

李志雄, 刘振超, 陆迁树, 等. 氢氧化物系离子液体在碱性土壤有效磷含量测定中的应用[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 802-811. DOI: 10.15898/j.ykcs.202403280072.

LI Zhixiong, LIU Zhenchao, LU Qianshu, et al. Effect of Hydroxide-Based Ionic Liquids on the Determination of Available Phosphorus in Alkaline Soils[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 802-811. DOI: 10.15898/j.ykcs.202403280072.

## 氢氧化物系离子液体在碱性土壤有效磷含量测定中的应用

李志雄<sup>1,2,3</sup>, 刘振超<sup>3</sup>, 陆迁树<sup>3</sup>, 和成忠<sup>3</sup>, 张松<sup>3</sup>, 杨金江<sup>3</sup>, 张连凯<sup>3\*</sup>

- 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051;
- 云南省三江成矿作用及资源勘察利用重点实验室, 云南 昆明 650051;
- 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南 昆明 650100)

**摘要:** 土壤中有效磷的含量水平对植物生长、土壤肥力和农业生产效益等都有重要影响。然而, 在碱性土壤中磷的移动性较低, 并且通常与矿物和有机质紧密结合而干扰浸提过程, 盐酸、氟化铵和碳酸氢钠等传统浸提剂的单一性导致浸提效率不稳定, 影响土壤有效磷测定准确性。近年来浸提剂的研究主要通过组合不同化学物质来提高浸提效率和测定准确性。本文通过利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定碱性土壤中有效磷, 探讨了氢氧化钠和十六烷基三甲基铵(CTA)离子液体作为混合浸提剂对测定结果的可行性。实验表明, CTA 的加入使得磷更容易与溶液中的水分子和其他离子发生相互作用, 从而提高了有效磷的溶解度和提取率。实验条件优化后, 混合浸提剂在提高碱性土壤有效磷的测定精度和效率方面具有明显优势, 此外混合浸提剂对偏中性(NSA-4)和酸性(NSA-5)土壤样品的浸提效果也较好。因此该浸提剂在测定土壤有效磷方面具有潜在的广泛适用性和良好应用前景。

**关键词:** 十六烷基三甲基铵; 浸提剂; 有效磷; 碱性土壤; 电感耦合等离子体发射光谱法

**要点:**

- 采用 0.5mol/L 氢氧化钠和 0.5mol/L 十六烷基三甲基铵(CTA)的混合浸提剂提取国家土壤标准样品中的有效磷。
- 氢氧化钠与 CTA 的组合能协同提高碱性土壤中无机磷酸盐和有机质中有效磷的提取效率。
- 对于相对高含量有效磷的样品, 加入 1.0mol/L 盐酸进行酸化可以降低溶液盐分, 提高分析方法精密密度。

**中图分类号:** O657.32

**文献标识码:** B

土地质量调查中测定土壤中的有效磷含量能够准确了解当前土壤供磷状况, 对指导改良土壤、农业生产、国土生态环境修复等具有重要意义<sup>[1-3]</sup>。研究者普遍认为土壤中磷的存在形式复杂, 不同溶解度差异较大, 此外有效磷又是植物生长所必需的关键养分之一, 但由于在土壤中的存在形式复杂, 使其成为最难被准确提取的养分之一<sup>[4]</sup>。1894 年 Dyer<sup>[5]</sup>

首次用 2% 乙酸从土壤中提取植物中可利用磷。此后, 基于土壤磷分布的多样性, 研究者开发了多种提取方法, 例如 Olsen 等<sup>[6]</sup>用碳酸氢钠弱碱性溶液浸提土壤中的有效磷, 在中性和碱性土壤中效果良好。但随着研究深入, 协调不同土壤元素的形态、有效态的测试分析越来越受到研究人员的重视, 以便更好地指导农业施肥、科学研究和控制环境污染<sup>[7-8]</sup>。

收稿日期: 2024-03-28; 修回日期: 2024-07-22; 接受日期: 2024-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2102209, 42307058); 中国地质调查局地质调查项目(DD20220877); 自然资源部三江成矿与资源勘查利用重点实验室、云南省三江成矿与资源勘查利用重点实验室开放课题(SJSYS202302)

第一作者: 李志雄, 硕士, 工程师, 主要从事光谱、质谱、X 射线分析研究。E-mail: 1172404736@qq.com。

通信作者: 张连凯, 博士, 研究员, 主要从事岩溶生态地质、岩溶地下水污染、岩溶水文地质及碳循环等研究。E-mail: zhangliankai@mail.cgs.gov.cn。

通过持续改进用氟化铵-盐酸溶液浸提酸性土壤中有有效磷的方法<sup>[9]</sup>,以及Turner等<sup>[10]</sup>评估了多种浸提剂在提取土壤有机磷(SOP)的效率,发现不同浸提剂对无机磷和有机磷的提取效率存在显著差异,而且有机质含量高与无机磷含量高的土壤对浸提剂的响应不同。这些分析方法的改进促进了在研究溶解不溶性钙磷酸盐(Ca-P)化合物浸提剂方面的发展。

