

◆分析与检测◆

酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的全硅

杨晓燕

(云南智农高新技术有限公司, 云南 昆明 650600)

[摘要] 建立电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中全硅的分析方法, 采用盐酸-硝酸-氢氟酸在100~110℃电热板上消解试样, 形成氟硅酸、氢氟酸和水的三元恒沸体系, 选择有梯度的土壤标准物质配制标准溶液系列, 加入内标元素, 利用分析线与内标线强度比进行标准化, 抵消了由于分析条件波动引起的谱线强度波动, 直接用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定土壤中的全硅。在仪器最佳工作条件下, 硅元素校准曲线的线性相关系数为0.9999; 方法检出限为3.3 mg/kg, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)小于3.8%, 加标回收率为98%~101%, 测定结果与国家土壤标准物质认定值基本一致。该方法操作简单, 耗时少, 结果准确度高、精密性好, 适合大批量土壤中全硅的检测。

[关键词] 盐酸-硝酸-氢氟酸; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES); 土壤; 全硅

[中图分类号] O657.31; X833 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 01-0120-04

Determination of total silicon in soil by acid dissolution and ICP-OES method

YANG Xiaoyan

(Yunnan Zhinong Hi Tech Co., Ltd., Kunming 650600, China)

Abstract: The analytical method of ICP-OES to determine the total silicon in soil is established, the sample is digested by hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid in the range of 100 - 110 °C to form a ternary azeotropic system of fluorosilicic acid, hydrofluoric acid and water. The gradient soil standard materials are selected to prepare the standard solution series, and the internal standard element is added, the intensity ratio of the analytical line and the internal standard line is used for standardization, to counteract the fluctuation of spectral line intensity caused by the fluctuation of analytical conditions, and ICP-OES method is used to determine the total silicon in soil. Under the best working conditions of the instrument, the linear correlation coefficient of the calibration curve of silicon element is 0.9999; The detection limit of the method is 3.3 mg/kg; The relative standard deviation ($n=11$) of the results is less than 3.8%, and the recovery rate is 98% - 101%; The measured values of national soil standard materials are basically consistent with the certified value. This method is easy to operate, time-consuming, and has high accuracy and precision, making it suitable for the detection of total silicon in large quantities of soil.

Key words: hydrochloric acid - nitric acid - hydrofluoric acid; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES); soil; total silicon

0 引言

硅元素被国际土壤学界认为是继氮、磷、钾之后的第四种植物营养元素。我国耕地土壤中 $w(\text{Si})$ 为23%~41%, 平均为32%左右。但由于成土过程中各种因素的影响, 各个土类的同一剖面中各个层次的硅含量也有很大差别。土壤中的硅包含矿物态、胶体态和水溶态3种形态。矿物态硅主要是石英、硅酸盐矿物, 呈固定晶格结构形态; 胶体态硅包括硅酸溶胶和凝胶, 通常以二氧化硅水合物形式表示, 较易溶解, 是活性硅的组成部分; 水溶态硅

存在于土壤溶液中, 是植物可以直接吸收利用的硅。硅对植物的形态特征、生理特征产生和植物体内其他营养元素分布有一定的影响。硅可以促进植物的光合作用, 提高根系活力, 增强植物抗病能

[收稿日期] 2023-08-23; [修回日期] 2024-04-10

[作者简介] 杨晓燕(1976-), 女, 云南楚雄人, 工程师, 主要从事X射线荧光光谱和电感耦合等离子体发射光谱的分析测试及实验室管理工作。

[基金项目] 云南现代农业绿色关键技术创新与平台建设(202102AE090053); 滇池流域农业绿色生产关键技术研究 with 体系构建(202102AE090030)

力,提高抗逆能力等^[1]。所以,准确测定土壤中的全硅对于改良土壤、促进农作物增产具有重要的指导意义。

目前,土壤中全硅测定主要采用动物胶凝聚重量法^[2-3]、波长色散X射线荧光光谱法^[4-8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9-12]。动物胶凝聚重量法操作烦琐、耗时,对高硅土壤测定准确度低;波长色散X射线荧光光谱法要求样品细度 ≤ 0.075 mm(200目以上)才能进行测定,样品研磨时间长,否则矿物效应和粒度效应会影响测定结果的准确性;电感耦合等离子体发射光谱法采用碳酸钠、四硼酸锂、偏硼酸锂等熔剂熔融前处理,都是采用碱熔酸化后进行测定,由于碱熔酸化后,试液盐含量高,雾化效果差,造成测定结果不稳定。因此,亟须开发一种前处理简单、检测快速、测定结果准确的土壤中全硅含量的测定方法。

