

ICP-AES法测定土壤流失过程中的迁移元素

程浦海 陈俊卿

(中国科学院西北水土保持研究所)

在土壤流失的过程中往往伴随着化学元素的迁移,由此引起元素的分散或富集。元素在土壤中的迁移是由于受了能量作用的结果,其中包括水蚀、风蚀和重力侵蚀。其迁移能力的大小取决于元素的化学性质:有的迁移能力强,如钾、钠、钙、镁、铝和铁;有的迁移能力弱,如钛、锑、铂。由于元素的迁移,土壤化学组成也随之改变,这种变化有时是很微小的。由于分析测试手段的限制,目前人们对因水土流失引起的元素迁移的研究仅限于三个主要的植物营养元素——氮、磷、钾。本文采用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中9种元素的含量。样品经酸溶解后,不需加任何试剂,即可由仪器进行测定,并由打字机打印出各元素的含量。

电感耦合等离子体发射光谱分析技术简称ICP-AES,是用电感耦合等离子体作为激发光源的一种新的发射光谱分析方法。该方法的基本原理与原子发射光谱法相同,使样品在光源中被激发而发光,根据发射谱线强度的大小作为定量分析的依据。不同的是在光源部分用氩气等离子体代替了火花和电弧。ICP-AES法具有灵敏度高、精确度好、基体成份干扰小、被测元素浓度变化的线性范围宽以及能进行多元素同时分析等突出的优点而受到普遍重视。

一、方法的基本原理

任何元素的原子,都由带正电荷的原子核和围绕着它运动的带负电荷的电子组成。每个电子处在一定的能级上,具有一定的能量。在正常情况下,原子处于稳定状态,其能量是最低的,这

四、结 语

1、黄土丘陵沟壑区沟道小流域的沟道密度与沟道频数(在显著性水平 $\alpha = 0.001$ 下)有关系:

$$D = aF^{b+1}$$

杏子河流域 $a = 1.680$, $b = -0.571$

用该模型估算流域平均沟道密度是可靠的,估算值的相对误差约为1%。

2、沟道频数 F 是沟道小流域的一个重要计量参数。在沟道密度相同的条件下,若平均沟道长度减小,则沟道频数增大,说明单位面积内沟道条数增多,沟道溯源侵蚀严重。因此,与沟道密度相比,沟道频数与当地侵蚀状况的关系更加密切。

3、量算沟道切割密度工作量大,而通过沟道频数推算沟道切割密度,提高了工效。

4、该模型的建立对黄土丘陵沟壑区流域侵蚀地貌形态特征、发育演变过程及土壤侵蚀类型、侵蚀区划等的研究是有益的。

种状态称为基态。在外加的热能和电能的作用下，试样的气态原子由于与高速运动的气态粒子和电子相互碰撞，获得了能量，使原子的外层电子从基态跃迁到更高的能级上，此时原子处于激发态。这种把原子的一个外层电子从基态激发至激发态所需的能量称为激发电位，一般用电子伏特表示。处于激发态的原子是很不稳定的，在极短的时间内（约 10^{-8} 秒），便跃迁至基态或其它较低的能态上。从激发态跃迁至基态或较低能态时，释放出多余的能量，并以光的形式发射出来，就产生具有一定波长的光谱线。发射谱线的能量（ ΔE ）可用下式表示：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\gamma \quad (1)$$

式中： E_2 为激发态的能量； E_1 为处于基态或较低能态时的能量； h 为普朗克常数； γ 为所发射光谱线的频率。

从式（1）中可以看出，每一条所发射的光谱线的波长，取决于跃迁前后两个能级之差。由于元素的原子结构互不相同，因此每个元素发射的谱线也各不相同。根据元素发射谱线强度的大小测定元素的含量，这就是光谱定量分析的依据。元素的谱线强度 I 与含量 Q 可用经验公式表示为：

$$I = aQ^b \quad (2)$$

在一定的试验条件下， a 和 b 是常数。

二、仪器与试剂

1、仪器。岛津ICPQ—1000型等离子体光谱计，与M—20计算机连用。

2、试剂。氢氟酸、高氯酸、硝酸、盐酸，均为A·R或G·R。

标准溶液系列。用光谱纯或分析纯元素的氧化物或其盐类配制浓度为 1 mg/ml 或 10 mg/ml 各单一元素的贮备液，然后按被分析元素的含量范围配制成工作曲线标准溶液。各工作液元素的含量见表1。用盐酸配制标准溶液，酸度为 0.5N 。标1为 0.5N 盐酸空白溶液。