上述前人研究表明,土壤中磷的复杂形态及其在土壤中的吸附、固定和释放过程,使得有效磷的准确测定面临着难点和挑战,有必要对现有方法进行改进,开发一些更具广泛适用性的浸提剂用于测定土壤中的有效磷和其他有益元素。在方法研究方面,林业标准《森林土壤磷的测定》(LY/T 1232—2015)增加了用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定森林土壤有效磷的方法<sup>[11-13]</sup>,不仅能克服腐植酸颜色带来的影响,而且该技术的应用逐渐展示了更高的测量精度和稳定性,但目前对土壤样品的前处理和分析条件仍有待优化。离子液体作为一种新型浸提剂,在测定土壤中有有效磷方面具有一定的潜力,但缺少系统的实验研究,目前离子液体的设计和选择可以针对土壤样品的一些特性和磷的形态进行调整,以提高选择性和提取效率,但应用于实际分析还需进行大量试验<sup>[14]</sup>。氢氧化钠溶液能够有效地溶解酸性土壤中的铁磷酸盐,而柠檬酸钠、连二硫酸钠和氢氧化钠组合的浸提剂则更适合提取闭蓄态磷<sup>[15-16]</sup>。对于石灰性土壤中不同形态的钙磷酸盐(Ca-P),蒋柏藩等<sup>[17]</sup>按照溶解度和有效性又分为三级,即用0.25mol/L碳酸氢钠提取磷酸二钙型(Ca<sub>2</sub>-P),用1mol/L乙酸铵提取磷酸八钙型(Ca<sub>8</sub>-P),用0.5mol/L硫酸提取磷石灰型(Ca<sub>10</sub>-P),此外用0.1mol/L氢氧化钠-碳酸钠溶液提取了铁磷酸盐(Fe-P)。十六烷基三甲基铵溶液是一种阳离子表面活性剂,其良好的溶解度和表面活性使之在污水处理、药物传递和纳米材料制备等领域具有重要应用,而应用于提取土壤中的有益元素亟待开展研究。

本文将氢氧化钠(NaOH)和十六烷基三甲基铵(CTA)作为一种碱系离子液体混合浸提剂,研究该浸提剂提取土壤中有有效磷的分析方法。结合ICP-OES精密度高、检出限低、线性动态范围宽、干扰小等优点<sup>[18]</sup>,对测定碱性土壤有效磷的不同实验条件如分析谱线、水土比、盐酸溶液酸化和滤液静置时间等因素进行实验<sup>[19]</sup>,探索复合碱系离子液体浸提碱性土壤中的有效磷,从而建立一种适合碱性土壤中有有效磷的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP6300,美国ThermoFisher公司)。仪器主要工作条件为:射频发生器总功率1150W,振荡频率27.12MHz,辅助气(Ar)流速0.5~1.0L/min,积分时间8s,观测高度15mm。

智能恒温培养振荡器(UP-211C,速率150~180r/min,上海优普实业有限公司);雷磁酸度计(PHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司);电子天平(0.0001g)。

磷标准溶液:称取105℃烘干2h的磷酸二氢钾(优级纯)0.4394g,用高纯水溶解后,定容至1L,摇匀。即为磷标准溶液(100mg/L)。

十六烷基三甲基铵(CTA)溶液:称取182.225g CTA(优级纯),加入适量的去离子水,充分溶解,将溶解后的十六烷基三甲基铵溶液转移至1L容量瓶中,并用去离子水加至刻度线,摇匀混合,储存于聚乙烯瓶中备用。

氢氧化钠溶液(0.5mol/L):称取约20.0g氢氧化钠(优级纯)固体,用高纯水溶解后,定容至1L,摇匀。

盐酸溶液(1.0mol/L):量取82.0mL浓盐酸(优级纯),用高纯水稀释后,定容至1L,摇匀。

### 1.2 样品和实验方法

实验样品选择中国主要土壤类型的代表性区域的耕作层土壤:河北潮土(NSA-2)、陕西黄绵土(NSA-3)、四川紫色土(NSA-4),以及国家农业土壤一级标准物质:陕西渭南塬土(GBW07493)、陕西洛川黑垆土(GBW07494)、宁夏吴忠灌淤土(GBW07495)、甘肃武威灌漠土(GBW07496)、青海互助栗钙土(GBW07497)、新疆阿克苏棕漠土(GBW07498)。样品的pH值和有机质含量基本属性见表1。

准确称取2.5g(精确至0.0001g)通过2mm孔筛的风干碱性土壤样置于塑料浸提瓶中,加入0.5mol/L氢氧化钠-0.5mol/L十六烷基三甲基铵混合浸提剂50.00mL,在恒温(25±1℃)往复式振荡器中振荡30min(时间需严格控制)。用无磷中速滤纸干过滤到10mL比色管中,取上清液5mL加入5mL 1.0mol/L盐酸酸化,静置待测。同时按照上述步骤制备全程序空白样品。

将制备好的试样溶液用ICP-OES测定有效磷含量,采用标准曲线法定量。在仪器软件中输入土壤称样量和定容体积、稀释倍数等参数,通过测定试

表 1 样品基本属性

Table 1 Basic properties of the samples.

| 标准物质编号   | 有效磷含量推荐值<br>(mg/kg) | pH<br>(25℃) | 有机质含量<br>(%) | 标准物质编号   | 有效磷含量推荐值<br>(mg/kg) | pH<br>(25℃) | 有机质含量<br>(%) |
|----------|---------------------|-------------|--------------|----------|---------------------|-------------|--------------|
| NSA-2    | 36±6                | 8.0         | 1.68         | GBW07494 | 21±2                | 8.3         | 9.90         |
| NSA-3    | 13±3                | 8.3         | 1.19         | GBW07495 | 98±6                | 8.3         | 12.5         |
| NSA-4    | 14.5±2.6            | 7.5         | 1.13         | GBW07496 | 44±6                | 8.5         | 17.1         |
| NSA-5    | 4±1                 | 5.9         | 3.76         | GBW07497 | 49±7                | 8.3         | 26.1         |
| GBW07493 | 32±3                | 8.4         | 15.6         | GBW07498 | 44±5                | 8.6         | 9.40         |

样中磷元素的发射强度,由标准曲线直接计算出土壤有效磷的含量。有效磷含量以干基表示,需要校正含水率,校正公式见式(1):

$$w_p=X/k \tag{1}$$

式中:  $w_p$ —有效磷含量 (mg/kg);  $X$ —仪器测量信号所转换成相应的磷含量 (mg/kg);  $k$ —由风干土壤换算成烘干土样的水分换算系数。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线和背景扣除

