

土壤有效硫批量检测方法改进

王新华, 张天臣

(山东省地勘局第二水文地质工程地质大队, 山东 德州 253072)

摘要:土壤有效硫检测的常规方法是利用硫酸钡比浊法, 鉴于规范推荐的测试步骤在批量土壤样品测试时效率较低, 因此对常规方法进行了改进。加入 2.0g 氯化钡晶粒改为加入浓度为 200g/L 氯化钡溶液 10mL; 加稳固剂阿拉伯胶水溶液 4mL 改为加入浓度为 6% 甘油-乙醇(1+2)溶液 5mL。通过对比实验, 改进后检测方法比常规方法操作简便快捷, 省时、省力、数据准确可靠, 标准曲线线性相关系数达到 0.9982。对土壤有效态成分分析标准物质土样 GBW07459(ASA-8)、GBW07460(ASA-9) GBW07461(ASA-10) 进行多次平行测试, 测试结果全部在标准值范围内, 且平行相对相差 $\leq 10\%$, 证明改进后的检测方法可用于土壤有效硫的检测。

关键词:有效硫; 比浊法; 氯化钡溶液; 甘油-乙醇

中图分类号: S151.9⁺5

文献标识码: B

doi: 10.12128/j.issn.1672-6979.2019.06.011

引文格式:王新华, 张天臣. 土壤有效硫批量检测方法改进[J]. 山东国土资源, 2019, 35(6): 74-77. WANG Xinhua, ZHANG Tianchen. Improvement of Batch Detection Method for Soil Available Sulfur[J]. Shandong Land and Resources, 2019, 35(6): 74-77.

0 引言

硫是仅次于氮、磷、钾元素之后, 位居第四位的中量元素^[1-4]。硫作为作物生长必须的中量营养元素, 是土地质量地球化学评估中土壤肥力指标之一^[5]。其中有效硫是全国测土配方施肥项目必测元素之一, 测定结果的准确性直接决定了土壤配方施肥的有效性。土壤有效硫测试时, 根据土壤酸碱性不同, 酸性土壤通常用磷酸盐——乙酸为浸提剂, 石灰性土壤用氯化钙作为浸提剂, 浸出的硫包括易溶硫、吸附性硫以及部分有机硫; 浸出液用过氧化氢消除有机物, 加入 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与浸出液中的 SO_4^{2-} 反应形成硫酸钡沉淀, 采用分光光度计比浊测定有效硫含量^[6-8]。

前人对土壤有效硫的测试方法进行了大量的改进研究, 武晓丽等^[9] 研究认为 ICP-AES 间接测定法可同时测定多种元素, 但设备价格昂贵。张玉珠等^[10] 采用多项式回归方程代替直线回归方程绘制

标准曲线, 解决有效硫浓度低时标准曲线不呈直线的问题; 郑国宏等^[11] 将常规方法中加入 1.0g 氯化钡晶粒改为加入 10% 浓度氯化钡液体 1mL, 以活性碳替代过氧化氢去除有机质, 在保证测试精度的基础上提高了测试效率。蔡顺香等^[12] 研究认为采用活性碳代替 H_2O_2 去除有机质, 测试方法快速简便、精确度高。魏珂萍等^[13] 对比分析了 KCl 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 作为有效硫浸提剂的检测精度, 认为 KCl 是鲁东南兰山区土壤有效硫最理想的浸提剂。巩细民^[14] 研究认为用 0.5% 聚乙烯醇(PVA) 作悬浮剂比用 0.25% 阿拉伯胶的标准曲线相关系数要好。

该文在促进硫酸根与钡离子充分反应前提下, 改变硫酸钡的加入形态提高钡离子的均匀性; 用甘油-乙醇取代阿拉伯胶作为稳定剂, 消除阿拉伯胶对混浊度的干扰, 解决有效硫浓度低时标准曲线不呈直线的问题。该方法简单快速, 试验成本小, 适合农业地质调查项目中大批量土壤样品有效硫的测定。

收稿日期: 2018-05-08; 修订日期: 2018-11-16; 编辑: 陶卫卫

基金项目: 山东省国土资源厅, 山东省平原县生态农业地质调查评价项目(鲁国土资字[2013]853号)、山东省沂水、沂源、临朐、莒县克山病高发区地下水安全勘查与示范工程(鲁国土资字[2015]317号)