本实验建立了酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中全硅含量,可解决现有土壤中全硅检测方法步骤烦琐、前处理时间长、测定结果不稳定的问题。本方法采用盐酸-硝酸-氢氟酸在100~110℃电热板上消解土壤样品,氢氟酸、水和氟硅酸可形成三元恒沸体系^[13],使四氟化硅不逸出,避免了长时间赶酸等复杂操作。选择土壤国家一级标准物质配制标准系列溶液,加入内标元素,利用内标法建立标准工作曲线。讨论了消解温度、盐酸-硝酸-氢氟酸混合酸组成及用量等前处理条件对测定结果的影响,采用电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤全硅含量,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Avio 200型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司):射频功率1 300 kW,雾化器流量0.7 L/min,辅助气流量0.2 L/min,等离子体气体流量12 L/min,蠕动泵转速20 r/min,观测方式为轴向,分析谱线波长为硅212.412 nm、铯343.489 nm。

1.2 主要试剂

土壤国家一级标准物质GBW07407a、GBW07406a、GBW07406、GBW07572、GBW07446、GBW07573、GBW07404、GBW07424、GBW07981、GBW074043,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

铯单元素标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),1 000 mg/L;铯内标工作溶

液,4 mg/L,由铯单元素标准储备溶液逐级稀释而成。

盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯;实验用水为超纯水(20℃电阻率为18 M Ω ·cm)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取土壤样品0.10 g(精确至0.000 1 g)放于250 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入5 mL盐酸、5 mL硝酸和10 mL氢氟酸,将聚四氟乙烯烧杯置于电热板上,于100℃加热分解,待体积为2~3 mL后取下,冷却到室温后,干过滤于250 mL塑料容量瓶中,加入4 mg/L铯内标工作溶液10 mL,用水稀释至刻度,摇匀,与硅标准溶液系列同时在电感耦合等离子体发射光谱仪上测定。随同样品做空白实验。

1.3.2 硅标准溶液系列配制

选取土壤国家标准物质GBW07407a(标准1)、GBW07406a(标准2)、GBW07406(标准3)、GBW07572(标准4)、GBW07446(标准5)、GBW07573(标准6)按1.3.1方法前处理,分别干过滤于250 mL塑料容量瓶中,再加入4 mg/L铯内标工作溶液10 mL,用水稀释至刻度,摇匀,得到一系列标准溶液,标准溶液系列中硅元素质量浓度如表1所示。

表1 标准溶液系列中硅元素质量浓度

Table 1 Mass concentration of silicon in standard

solution series		mg/L	
项目	$\rho(\text{Si})$	项目	$\rho(\text{Si})$
空白	0	标准4	126.56
标准1	63.01	标准5	146.26
标准2	84.71	标准6	165.22
标准3	106.35		

1.3.3 结果计算

全硅含量以质量分数计,按式(1)计算。

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ_1 —— 试样溶液中硅的质量浓度, mg/L;

ρ_0 —— 空白溶液中硅的质量浓度, mg/L;

V —— 试样定容体积, mL;

m —— 烘干试样的质量, g。

本实验试样定容体积为250 mL,平行测定结果相对偏差应 $\leq 5\%$,测定结果用平行测定结果的算术平均值表示。

2 结果与讨论

2.1 四氟化硅逸出实验

实验将25 mL 10%氢氟酸、54%水、36%氢氟酸的混合液在100~110℃下蒸发至2 mL,硅仅

损失了0.12 mg，当温度升高到120 ℃时蒸发至2 mL，硅损失了1.2 mg。因此在100~110 ℃时，10%氢氟酸、54%水、36%氟硅酸可形成三元恒沸体系，四氟化硅不逸出。从实验数据可知，用氢氟酸消解土壤样品时，如果控制加热条件，适当蒸发，可控制土壤中的硅不损失或损失极微。