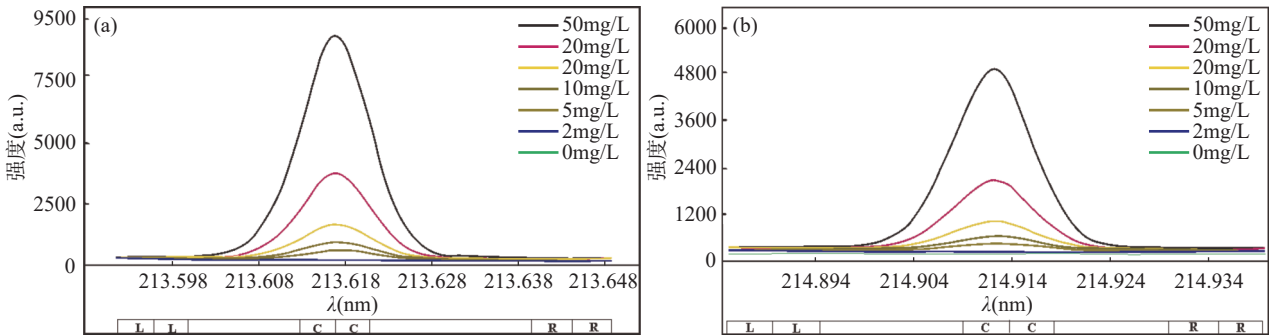
ICP-OES 测定有效磷时,背景扣除是非常重要的步骤,它可以消除背景信号对测量结果的干扰,提高准确性。对于不同的样品类型和测量条件,背景扣除的参数需要进行优化。这包括空白校正中的空白样品选择、背景区域的选择、背景扣除算法的参数设置等<sup>[20]</sup>。而且在此之前,需要确保背景信号相对稳定,通过连续测量空白样品或参考样品来监测背景信号的变化情况,以确保背景扣除的准确性,可以选择与待测元素具有相似化学性质的材料作为参考材料。此外,适当的分析谱线能够有效地避免谱线造成的重叠干扰,而通过背景校正减小背景干扰也是提高测量精度的有效方式。如果不进行背景校

正,则在每个峰值中心位置确定的原强度被用于计算浓度,较高的峰值比未受影响的峰值获得较高的分析结果。在选择背景位置时,应遵循的原则<sup>[21]</sup>是:将背景位置定在尽可能平坦、无小峰且离谱峰足够远的地方,此外,左、右背景强度的平均值尽可能与谱峰背景强度一致。

实际分析测试中背景校正如图 1 所示,有效磷测试时参考校准曲线扣除背景时测量结果的原始积分曲线(该数据来源于仪器 iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪,实验条件为:射频发生器总功率 1150W,振荡频率 27.12MHz,雾化器气体压力 145kPa,辅助气 (Ar) 流速 0.5L/min,冷却气 (Ar) 流速 1.4L/min,蠕动泵转速 100r/min,积分时间 8s,观测高度 15mm,环境温度 24.6℃,湿度 37%),图中的曲线表示了不同浓度含量的 P 谱峰曲线,在 P 213.618nm 和 P 214.914nm 波长下,有效磷测定的谱图峰型良好,并且积分和背景扣除合理。参考图 1 的背景校正结果,可以进一步优化测定碱性土壤有效磷的背景扣除方法,从而提升测量的准确性和可靠性。

2.2 磷分析谱线的选择

测定有效磷含量时,选择合适的分析谱线是至关重要的,因为它直接影响到测定结果的准确性和可



图中 C-C 表示选择的积分区域; L-L 表示左侧背景扣除区域; R-R 表示右侧背景扣除区域。

图1 磷标准系列 (a) P 213.618nm 和 (b) P 214.914nm 波谱扣背景图

Fig. 1 The phosphorous spectral background deducted standard series of (a) P 213.618nm and (b) P 214.914nm.

靠性。ICP-OES 分析中,磷有 177.495nm、178.211nm、213.618nm、214.914nm 四个波长谱线,均处于真空紫外区。虽然 P 177.495nm、P 178.211nm 谱线灵敏度高,但是很容易受到空气介质对谱线的吸收影响,其抗干扰能力差。马兴娟等<sup>[22]</sup>在测定石灰性土壤中有效磷含量时,选定波长 P 213.618nm 取得良好的效果。而另外有研究表明 213.618nm 和 214.914nm 是测定磷元素的主要参考谱线<sup>[23]</sup>,考虑到使用的光谱仪的分辨率和灵敏度等特性,本研究选择 P 213.618nm 和 P 214.914nm 作为磷元素的分析线波长。

将含量 0.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00 的磷标准系列溶液,按照 ICP-OES 设定的条件进行测定。以磷浓度为横坐标,发射强度为纵坐标绘制校准曲线,结果表明:磷的质量浓度在 50.00mg/kg 以内与发射强度呈线性关系。对 12 份空白溶液进行测定,以其测定值标准偏差的 3 倍对应样品的质量分数作为方法检出限。线性回归方程:  $Y_1=207.98X_1-29.32$  (P 213.618nm);  $Y_2=128.78X_2-23.95$  (P 214.914nm),两个波长的待测磷元素工作曲线线性较好,其相关系数在 0.999852 ~ 0.999861,方法检出限分别为 0.054mg/kg 和 0.066mg/kg。选择 P 213.618nm 谱线,检出限更低,可以满足碱性土壤样品中有效磷测试需求。

选择不同的磷谱线测定有效磷,其 3 次测定结果平均值见表 2。可知 NSA 系列和 GBW07493、GBW07494、GBW07496 ~ GBW07498 土壤标准物质波长 P 213.618nm 对应的测定结果与推荐值相吻

