱干扰。由于 4200 MP-AES 的工作范围远超出 FAAS (在某些情况下超出 20 倍), 样品仅需一次稀释即可测定全部元素。这一宽线性动态范围意味着无需过多稀释样品, 因而提高了分析效率并避免了样品污染的风险。

所用全部波长的校准拟合为线性。

表 2. 波长与工作校准浓度范围

元素与波长 (nm)	校准范围 (ppm)
Cu 324.754	1-5
Fe 259.940	5-25
Mn 257.610	5-25
Zn 213.857	1-5
Na 568.820	2-100
K 766.491	1-100
Ca 616.217	20-100
Mg 518.360	1-100
B 249.772	0.25-1.0

结果与讨论

校准

氯化铵溶液中常量营养元素 Na、K、Mg 和 Ca 的校准曲线、DTPA 溶液中微量营养元素 Cu、Mn、Fe 和 Zn 的校准曲线以及 CaCl₂ 溶液中 B 的校准曲线在校准浓度范围内均表现出良好的线性。与 FAAS 相比, MP-AES 具有更宽的线性动态范围, 图 1 所示的 K 校准曲线充分印证了这一观点。对于 MP-AES, 高达 100 ppm 的校准浓度表现出良好的线性, 远远超出 K 在 FAAS 上的工作浓度范围。样品无需多次稀释, 并且 K 或 Na 在发射模式而非吸收模式下测量, 这大大简化了工作流程。

图 2 显示了 B 的校准曲线, 其校准浓度高达 1 ppm。MP-AES 对 B 的测定能力意味着所有元素可在同一仪器上完成测定, 并且省去了测定全组元素所需的其他流程。

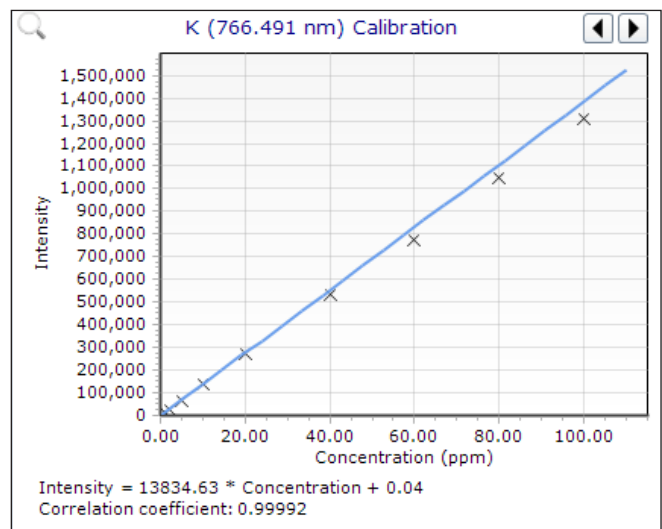


图 1. 4200 MP-AES 获得的 K 校准曲线。其工作范围远远超出 FAAS

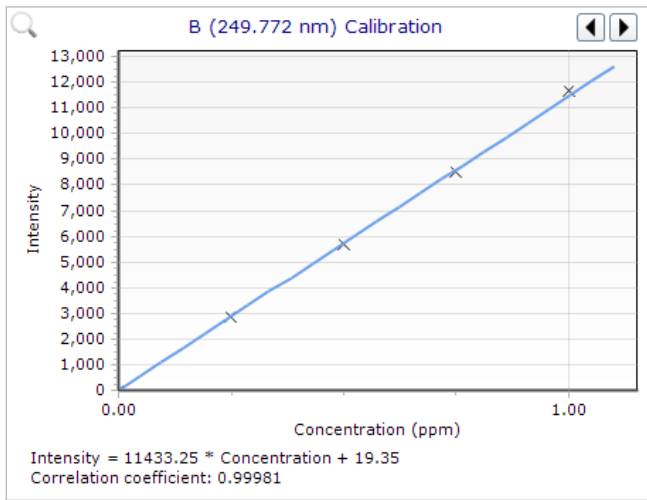


图 2. MP-AES 获得的 B 校准曲线

样品分析

将 MP-AES 获得的结果与 FAAS 或 ICP-OES 获得的值进行比较。表 3、表 4 和表 5 说明，4200 MP-AES 的结果与其他光谱技术获得的结果具有良好的一致性。所有浓度结果显示的都是初始样品。