作者简介: 王新华(1977—), 女, 山东德州人, 主要从事地质实验测试工作; E-mail: 1196218636@QQ.com

1 实验条件和方法

1.1 实验装置

TU-1810 型紫外分光光度计,电磁搅拌器、震荡机、电热板,感量为 0.0001 g 的分析天平、10 mL 移液管、150 mL 塑料瓶、50 mL 比色管、150 mL 小烧杯、待测样品等。

1.2 主要试剂

氯化钡晶粒(通过 0.5 mm 孔径筛),磷酸二氢钙,阿拉伯胶溶液(2.5 g/L),过氧化氢(30%),氯化钙溶液(1.5 g/L),盐酸溶液(1+4),6%甘油-乙醇(1+2)溶液、硫标准储备液(20 mg/L)。

1.3 实验方法

1.3.1 规范推荐法

有效硫的测试方法为比浊法,即采用硫(S)标准溶液绘制出标准曲线,并求出一元直线回归方程式,将待测样在分光光度计测得的吸光度代入该一元直线回归方程式,求取待测样的有效硫浓度。

(1)标准曲线绘制:准确吸取含硫(S)20.00 mg/L 标准溶液 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 分别放入 50 mL 比色管中,加入(1+4)盐酸溶液 2 mL 和阿拉伯胶水溶液 4 mL,用水定容,摇匀。将溶液转入 150 mL 烧杯中,加氯化钡晶粒 2.0 g,均匀搅拌 1 min,5~10 min 内在分光光度计上波长 440 nm 处,用 3 cm 光径比色皿比浊,用标准系列的零浓度调节仪器零点,与试样溶液同条件比浊测定,读取吸光度,绘制标准曲线。

(2)试液制备及测定:称取通过 2.0 mm 孔径筛的风干试样 10.0 g 于 150 mL 的塑料瓶中,加入 50.00 mL 浸提剂,在室温 20°~25°下震荡 1 h,用定性滤纸过滤。

吸取滤液 25 mL 于 100 mL 三角瓶中,在电热板加热,加入 3~5 滴过氧化氢除去有机物,待有机物分解完全后,继续煮沸,除尽过剩的过氧化氢,加入(1+4)盐酸 2 mL,得到清亮的溶液,将溶液无损转入 50 mL 容量瓶中,加阿拉伯胶水溶液 4 mL,用水定容后转入 150 mL 烧杯中,加入氯化钡晶粒 2.0 g,用 电磁搅拌器搅拌 1 min,5~10 min 内在分光光度计上于波长 440 nm 处,用 3 cm 光径比色皿,与标准溶液同条件比浊,读取吸光度。

1.3.2 优化法

通过对规范推荐方法中关键步骤的分析,加氯化钡晶粒 2.0 g 与待测液中 SO_4^{2-} 反应形成 BaSO_4 悬浊液,要经过 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的溶解反应, Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 的结晶反应 2 个过程。使用 BaCl_2 溶液可以使 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 更充分接触和反应,更有利于 BaSO_4 悬浊液的形成和稳定。因此,将氯化钡晶粒转换为同等质量的 200 g/L 的氯化钡溶液 10 mL,采用 10 mL 的移液管比采用天平称取 2.0 g 氯化钡晶粒更加方便,有利于提高土壤有效硫批量检测的效率。

采用阿拉伯胶作为稳定剂在绘制校准曲线时在浓度低的一端不成直线,将加稳定剂阿拉伯胶水溶液 4 mL 改为加入浓度为 6%甘油-乙醇(1+2)溶液 5 mL^[15-16],绘制的硫标准曲线,整条标准曲线呈直线(图 1),相关系数 $R^2 = 0.9982$,可满足批量土壤有效硫检测时有效硫含量变化区间大的要求。

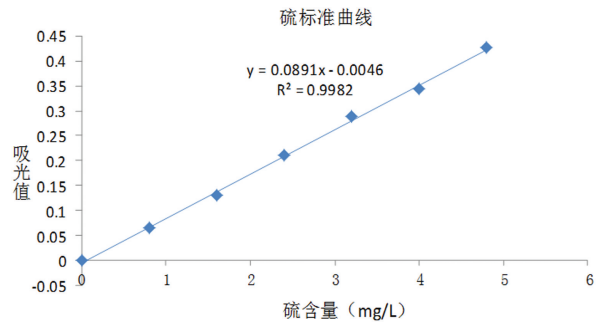


图 1 6%甘油-乙醇(1+2)作为稳定剂的标准曲线

2 结果与讨论

2.1 优化后方法验证试验

2.1.1 优化法方法检出限

该次试验依据 HJ168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》规定做方法检出限,采用空白加标的方式作出方法的方法的检出限,将有证标准物质加到空白中配置一个标准低浓度样,该浓度值是估计方法的检出限值的 2~5 倍,由于 DD2005-03 生态地球化学评价样品分析技术要求 4.3.2.1 表 3 中有方法检出限要求:“有效硫分析方法检出限为 0.1 mg/kg”,故该次试验估计方法的方法的检出限值为 0.1 mg/kg,按照该值配置样品然后按照优化后方法全过程进行处理和测定。试验结果如下(表 1):