合,而新疆阿克苏棕漠土 (GBW07498) 是波长 P 214.914nm 对应的测定结果较好。但是结合校准曲线斜率和相应检出限,有效磷 P 213.618nm 谱线的灵敏度高,抗干扰能力强,多数土壤标准物质的测定结果接近推荐值。所以在土壤有效磷实际分析时,推荐选择 P 213.618nm 谱线,而选择 P 214.914nm 时需要分析结果进行校准。

### 2.3 混合浸提剂水土比优化实验

林业标准《森林土壤磷的测定》(LY/T 1232—2015) 推荐的浸提条件是:温度控制在 20 ~ 25℃ 恒温条件,振荡速度 160r/min,振荡时间 30min;而农业标准《土壤检测 第 7 部分:土壤有效磷的测定》(NY/T 1121.7—2014) 推荐浸提条件是:温度控制在 25±1℃ 的条件下,振荡速度 180±20r/min,振荡时间 30min。但是文献研究<sup>[24]</sup>表明温度对碱性土壤有效磷的影响比酸性土壤影响大,对于同一土壤,在不同季节、不同温度条件下所测结果不同。结合态的 Al-P、Fe-P 盐随着温度升高,会促进其水解释放出磷,有效磷含量随着提取温度的升高而增加<sup>[25-26]</sup>。所以在测量方法研究中,严格控制温度在 25±1℃,能稳定浸提效果。

水土比是指浸提液与土壤样品的质量之比。不同水土比对土壤有效磷测定的影响主要体现在土壤样品中溶解磷的提取效率,当基本实验条件确定后,本文研究测定不同水土比对土壤有效磷测定的影响。可知水土比对农业土壤标准物质陕西黄绵土 (NSA-3) 和黄土土壤陕西渭南塬土 (GBW07493) 影响不大,水土比 10 : 1 和 20 : 1 结果基本一致,测定值与推荐值偏差不大 (表 3)。两组测量结果均符合生态地球化学评价样品分析技术要求 (DD2005-03) 中有效磷分析相对偏差允许误差限 (小于 10%)。其他 6 组土壤试验均是水土比 10 : 1 时测定结果接近推荐值。但是结合浸提剂的用量和节约成本,水土比 10 : 1 均可满足测试时质量控制的要求。

大量研究也表明<sup>[27-28]</sup>:对于不同类型的土壤样品,可能存在最佳的水土比,即可最大程度地提取土壤中的有效磷而不引入过多的稀释效应。因此,在土壤有效磷含量测定时,应该针对具体的样品类型进行优化水土比的选择,这样可以提高溶解磷的提取效率,从而获得准确和可靠的测定结果。分析表 3 中黄土壤新疆阿克苏棕漠土 (GBW07498, 水土比 20 : 1) 的测试结果,其中钙和镁的含量 ( $\text{Ca}^{2+}$  8.8g/kg,  $\text{Mg}^{2+}$  636mg/kg) 是同类型其他 5 组土壤标准物质中钙和镁含量平均值的 32 倍和 14 倍,这就使

表 2 不同磷分析谱线测定样品有效磷含量结果对比

Table 2 Comparison of analytical results of the effective phosphorus content in samples by different phosphorus analysis lines.

| 样品编号     | 有效磷含量<br>(P 213.618nm)<br>测定值<br>(mg/kg) | 有效磷含量<br>(P 214.914nm)<br>测定值<br>(mg/kg) | 有效磷含量<br>推荐值<br>(mg/kg) |
|----------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| NSA-2    | 36.13                                    | 39.70                                    | 36±6                    |
| NSA-3    | 12.43                                    | 14.00                                    | 13±3                    |
| NSA-4    | 15.24                                    | 16.83                                    | 14.5±2.6                |
| NSA-5    | 3.96                                     | 4.29                                     | 4±1                     |
| GBW07493 | 33.11                                    | 38.63                                    | 32±3                    |
| GBW07494 | 22.74                                    | 25.97                                    | 21±2                    |
| GBW07496 | 44.73                                    | 54.77                                    | 44±6                    |
| GBW07497 | 48.63                                    | 57.67                                    | 49±7                    |
| GBW07498 | 36.37                                    | 43.36                                    | 44±5                    |

表 3 不同水土比条件对有效磷含量测定结果的影响

Table 3 Effect of different water-soil ratios on the determination of available phosphorus content.

| 样品编号     | 水土比    | 有效磷含量 (mg/kg)   |          |
|----------|--------|-----------------|----------|
|          |        | P 213.618nm 测定值 | 推荐值      |
| NSA-2    | 10 : 1 | 36.40           | 36±6     |
|          | 20 : 1 | 44.63           |          |
| NSA-3    | 10 : 1 | 12.09           | 13±3     |
|          | 20 : 1 | 12.48           |          |
| NSA-4    | 10 : 1 | 15.23           | 14.5±2.6 |
|          | 20 : 1 | 18.39           |          |
| NSA-5    | 10 : 1 | 3.986           | 4±1      |
|          | 20 : 1 | 5.855           |          |
| GBW07493 | 10 : 1 | 29.95           | 32±3     |
|          | 20 : 1 | 34.54           |          |
| GBW07494 | 10 : 1 | 23.38           | 21±2     |
|          | 20 : 1 | 27.27           |          |
| GBW07496 | 10 : 1 | 44.84           | 44±6     |
|          | 20 : 1 | 53.27           |          |
| GBW07497 | 10 : 1 | 55.07           | 49±7     |
|          | 20 : 1 | 65.37           |          |
| GBW07498 | 10 : 1 | 36.54           | 44±5     |
|          | 20 : 1 | 44.62           |          |