表1 混合标准溶液成分 毫克/毫升

	混合标准溶液成分						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	—	15	30	50	60	80	100
Fe	—	10	20	30	40	50	60
Ca	—	10	20	30	40	60	80
Mg	—	5	10	15	20	25	30
K	—	5	10	15	20	30	40
Na	—	5	10	15	20	25	30
Mn	—	0.05	0.1	0.5	1	1.5	2
Sr	—	0.05	0.1	0.5	1	1.5	2
Ba	—	0.05	0.1	0.5	1	1.5	2

三、 仪器的工作条件

所用仪器的工作条件见表2。虽然这些条件对某些元素来讲并非最佳，但在整个工作过程中这些条件是保持不变的，以便于用仪器进行多元素同时分析。

表2 仪器工作条件

频率	27.12MHZ	入射狭缝	30 μ
输出功率	1.2KW	出射狭缝	50 μ
反射功率	< 5 W	预积分时间	60秒
等离子体炬管	石英同心三重管	积分时间	20秒
冷却气	Ar 10.5升/分	雾化系统	同轴气动雾化器
等离子体气	Ar 1.2升/分	载气	Ar 1.0升/分

四、 实验

1、 样品溶液的制备。准确称取在105℃烘干的土样（过100目筛）0.1克于聚四氟乙烯坩埚中，用少许蒸馏水将土润湿，然后加1.5毫升浓硝酸、2毫升高氯酸、5毫升氢氟酸，盖上坩埚盖，置低温（约100℃）电热板上消化2—2.5小时。待样品消化完毕后，取下坩埚盖，在150℃—200℃慢慢蒸发至干，再加2毫升高氯酸蒸发至干，最后加5 N盐酸10毫升使其溶解，并用去离子水定容到100毫升。

2、 观察高度的影响。等离子体温度的分布与位置有关，随观察高度的不同，元素的相对光谱强度也不同。这方面的报导已有不少。我们在负载线圈上方11—21毫米之间以6个不同的高度分别测定。实验结果（表3）表明，随着观察高度的降低，背景明显加深，谱线强度普遍增高，其变化规律不尽相同。这是因为在观察高度降低时，光源的温度升高了。谱线强度与温度有关，

表3 不同的观察高度元素的谱线和背景强度

元素	高11毫米		高13毫米		高15毫米		高17毫米		高19毫米		高21毫米	
	谱线	背景	谱线	背景	谱线	背景	谱线	背景	谱线	背景	谱线	背景
Fe	57.1	0.33	64.9	0.28	62.7	0.25	51.2	0.21	33.5	0.17	18.9	0.13
Ca	94.8	0.29	93.9	0.31	85.3	0.27	70.1	0.22	48.9	0.14	29.8	0.09
Mg	43.4	0.08	48.9	0.09	45.3	0.08	34.2	0.07	19.8	0.04	9.4	0.03
K	3.8	1.75	2.9	1.41	2.4	1.19	2.3	1.12	2.3	1.03	2.3	0.97
Na	23.7	2.64	18.2	2.06	16.1	1.74	15.4	1.59	14.8	1.43	14.6	1.34
Mn	36.4	1.34	42.6	1.35	40.9	1.38	32.6	1.11	21.2	1.35	12.1	1.32
Sr	65.9	0.31	63.8	0.23	57.1	0.17	46.9	1.12	34.1	0.09	22.3	0.06
Ba	63.9	0.86	60.7	0.63	54.5	0.46	45.6	0.35	34.8	0.25	24.2	0.17
Al	88.4	1.07	81.9	0.75	71.7	0.54	56.2	0.39	36.6	0.27	21.7	0.18

随着温度的升高,所有存在于气体光源中的质点及电子等的运动速度增大,为原子的激发创造了有利的条件,提高了激发态原子的数目,故谱线强度增高。

3、**工作曲线再标准化。**首先将根据标准溶液绘制好的工作曲线的斜率及上、下限浓度的基准强度值存贮在计算机内,然后每次进行样品分析前用标准溶液对工作曲线进行“再标准化”校正。其校正系数用于未知样品的测量。校正过程由计算机自动进行。

4、**工作曲线。**9种元素的直线回归方程系数及相关系数见表4。

表4 工作曲线回归方程

Y (x) = a + bx									
元 素	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	K	Na	Sr	Ba
a	-0.9113	-0.7816	-0.0601	-2.108	-0.3123	-36.963	-3.1326	-0.00643	-0.01663
b	1.353	0.9041	0.0472	0.9119	0.6266	29.498	2.0697	0.03267	0.03394
相关系数 r	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