通过实验,该检测中心按照优化后方法测出的

方法检出限为 0.08 mg/kg。符合 DD2005 - 03 的技术要求。

表 1 优化法方法检出限 mg/kg

空白 加标值	平行分析检测值							平均值	方法检 出限
	1	2	3	4	5	6	7		
0.40	0.39	0.42	0.36	0.42	0.36	0.42	0.37	0.39	0.08

表 2 标准物质平行检测分析结果

标准物质	标准值 mg/kg	平行分析检测值(mg/kg)										准确度 △lgC	精密度 RSD%	相对误差 RE%
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
ASA - 8	38	39.2	40.1	38.4	40.3	38.4	39.2	39.3	39.6	38.4	40.7	0.01	2.09	3.58
ASA - 9	27	29.6	28.1	27.4	29.7	29.2	28.3	27.4	28.1	27.2	27.4	0.02	3.37	4.59
ASA - 10	31	31.3	29.4	30.2	29.3	30.2	28.4	31.7	30.2	31.3	30.4	0.01	2.58	-2.45

结果表明,方法的准确度和精密度依据 DD2005 - 03 生态地球化学评价样品分析技术 4.3.3 要求 $RSD \leq 20\%$, 满足要求。

2.1.3 优化法测试样品试验

采用优化法对山东地区相同的 10 件土壤样品的有效硫含量进行测定对比分析,每件样品平行测定 3 次取平均值,结果见表 3。

表 3 优化法测定土壤样品有效硫 mg/kg

样品编号	平行分析检测值			平均值	标准差
	1	2	3		
20171101	13.5	13.8	13.6	13.6	0.15
20171102	20.9	21.1	20.8	20.9	0.38
20171103	37.8	37.9	37.6	37.8	1.60
20171104	12.6	12.2	12.3	12.4	0.21
20171105	24.2	24.1	23.9	24.1	1.20
20171106	9.6	9.5	9.3	9.5	0.35
20171107	14.8	14.3	14.5	14.5	0.59
20171108	19.7	19.7	20.1	19.8	1.10
20171109	11.3	11.3	11.1	11.2	0.32
20171110	19.9	19.5	19.6	19.7	0.50

结果表明,规范推荐法与优化法分析数据的相对误差均 $< 10\%$, 且优化法的相对误差更精确,均可满足有效硫检测的要求。

通过 3 个国家一级标准物质分析测试数据可以看出,该次优化后的有效硫检测方法满足 DD2005 - 03 生态地球化学评价样品分析技术 4.4.1.7 的要求。

由此经过多人多次对同批次试验样品平行试验表明,加入氯化钡形态不同,实验结果均符合质量标准,优化方法比规范推荐方法操作简便、快速、稳定,明显节约了工作时间,提高了有效硫的工作效率,由原来平均每天检测 26 件样品,提高至 48 件样品,工

2.1.2 优化法方法准确度和精密度试验

方法准确度和精密度试验,在该试验条件下采用国家一级标准物质 ASA - 8, ASA - 9, ASA - 10 作为待测样品,每个检测样进行 10 次平行测定,结果见表 2。

作效率提高达到 80% 以上。

2.2 方法对比试验

2.2.1 规范推荐法测试样品试验

采用规范推荐法对山东地区 10 件土壤样品的有效硫含量进行测定对比分析,每件样品平行测定 3 次取平均值,结果见表 4。

表 4 规范推荐法测定土壤样品有效硫 mg/kg

样品编号	平行分析检测值			平均值	标准差
	1	2	3		
20171101	12.5	13.1	11.9	12.5	0.60
20171102	21.6	20.3	21.5	21.1	0.72
20171103	38.4	39.2	35.2	37.6	2.12
20171104	11.6	13.2	12.1	12.3	0.82
20171105	22.9	26.1	23.7	24.2	1.67
20171106	10.3	9.4	9.1	9.6	0.62
20171107	15.3	13.7	14.5	14.5	0.80
20171108	20.7	18.9	19.6	19.7	0.91
20171109	12.1	11.1	10.5	11.2	0.81
20171110	19.3	20.2	18.9	19.5	0.67