得浸提时磷更容易与钙、镁形成难溶性化合物,如磷酸三钙  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  和羟磷灰石  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  等。因此传统的磷浸提剂如盐酸、氟化铵等在高钙、镁含量土壤中的溶解和提取效率不佳,需使用能够破坏这些磷酸钙、磷酸镁化合物的强力浸提剂( $\text{NaOH}+\text{CTA}$ 混合浸提剂),同时提高水土比(20 : 1)干扰钙、镁等离子在溶液中与磷酸根离子的竞争力,从而获得更准确的测定结果。

2.4 盐酸酸化对有效磷测定的影响

周向飞等<sup>[29]</sup>最近研究了使用不同浓度的盐酸溶液酸化提取液后对土壤有效磷测量结果的影响,提出用盐酸(50%)酸化后测定碱性土壤中有效磷。与其不同的是,本研究碱性土壤用 1.0mol/L 盐酸酸

化后再测定有效磷。通过表 4 数据分析可知:对于有效磷含量高的碱性土壤,盐酸酸化后对测定结果影响较大,与推荐值偏差明显减小,而对有效磷含量偏低的土壤影响不大。这说明测定有效磷含量高的碱性土壤时,使用盐酸酸化处理会导致溶液中盐分的增加,但其实不同浓度的盐酸加入最终有助于稀释整体溶液盐分,降低溶液的电导率和离子强度,减少了对 ICP-OES 测定的影响,测定结果稳定性好。

表 4 盐酸酸化对有效磷含量测定结果的影响

Table 4 Effect of hydrochloric acid acidification on the determination of available phosphorus content.

| 样品编号     | 加 1.0mol/L 盐酸     | 不加 1.0mol/L 盐酸    | 有效磷含量          |
|----------|-------------------|-------------------|----------------|
|          | 有效磷测定值<br>(mg/kg) | 有效磷测定值<br>(mg/kg) | 推荐值<br>(mg/kg) |
| NSA-2    | 36.09             | 35.85             | 36±6           |
| NSA-3    | 12.53             | 12.44             | 13±3           |
| NSA-4    | 15.47             | 15.25             | 14.5±2.6       |
| GBW07493 | 36.40             | 43.48             | 32±3           |
| GBW07494 | 24.64             | 28.28             | 21±2           |
| GBW07496 | 44.03             | 52.08             | 44±6           |
| GBW07497 | 53.59             | 61.78             | 49±7           |

通过试验研究结果表明:测定碱性土壤有效磷含量高( $>10\text{mg/kg}$ )的样品时,样品 1.0mol/L 盐酸溶液酸化有助于提高准确度。表 5 是进一步验证盐酸酸化后对有效磷测试结果的影响,实验结果表明单次测量的最大相对偏差均小于 10%,满足中国地质调查局地质调查技术标准(DD2005-03)有效磷测试分析相对偏差允许限。所以对于相对高含量有效磷样品的分析,用 1.0mol/L 盐酸酸化有助于提高方法的精密度。

2.5 滤液静置时间对有效磷测定的影响

离心机快速分离滤液后将滤液静置时间对土壤中有效磷测定的影响进行实验。实验结果如图 2 所

表 5 高有效磷含量样品用盐酸酸化处理后的测试结果

Table 5 Analytical results of samples with high available phosphorus content after acidification with hydrochloric acid solution.

| 样品编号     | 有效磷含量测定值 (mg/kg) |       |       |       |       |       |       |       | 有效磷含量测定<br>平均值 (mg/kg) | 最大相对偏差<br>(%) | $\Delta\log\text{C}$ |
|----------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|---------------|----------------------|
| NSA-2    | 36.97            | 36.73 | 35.91 | 37.07 | 37.85 | 36.52 | 36.57 | 36.29 | 36.70                  | 3.13          | -0.01                |
| GBW07494 | 22.70            | 21.82 | 21.93 | 22.36 | 21.09 | 22.10 | 21.10 | 20.45 | 21.69                  | 5.72          | -0.01                |
| GBW07495 | 100.5            | 102.9 | 101.7 | 103.3 | 102.6 | 98.71 | 99.29 | 100.4 | 101.2                  | 2.11          | -0.02                |
| GBW07496 | 49.24            | 50.03 | 48.65 | 48.26 | 50.77 | 48.58 | 48.00 | 48.72 | 49.03                  | 3.55          | -0.05                |
| GBW07497 | 55.38            | 53.50 | 51.19 | 50.45 | 46.80 | 50.77 | 50.26 | 52.47 | 51.35                  | 8.86          | -0.02                |
| GBW07498 | 39.02            | 39.04 | 42.13 | 43.29 | 41.07 | 43.52 | 43.64 | 40.71 | 41.30                  | 5.67          | 0.03                 |

注: 相对偏差=(测定值-平均值)/平均值 $\times 100\%$ 。

示,随着滤液静置时间的延长,碱性土壤中有效磷的测量结果呈缓慢下降趋势,可以推测待测离子可能形成一些大的络合物沉淀或吸附在容器壁上,减小了溶液中待测离子的浓度。虽然 NSA-3 和 GBW07494 有效磷的测定结果有较大波动,但是整体下降趋势不变。这是因为在阳离子表面活性剂 CTA 存在的情况下,土壤中的有机质和矿物质可能继续吸附或释放磷改变滤液中磷的浓度,导致滤液中有效磷含量变化较大<sup>[30-31]</sup>。图 2。从实验结果可以看出,当过滤效果好且滤液的澄清度高时,推荐滤液静置时间应控制在合理范围内(0~5h)完成样品测量工作,以确保测定结果的可重复性和准确性。

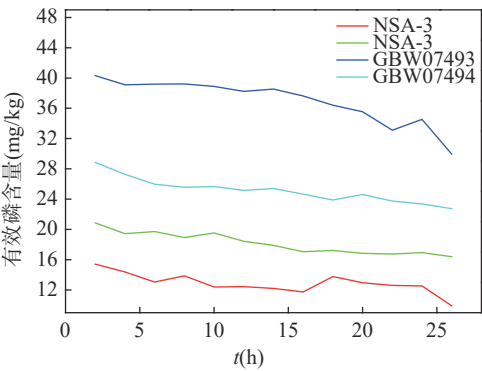


图2 滤液静置时间对有效磷含量测定结果的影响

Fig. 2 Effects of filtrate standing time on determination of available phosphorus content.