5、**元素的互相干扰实验。**本法测定的9种元素采用的波长如表5所示,分别进行了这9种元素混合溶液和单一元素溶液的测定。试验表明,各元素间无互相干扰的现象,结果基本上是一致的,回归直线的斜率都接近1。

表5 各元素分析线

元 素	Al(I)	Fe (I)	Ca (I)	Mg (I)	K	Na	Mn (I)	Sr (I)	Ba (I)
波长 Å	3,961.5	2,599.4	3,933.7	2,795.5	7,664.9	5,889.9	2,576.1	4,077.7	4,454.0

6、**方法的精密度。**取同一土样,按上述制样方法制备10份样品溶液,作为平行样测定。分析的结果,相对标准偏差(σ)、变动系数(cv)等列于表6。

表6 试样结果统计分析

元素	平均含量 (ppm)	百分含量 (%)	相对标准偏差 (σ)	变动系数 cv (%)	其它方法测定 结果 (%)	备 注
Al	78644	78.6 ± 0.19	969	1.23		
Fe	41830	4.18 ± 0.08	396	0.95	4.41	AAS
Ma	726.8	0.0727 ± 0.0014	7.33	1	0.0745	AAS
Ca	8460	0.846 ± 0.08	427	5	0.87	AAS
Mg	14360	1.44 ± 0.035	177	1.23	1.40	AAS
Sr	212	0.0212 ± 0.0006	3.16	1.5		
Ba	537.6	0.0538 ± 0.002	9.64	1.8		
K	18550	1.89 ± 0.099	497	2.67	1.83	FAE
Na	10040	1.004 ± 0.07	360	3.5	1.05	FAE

注: AAS—原子吸收光度法; FAE—火焰光度法

7、方法的准确度。随机抽取部分样品作回收试验，测得的结果列于表7。

表7 回收实验结果

元素	Al	Mn	Ca	Mg	K	Na	Sr	Ba	Fe
加入量(ppm)	1,000	50	600	700	1,000	600	20	40	2,000
测得量(ppm)	1,026	51.5	640	717	1,025	580	21	39.8	2,033
回收率(%)	102.6	103	106.7	102.4	102.5	96.7	101.5	99.6	101.7

• 10次实验的平均值

五、小 结

本工作结果表明，该方法具有分析速度快、样品处理简单、精密度高、重现性好等优点，对于土壤中9种元素的同时测定是一种完全适用的方法，为探讨水土流失地区土壤中元素的迁移规律提供了一个先进的测试技术。

(上接第64页)

的生长需要，使营养器官生长减慢。但在春旱、伏旱的1983年，科辐一、二号沙打旺植株略高于对照 I。这说明科辐系沙打旺的抗旱性较强，在干旱情况下对照 I 株高减低36%，而科辐系减低27.8—30%。

7、种子自落自生，利于沙打旺草地天然更新。科辐系沙打旺为无限花序，只要适宜开花的生态条件存在，就可陆继开花，成熟。播种当年从6月下旬开始开花，8月上旬开始成熟，二年生的于6月上旬开花，7月中旬开始成熟，直到霜冻，花果期长达3—4个月。因此，科辐系沙打旺这一特早熟性状极利于沙打旺草地的天然更新。因早成熟落地的种子，遇连绵阴雨天气，当年就可成苗，一般在8月中、下旬前出苗的植株，在早霜来临前只要长出4—5片真叶，就可安全越过-25℃的冬季。当然秋季落地的种子，在地里过冬后来年早春也可出苗。在茶坊1983年M₄代早熟沙打旺落地的种子，1984年早春出苗，抽样调查结果，1.8平方米内平均有自落自生苗40余株，多的达一百多株。有的苗成株后，株高达1.1米。

结 语

1、辐射诱变能使沙打旺在早熟性上发生显著变异，在M₂代中可出现提早开花57天的优良特早熟突变体，M₃代早熟性得到加强，M₄代进一步稳定，到M₅代可选出早熟60天以上的稳定特早熟新品种。

2、用C⁶⁰-γ射线处理沙打旺干种子，可诱发植株在形态上产生突变，在主茎，一二级分枝的基部向上3或4片真叶的叶腋间开始长出花序。这就从植株形态特征上保证了早熟性，使开花期大大提前，果穗提早成熟。

3、科辐系沙打旺成熟早，产籽量高，种子能自落自生，因此为实现沙打旺草地成为较长期稳定的人工群落，达到稳产高产，为草地天然更新创造了物质条件。