2.2 样品前处理工艺条件优化

2.2.1 消解温度

选择土壤国家标准物质GBW07424、GBW07981

按1.3.1方法预处理，分别控制消解温度在80、90、100、110、120、130、150 ℃，得到的消解液稀释后用电感耦合等离子体发射光谱仪测定全硅，测定结果见表2。由表2可知，与标准物质认定值相比，80、90、120、130、150 ℃消解温度下全硅测定结果偏低，而100、110 ℃消解温度下全硅测定结果与标准物质认定值较吻合，说明此消解温度下氢氟酸、水和氟硅酸形成三元恒沸体系，四氟化硅未逸出。因此，本法选择消解温度为100 ℃。

表2 消解温度对硅测定结果的影响

Table 2 Effect of digestion temperature on silicon determination results

标准物质 编号	认定值 $w(\text{Si})/\%$	不同消解温度(℃)下测定值 $w(\text{Si})/\%$						
		80	90	100	110	120	130	150
GBW07424	30.59	26.34	28.76	30.56	30.49	30.19	29.87	28.97
GBW07981	34.46	31.26	32.89	34.42	34.38	34.20	32.45	32.06

2.2.2 混合酸组成

由于土壤基体复杂，需用混合酸消解，硝酸可以消解土壤中有机质，土壤中矿物态硅主要是石英、硅酸盐矿物，呈固定晶格结构形态，需氢氟酸消解打破矿物晶格。加入盐酸可以有效消解土壤中的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等，形成可溶性盐而使消解液澄清。为此，选择土壤国家标准物质(GBW074043 $w(\text{Si})$ 为34.89%)按1.3.1节方法预处理，用不同组成及用量的盐酸、硝酸、氢氟酸混合酸消解，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 $w(\text{Si})$ ，测定结果见表3。由表3可知，盐酸、硝酸、氢氟酸混合酸体积比为5:5:10、4:5:11、4:4:12时，消解液无残渣，全硅测定结果与标准物质认定值较吻合。本法选择盐酸、硝酸、氢氟酸体积比为5:5:10作为消解用酸。

表3 不同组成混合酸消解情况

Table 3 Digestion of mixed acid with different composition

混合酸 体积/mL	V(盐酸)/ mL	V(硝酸)/ mL	V(氢氟酸)/ mL	消解液 状态	残渣 量	测定值 $w(\text{Si})/\%$
20	9	9	2	灰黑	较多	
20	8	8	4	灰黑	较多	30.15
20	7	7	6	灰白	较少	34.35
20	6	6	8	浅黄	较少	34.66
20	5	5	10	澄清	无	34.85
20	4	5	11	灰白	无	34.87
20	4	4	12	灰白	无	34.86

2.3 校准曲线和检出限

由于土壤中硅的含量较高，为了提高测定的准确度，加入铈内标元素及利用分析线与内标线强度比进行标准化以抵消由于分析条件波动引起的谱线

强度波动。按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定，利用硅元素和铈内标元素谱线强度比为纵坐标，硅元素的质量浓度为横坐标，绘制工作曲线，线性范围、线性回归方程和线性相关系数见表4。在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定10次，以3倍标准偏差计算方法中Si元素的检出限，以4倍检出限为定量限，结果见表4。由表4可知，方法线性相关系数为0.999 9，线性较好，检出限较低。

表4 工作曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient, detection limit and quantitation limit of calibration curve

线性范围 $\rho(\text{Si})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关 系数	检出限 $w(\text{Si})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	定量限 $w(\text{Si})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
63.01 ~ 165.22	$y=1\ 605.78x-2\ 355.45$	0.999 9	3.3	13.2

2.4 精密度与回收率实验

按照实验方法测定第三次全国土壤普查云南试点县马龙区土壤剖面(样品编号221221021350b14、221221021350b44)中全硅，并进行精密度和回收率实验，结果见表5。从表5可以看出，测定结果