表 6 土壤有效态标准物质样品有效磷含量 12 次测定结果

Table 6 Results of 12 determinations of available phosphorus in soil available standard substance samples.

| 实验次数   | NSA-2<br>(mg/kg) | NSA-3<br>(mg/kg) | NSA-4<br>(mg/kg) | NSA-5<br>(mg/kg) | GBW07493<br>(mg/kg) | GBW07494<br>(mg/kg) | GBW07496<br>(mg/kg) | GBW07497<br>(mg/kg) | GBW07498<br>(mg/kg) |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1      | 34.02            | 12.09            | 15.23            | 4.114            | 35.54               | 24.64               | 40.06               | 52.95               | 39.25               |
| 2      | 34.51            | 12.53            | 15.47            | 4.048            | 38.20               | 23.89               | 40.33               | 54.65               | 40.67               |
| 3      | 34.45            | 12.59            | 15.10            | 4.116            | 39.19               | 24.67               | 40.19               | 56.23               | 39.96               |
| 4      | 35.85            | 12.66            | 15.22            | 3.992            | 38.23               | 25.15               | 42.08               | 52.18               | 37.13               |
| 5      | 35.89            | 12.33            | 15.26            | 4.131            | 37.62               | 25.58               | 42.83               | 51.34               | 36.02               |
| 6      | 35.97            | 12.31            | 15.24            | 3.926            | 38.09               | 25.67               | 44.03               | 52.11               | 39.53               |
| 7      | 35.90            | 13.01            | 15.25            | 3.946            | 36.40               | 24.62               | 44.00               | 54.30               | 37.76               |
| 8      | 36.40            | 12.48            | 15.44            | 4.041            | 39.09               | 23.75               | 43.54               | 52.96               | 36.68               |
| 9      | 36.09            | 12.56            | 14.95            | 3.925            | 40.32               | 23.93               | 41.53               | 54.10               | 37.88               |
| 10     | 35.90            | 13.19            | 15.09            | 4.067            | 38.89               | 24.23               | 41.34               | 50.21               | 37.81               |
| 11     | 36.40            | 12.88            | 15.24            | 4.054            | 38.54               | 25.40               | 43.90               | 51.40               | 39.97               |
| 12     | 36.09            | 12.56            | 15.24            | 4.101            | 39.20               | 24.66               | 42.45               | 54.69               | 39.53               |
| 平均值    | 35.62            | 12.60            | 15.23            | 4.04             | 38.28               | 24.68               | 42.19               | 53.09               | 38.52               |
| s      | 0.810            | 0.307            | 0.141            | 0.061            | 1.30                | 0.660               | 1.51                | 1.74                | 1.49                |
| RSD(%) | 2.26             | 2.44             | 0.93             | 1.51             | 3.38                | 2.67                | 3.58                | 3.28                | 3.87                |
| 推荐值    | 36               | 13               | 14.5             | 4                | 32                  | 21                  | 44                  | 49                  | 44                  |
| ΔlogC  | -0.005           | -0.014           | 0.021            | 0.004            | 0.078               | 0.071               | -0.018              | 0.035               | -0.058              |

2.6 方法准确度和精密度

准确称取国家农业土壤标准物质试验样品各 12 份,按照本文方法实验条件进行处理,在最佳化条件下平行分析 12 次,分别计算每个标准物质 12 次平行测定的相对标准偏差(RSD)来衡量方法的精密度,从测定结果(表 6),精密度(RSD)为 0.93%~3.87%,结合表 5 测定结果满足生态地球化学评价样品分析中有效磷测定的方法要求。表明氢氧化物系离子液体浸提碱性土壤有效磷时,实验条件经优化后效果良好,能够满足土壤有效磷分析需求<sup>[32]</sup>。

3 结论

研究了氢氧化钠与十六烷基三甲基铵(CTA)混合浸提剂在测定碱性土壤中有效磷含量方面的应用。采用 ICP-OES 测定土壤中有效磷具有更高的灵敏度、准确性和精密度。通过优化水土比、盐酸溶液酸化处理和滤液静置时间等实验条件,结果表明混合浸提剂能显著提高碱性土壤中有效磷的提取效率,其中阳离子表面活性剂 CTA 的加入提高了有效磷的溶解度和提取率,从而为碱性土壤中有效磷的测定提供了一种可靠的分析方法,为土壤磷元素分析方法的改进和新型浸提剂的开发提供了基础数据和技术支持。

相比于传统浸提剂,混合浸提剂不仅克服了浸提效率低、测定结果不稳定的问题,而且通过优化实

验参数,实现了更高的精度和稳定性。然而氢氧化物系离子液体浸提剂在不同类型土壤样品中的适用性仍需进一步研究,并且需要进行系统实验验证。

**致谢:**感谢中国地质调查局昆明自然资源综合调查

中心分析测试实验室协助完成本项研究测试分析工作,使项目组能够顺利开展不同实验条件下氢氧化物系离子液体浸提剂对测定碱性土壤中有效磷含量的影响。

## Effect of Hydroxide-Based Ionic Liquids on the Determination of Available Phosphorus in Alkaline Soils

LIZhixiong<sup>1,2,3</sup>, LIUZhenchao<sup>3</sup>, LUQianshu<sup>3</sup>, HEChengzhong<sup>3</sup>, ZHANGSong<sup>3</sup>, YANGJinjiang<sup>3</sup>, ZHANG Liankai<sup>3\*</sup>

- (1. Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Ministry of National Resources, Kunming 650051, China;
2. Yunnan Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650051, China;
3. Kunming Natural Resources Comprehensive Survey Center of China Geological Survey, Kunming 650100, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Available phosphorus was extracted from national soil standard samples using a mixed extractant of 0.5mol/L sodium hydroxide and 0.5mol/L cetyltrimethylammonium (CTA).
- (2) The combination of sodium hydroxide and CTA synergistically enhanced the extraction efficiency of available phosphorus from both inorganic phosphates and organic matter in alkaline soils.
- (3) For samples with high available phosphorus content, the addition of 1.0mol/L hydrochloric acid for acidification reduced the salinity of the solution and improved the precision of the analytical method.