2.2.2 规范推荐法与优化法总消耗时间对比

对上述山东地区 10 件土壤样品采用传统规范推荐法与优化法 2 种方法分析测定的总消耗时间进行对比,结果见表 5。

表 5 两种方法测定总耗时对比

10 件土壤样品平行测定 3 次	总耗时(h)
规范推荐法	5
优化法	3

结果表明,同批次相同数量土壤样品有效硫的测定采用优化法总的消耗时间要比规范推荐法的更少,试验效率提高。

3 结论

(1)土壤有效硫检测时,将2.0g氯化钡晶粒转换为同等质量的200g/L的氯化钡溶液10mL,采用10mL的移液管比采用天平称取2.0g氯化钡晶粒更加方便,有利于提高土壤有效硫批量检测的效率。

(2)6%甘油-乙醇(1+2)作为稳定剂可解决阿拉伯胶作为稳定剂在绘制校准曲线时在浓度低的一端不成直线问题,整条标准曲线呈直线,相关系数 $R^2=0.9982$,可满足批量土壤有效硫检测时有效硫含量变化区间大的要求。

参考文献:

- [1] Morris R J. Sulphur in world agric [A]//TSI-FAI symposium[C]. New Delhi :Sulphur in Indian agric,1988. KS/I:1-14.
- [2] 陈克文,作物的硫素营养与土壤肥力[J].土壤通报,1982,13(5):43-49.
- [3] 刘婷琳,马名扬,胡耀国,等.弱碱性土有效硫测定影响因素的探讨[J].岩矿测试,2011(2):182-185.
- [4] 崔权仁,武文明,竞丽丽,等.土壤酸碱度及施硫量对烤烟全硫

含量及经济效益的影响[J].安徽农业科学,2016,44(26):121-123,129.

- [5] DD2008-06.土地质量地球化学评估技术要求[S].
- [6] LY/T1265-1999.森林土壤有效硫的测定[S].
- [7] 杜森,高祥照.土壤分析技术规范[M].北京:中国农业出版社,2006:166-167.
- [8] NY/T1121.14-2006中华人民共和国农业行业标准第14部分土壤有效硫的测定[S].
- [9] 武晓丽,阎铁城.近代硫酸根离子测定方法比较[J].内蒙古科技与经济,2004(9):87-88.
- [10] 张玉珠,陈丽芝,王艳辉,等.土壤有效硫测定时标准曲线绘制方法的研究[J].北方农业学报,2008(6):64-65.
- [11] 郑国宏,白英.土壤有效硫测定方法的探讨[J].中国土壤与肥料,2011(6):87-89.
- [12] 蔡顺香,颜明娟,杨杰.比浊法测定土壤有效硫的探讨[J].福建分析测试,2003,12(2):1746-1749.
- [13] 魏珂萍,战鹰,洪波,等.土壤有效硫测定方法的评价及应用[J].山东农业科学,2005(5):39-41.
- [14] 巩细民.土壤有效硫测试方法的研究[D].武汉:华中农业大学,2006:25-27.
- [15] 杨诗佳.生活饮用水中硫酸盐测定方法的改进探讨[J].科研,2016(1):194-194.
- [16] 边文耀.硫酸钡比浊法测定生活饮用水中硫酸盐的方法改进[J].疾病监测与控制,2012,6(4):241-241.

Improvement of Batch Detection Method for Soil Available Sulfur

WANG Xinhua, ZHANG Tianchen

(No.2 hydrogeology and Engineering Brigade of Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Shandong Dezhou 253072, China)

Abstract: Barium sulfate turbidimetry is a routine method for soil effective sulphur determination. Due to the inefficiency of recommended analysis method in massive soil samples detection, the conventional methods has been improved. Changing 2.0g of barium chloride grain to 10mL barium chloride solution with the concentration of 200g/L. Changing 4mL stabilizer arabia glue solution to 5mL glycerin-ethyl(1+2) solution with the concentration of 6%. According to comparing experiment results, the improved method is more simple and faster than the conventional method. It can provide an accurate and reliable result. The standard curve obtained is linear with a correlation coefficient of 0.9982. Several parallel tests have been carried out by using standardized soil samples of GBW07459 (ASA-8), GBW07460 (ASA-9) and GBW07461 (ASA-10). The test results are all within the range of standard values. The parallel relative difference is less than 10%. It has verified the liability of the improved method for soils effective sulfur determination.

Key words: Turbidimetry; effective sulfur; barium chloride solution; glycerin-ethyl solution