表 3. DTPA 提取土壤中 Cu、Fe、Mn 和 Zn 所得的 MP-AES 结果与 FAAS 结果比较

波长 (nm)	Cu		Fe		Mn		Zn	
	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS
技术	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS
	实测浓度 (µg/g)							
SSTD-Trail 1	1.44	1.42	7.76	8.44	24.26	26.22	0.64	0.62
SSTD-Trail 2	1.46	1.45	7.96	8.24	24.40	25.96	0.64	0.64
SSTD-Trail 3	1.44	1.42	8.08	8.64	23.70	26.50	0.62	0.58
平均值 (µg/g)	1.45	1.43	7.93	8.44	24.12	26.23	0.63	0.61
标准偏差	0.01	0.02	0.16	0.20	0.37	0.27	0.01	0.03

表 4. 1 M 乙酸铵提取土壤中 Na、K、Ca 和 Mg 所得的 MP-AES 结果与 FAAS 结果比较

波长 (nm)	Na		K		Ca		Mg	
	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS
技术	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS	MP-AES	FAAS
	最终浓度 (µg/g)							
SSTD-Trail 1	53.1	52.4	206.9	202.0	9701.7	9426.1	845.4	941.8
SSTD-Trail 2	53.1	52.1	218.9	215.2	9988.4	9835.2	848.1	934.7
SSTD-Trail 3	52.6	56.5	214.5	220.3	9941.4	9427.6	845.1	928.1
平均值 (µg/g)	52.9	53.7	213.5	212.5	9877.2	9563.0	846.2	934.9
标准偏差	0.32	2.46	6.04	9.44	153.78	235.76	1.65	6.85

表 5. CaCl₂ 提取土壤中硼所得的 MP-AES 结果与 ICP-OES 结果比较

波长 (nm)	B	
	249.772	249.772
技术	MP-AES	ICP-OES
	最终浓度 (µg/g)	
SSTD-Trail 1	1.2	1.3
SSTD-Trail 2	1.3	1.2
SSTD-Trail 3	1.2	1.3
平均值 (µg/g)	1.3	1.3
标准偏差	0.04	0.05

乙酸铵中常量营养元素 Na、K、Mg 和 Ca 的结果证明，MP-AES 能够在一次测量中测定宽浓度范围的元素，比如可同时测定约 10000 ppm Ca 和约 50 ppm Na，而同样的分析在 FAAS 上需要多次稀释，并且在吸收和发射模式下进行测量。

结论

Agilent 4200 MP-AES 成功用于分析由三种提取方法制得的土壤样品中的可交换阳离子和可用微量营养元素。

在本研究中，FAAS 难以分析的元素（如 B）也得到了成功测量。所有元素的结果与 FAAS 和 ICP-OES 获得的值表现出良好的一致性。

与 FAAS 相比，测定全组元素的工作流程也得到了简化，样品前处理更简单，无需更换灯或在吸收和发射测量之间进行切换，在一次样品分析中即可测定所有元素。

微波等离子体源所用的氮气采用氮气发生器从空气中制得。Agilent 4107 氮气发生器是一个高效的装置，与依赖持续供应分析纯气体的 FAAS 或 ICP-OES 相比，大大降低了运行成本。

无需使用 FAAS 中的危险气体，提高了实验室安全性，并通过无人值守运行提高了分析效率。

与 FAAS 相比，Agilent 4200 MP-AES 的灵敏度、线性动态范围和检测限均得到了改善，是理想的 FAAS 替代技术。

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015

2015年5月10日，中国出版

出版号：5991-5675CHCN