**ABSTRACT:** The level of available phosphorus in soil significantly impacted plant growth, soil fertility, and agricultural productivity. However, in alkaline soils, phosphorus mobility was low and was often tightly bound to minerals and organic matter, complicating the extraction process. Traditional extractants such as hydrochloric acid, ammonium fluoride, and sodium bicarbonate exhibited variability in extraction efficiency, affecting the accuracy of available phosphorus measurements in soil. Recent research on novel extractants focused on combining different chemicals to improve extraction efficiency and measurement accuracy. In this study, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was employed to determine available phosphorus in alkaline soils, and the effects of sodium hydroxide (NaOH) and cetyltrimethylammonium (CTA) as a mixed extractant were explored. The experimental results indicated that the addition of CTA facilitated interactions between phosphorus and water molecules or other ions in solution, thereby enhancing phosphorus solubility and extraction efficiency. Under optimized experimental conditions, the mixed extractant demonstrated significant advantages in improving the accuracy and efficiency of available phosphorus determination in alkaline soils. Additionally, the mixed extractant also showed effective extraction for neutral (NSA-4) and acidic (NSA-5) soil samples. These results suggested that the new mixed extractant had potential for broad applicability and promising prospects in the determination of available phosphorus in soils.

**KEY WORDS:** cetyltrimethylammonium; extractant; available phosphorus; alkaline soil; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

## 参考文献

- [1] 任冬, 陈宇豪, 张廷忠. 高压密闭消解技术在土壤有效态样品前处理中的应用[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 143–149.
- Ren D, Chen Y H, Zhang T Z. Application of high pressure closed digestion in pretreatment of effective soil samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 143–149.
- [2] 周文利, 宋盼盼, 吴军. 过磷酸钙对石灰性土壤有效磷及无机磷组分的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2023, 23(7): 86–95.
- Zhou W L, Song P P, Wu J. Effect of superphosphate on available phosphorus and inorganic phosphorus fractions in calcareous soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2023, 23(7): 86–95.
- [3] 林晓华, 张宁, 王润泽, 等. 微塑料种类、浓度和粒径对黄土区土壤有效磷含量的影响[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(7): 331–338.
- Lin X H, Zhang N, Wang R Z, et al. Effects of type concentration and particle size of microplastics on soil available phosphorus[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(7): 331–338.
- [4] Otabbong E, Borling K, Katterer T, et al. Compatibility of the ammonium lactate (AL) and sodium bicarbonate (Olsen) methods for determining available phosphorus in Swedish soils[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica: Section B-Plant Soil Science*, 2009, 59(4): 373–378.
- [5] Dyer B. On the analytical determination of probably available “mineral” plant food in soil[J]. *Transactions of the Chemical Society*, 1894, 65: 115–167.
- [6] Olsen S R, Sommers L E. Phosphorus[M]//Page A L, Miller R H, Keeney D R. Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties (The 2nd edition). USA: American Society of Agronomy, 1982.
- [7] 梅连平. 混合溶液提取-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碱性土壤中速效钾和有效磷、铁、锰、铜、锌的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2019, 55(9): 1112–1116.
- Mei L P. Extraction of analytes with a composite solution simultaneous ICP-AES determination of quick-acting K and effective P, Fe, Mn, Cu, Zn, in alkaline soil[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(9): 1112–1116.
- [8] Sarker A, Kashem M, Osman K, et al. Evaluation of available phosphorus by soil test methods in an acidic soil incubated with different levels of lime and phosphorus[J]. *Open Journal of Soil Science*, 2014, 4(3): 103–108.
- [9] Satoh S, Viyakarn V, Yamazaki Y, et al. A simple method for determination of available phosphorus content in fish diet[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1992, 58(11): 2095–2100.
- [10] Turner L B, Cade-Menun J B, Condon M L, et al. Extraction of soil organic phosphorus[J]. *Talanta*, 2004, 66(2): 294–306.
- [11] 谢嘉霖, 林传辉, 欧阳童亮. ASI法同时测定无土栽培基质中有效磷和有效钾的含量[J]. *江苏农业科学*, 2014, 42(4): 245–248.
- Xie J L, Lin C H, Ouyang T L. The ASI method simultaneously determined the content of available phosphorus and available potassium in soilless culture substrates[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2014, 42(4): 245–248.
- [12] 杨青, 孙晓慧, 黄尧, 等. 超声浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰性土壤中的有效磷[J]. *分析测试技术与仪器*, 2024, 30(3): 196–202.
- Yang Q, Sun X H, Huang Y, et al. Determination of available phosphorus in calcareous soil by inductively coupled plasma emission spectrometry with ultrasonic extraction[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2024, 30(3): 196–202.
- [13] 陈理, 毕颖洁, 文刘归, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定酸性土壤中有效磷的研究[J]. *磷肥与复肥*, 2022, 37(4): 37–38.
- Chen L, Bi Y J, Wen L G, et al. Inductively coupled plasma emission spectrometry for the determination of