表5 精密度和回收率实验结果

Table 5 Precision and recovery test results

样品	11次测定 平均值 $w(\text{Si})/\%$	RSD ($n=11$)/ %	加标量 $w(\text{Si})/\%$	测定总量 $w(\text{Si})/\%$	回收 率/%
221221021350b14	24.2	2.6	6	30.1	98
			12	36.3	101
221221021350b44	20.5	3.8	10	30.6	101
			20	40.4	100

的相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 小于 3.8%, 回收率为 98% ~ 101%, 测定结果准确度高, 精密度好, 均满足分析测试要求。

3 样品分析

按照实验方法测定 GBW07404、GBW07424、GBW07981 共 3 个土壤国家标准物质中全硅, 结果见表 6。从表 6 可以看出, 采用酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中全硅, 测定结果与国家标准物质认定值较吻合, 误差在行业标准 HJ 974—2018《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法》规定的允许误差范围内。

表 6 土壤国家标准物质中硅的测定结果

Table 6 Determination results of silicon in soil national standard material

样品	测定值 $w(\text{Si})/\%$	认定值 $w(\text{Si})/\%$
GBW07404	23.68	23.79
GBW07424	30.62	30.59
GBW07981	34.47	34.46

4 结论

采用盐酸-硝酸-氢氟酸消解土壤样品, 通过基体匹配消除基体干扰, 内标法建立工作曲线, 直接用电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中全硅含量, 测定结果与标准物质证书结果基本一致。该方法适合大批量土壤中全硅的测定, 在实际工作中具有很好的推广价值。

[参考文献]

[1] 叶春. 硅肥应用技术与前景[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1994: 1-113.

[2] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2006: 119-122.

[3] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 220-223.

[4] 环境保护部. 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法: HJ 780—2015[S]. 北京: 中国环境出版社, 2015. Ministry of Environmental Protection. Soil and sediment-Determination of inorganic element-Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: HJ 780—2015 [S]. Beijing: China Environment Press, 2015.

[5] 李华, 贺春福, 袁秀顺, 等. 土壤中常量元素的 X 射线荧光光谱测定[J]. 分析化学, 1990, 18(6): 549-552.

LI H, HE C F, YUAN X S, et al. Determination of Major

Elements in Soil by X-Ray Fluorescence Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1990, 18(6): 549-552.

[6] 张莉娟, 刘义博, 李小莉, 等. 超细粉末压片法-X 射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 517-522.

ZHANG L J, LIU Y B, LI X L, et al. Determination of Major Elements in Stream Sediments and Soil by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Pressed-superfine Powder Pellets [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 517-522.

[7] 钟坚海, 叶华欣, 李泳涛, 等. 压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中主、次及微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(6): 34-39.

ZHONG J H, YE H X, LI Y T, et al. Determination of Major, Minor and Micor Elements in Soils and Sediments by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Pellet [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 34-39.

[8] 喻德科. X 射线荧光光谱铝环-双层压片法测定土壤中常量和微量元素[J]. 分析测试通报, 1992, 11(5): 84-87.

YU D K. Determination of Major and Trace Elements in Soil by X-Ray Fluorescence Spectrometry with Al Ring-double Layer Pellets Method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 1992, 11(5): 84-87.

[9] 生态环境部. 土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 974—2018[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.

Ministry of Ecology and Environmental. Soil and sediment-Determination of 11 elements-Alkaline fusion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry: HJ 974—2018[S]. Beijing: China Environment Press, 2018.

[10] 金燕, 武中波, 李广柱, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法对土壤和沉积物中硅的测定[J]. 环境化学, 2012, 31(4): 558-559.

JIN Y, WU Z B, LI G Z, et al. Determination of silicon in soil and sediments by alkali melting and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(4): 558-559.

[11] 王龙山, 郝辉, 王光照, 等. 偏硼酸锂熔矿-超声提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石水系沉积物土壤样品中硅铝铁等 10 种元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 287-290.

WANG L S, HAO H, WANG G Z, et al. Determination of 10 Elements including silicon, Iron and Aluminum in Rock, Stream Sediment and Soil Samples by ICP-AES with Lithium Metaborate Fusion and Ultrasonic Extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4): 287-290.

[12] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 240-241.

[13] 赵中一, 何应律. 岩石矿物分析导论[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1993: 53-54.