- available phosphorus in acidic soils[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2022, 37(4): 37–38.
- [14] 秦海娜, 杨亮改, 耿丽婵. 对电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效磷的改进应用[J]. *资源环境与工程*, 2019, 33(S1): 146–149.
- Qin H N, Yang L G, Geng L C. Improved application of inductively coupled plasma emission spectrometry for the determination of active phosphorus in soil[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2019, 33(S1): 146–149.
- [15] Nishigaki T, Sugihara S, Kobayashi K, et al. Fractionation of phosphorus in soils with different geological and soil physicochemical properties in Southern Tanzania[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2018, 64(3): 291–299.
- [16] Petersen G W, Corey R B. A modified change and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1966, 30(5): 563–565.
- [17] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究[J]. *中国农业科学*, 1989, 22(3): 58–66.
- Jiang B F, Gu Y C. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1989, 22(3): 58–66.
- [18] 张宁, 姜云军, 郭秀平, 等. 碳酸氢钠浸提-基体分离-电感耦合等离子体质谱法测定石灰性土壤中有效磷[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2019, 55(2): 214–217.
- Zhang N, Jiang Y J, Guo X P, et al. Determination of available phosphorus in calcareous soil by sodium bicarbonate extraction-matrix separation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(2): 214–217.
- [19] 高素珍, 刘俊红. 碱性土壤有效磷测定的影响因素及其控制[J]. *浙江农业科学*, 2016, 57(11): 1837–1838, 1847.
- Gao S Z, Liu J H. Influencing factors and control of available phosphorus determination in alkaline soil[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2016, 57(11): 1837–1838, 1847.
- [20] 刘妹, 顾铁新, 程志中, 等. 10个土壤有效态成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(5): 536–544.
- Liu M, Gu T X, Cheng Z Z, et al. Ten reference materials for available nutrients of agricultural soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(5): 536–544.
- [21] 刘宏, 钱蜀, 秦青, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定环境水样中总磷的干扰及消除[J]. *四川环境*, 2014, 33(1): 71–76.
- Liu H, Qian S, Qing Q, et al. Interference and elimination of determination of total phosphorus in environmental water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Sichuan Environment*, 2014, 33(1): 71–76.
- [22] 马兴娟, 费发源. ICP-AES法测定石灰性土壤中的有益元素有效磷[J]. *黑龙江农业科学*, 2016(6): 42–45.
- Ma X J, Fei F Y. Determination of useful element of the effective phosphorus in calcareous soil by ICP-AES[J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2016(6): 42–45.
- [23] Pätzold S, Leenen M, Frizen P, et al. Predicting plant available phosphorus using infrared spectroscopy with consideration for future mobile sensing applications in precision farming[J]. *Precision Agriculture*, 2019, 21: 1–25.
- [24] 栾桂云. 中性、石灰性土壤有效磷的测定方法和注意事项[J]. *河南农业*, 2013, 11(21): 21–22.
- Luan G Y. Methods and precautions for the determination of available phosphorus in neutral and calcareous soils[J]. *Agriculture of Henan*, 2013, 11(21): 21–22.
- [25] 覃当麟, 黄芳, 秦小猛, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定复合肥料中的有效磷和钾[J]. *磷肥与复肥*, 2022, 37(1): 38–40, 46.
- Qin D L, Huang F, Qin X M, et al. Simultaneous determination of available phosphorus and potassium in compound fertilizer by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Phosphorus and Compound Fertilizer*, 2022, 37(1): 38–40, 46.
- [26] 刘珂珂, 董学亮, 李果果, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石灰性土壤中有效磷[J]. *冶金分析*, 2021, 41(9): 77–82.
- Liu K K, Dong X L, Li G G, et al. Determination of available phosphorus in calcareous soil by inductively

- coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(9): 77–82.
- [27] 梅连平, 刘晨曦, 李云东, 等. ICP-AES 法测定碱性土壤中有效磷、速效钾[J]. *磷肥与复肥*, 2021, 36(5): 34–35.
- Mei L P, Liu C X, Li Y D, et al. Determination of effective P and available K in alkaline soil by ICP-AES method[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(5): 34–35.
- [28] 龚会蝶, 王雪艳, 王宇莹, 等. 磷肥品种和施用方式对灌耕灰漠土有效磷和无机磷形态的影响[J]. *西北农业学报*, 2023, 32(5): 744–752.
- Gong H D, Wang X Y, Wang Y Y, et al. Effects of phosphate fertilizer and application methods on Olsen-P and inorganic phosphorus form in irrigated grey desert soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica*, 2023, 32(5): 744–752.
- [29] 周向飞, 董兴隆, 赵晴. 碳酸氢钠浸提-稀盐酸酸化-ICP-AES 法测试石灰性土壤有效磷[J]. *化工管理*, 2023(8): 27–30.
- Zhou X F, Dong X L, Zhao Q. Determination of available phosphorus in calcareous soils by sodium bicarbonate extraction-bilute hydrochloric acid acidification-ICP-AES method[J]. *Chemical Engineering Management*, 2023(8): 27–30.
- [30] 于汀汀, 朱云, 郭琳, 等. 溴酚蓝作酸碱指示剂分光光度法测定土壤中有效磷[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 213–219.
- Yu T T, Zhu Y, Guo L, et al. Spectrophotometric determination of available phosphorus in soil with bromophenol blue as an acid-base indicator[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 213–219.
- [31] 潘淑春, 王雪莲, 陈梅, 等. 全谱直读等离子体发射光谱法测定土壤中有效磷[J]. *矿产综合利用*, 2015, 36(3): 59–61.
- Pan S C, Wang X L, Chen M, et al. Determination of the effective phosphorus in soil by full spectrum direct reading plasma emission spectrometry[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015, 36(3): 59–61.
- [32] 王俊杰, 王巧环. 基于 Olsen 法下电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定土壤中的有效磷[J]. *中国土壤与肥料*, 2023(9): 245–248.
- Wang J J, Wang Q H. Determination of available phosphorus in soil using inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) based on Olsen method[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2023(9): 245–248.