

电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定土壤中水溶性硫酸根

胡家祯^{1,2}, 王琳^{*1}, 刘军^{1,2}, 申硕果¹, 于亚辉¹, 韩志轩²

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南郑州 450012;

2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北廊坊 065000)

摘要:通常采用 EDTA 滴定法测定土壤中水溶性硫酸根, 但该方法操作繁琐、分析周期较长。为了适应大批量样品分析, 实验通过对振荡浸取温度、时间、频率的优化, 选择室温为 22~28℃ 时, 使用新制备的去离子水采用回旋振荡方式对土壤样品振荡浸取 10 min, 经高速冷冻离心机离心使固液完全分离, 从而建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定土壤中水溶性硫酸根的分析方法。在选定的测定条件下, 硫酸根的质量浓度在 0.1~500 μg/mL 范围内与其对应的发射强度呈线性关系, 校准曲线的线性相关系数 $r=0.9999$ 。方法的检出限为 0.26 μg/g。按照实验方法测定土壤有效态一级标准物质 GBW07412a、GBW07414a、GBW07415a、GBW07417a、GBW07459、GBW07461 中水溶性硫酸根, 结果与认定值的相对误差(RE)为 -4.8%~4.4%, 相对标准偏差(RSD, $n=12$)均不大于 3.3%, 满足中华人民共和国地质矿产行业标准土地质量地球化学评价规范 DZ/T 0295—2016 的分析质量要求。选择雄安新区酸性、碱性土壤样品和土壤有效态一级标准物质 GBW07413a、GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a, 分别按照实验方法和 NY/T 1121.18—2006 滴定法、GB 8538—2016 离子色谱法进行测定, 结果无显著性差异。

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱法; 土壤; 水溶性硫酸根; 回旋振荡

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)11-0012-06

土壤盐渍化主要是指钠、钾、钙、镁等的硫酸盐、氯化物、碳酸盐和重碳酸盐在土壤中沉积。这些阴、阳离子在雨水冲刷和径流的作用下, 进入地表水和地下水的循环, 严重影响生态平衡^[1]。随着“土十条”的提出, 土壤的污染调查与修复被重点关注。目前, 国内外对土壤中重金属阳离子存在形态及对环境的影响已做过大量的研究, 对于阴离子在土壤中吸附研究很少。开展阴离子(硫酸根、硝酸根等)在土壤中吸附的研究, 将有助于更加深入地了解阴离子在土壤中的动态变化特征, 进而为土壤及地下水资源的保护、对土木工程的影响及制定合理的改良方案等方面提供科学依据, 指导生产实践。

目前, 硫酸根的测定方法较为成熟, 已形成标准的方法在岩石矿物方面如岩盐及芒硝^[2]、冰晶石^[3]、明矾石^[4]等产品中主要采用重量法测定; 天然卤水

及盐水^[2]、天然矿泉水^[5]、土壤^[6]中水溶性硫酸根通常采用滴定法测定; 地下水^[7-8]、大气降水^[9]、天然矿泉水^[5]等水质检验中硫酸根一般采用离子色谱法^[5,7,9]或分光光度法^[5,8]测定。其中重量法、滴定法、分光光度法消耗试剂较多、分析流程繁琐, 不能满足快速分析的要求; 而离子色谱法分析速度相对较快, 但色谱柱价格较高、使用寿命短、分析成本较高。而电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、精密性好、基体干扰小、动态线性范围宽、分析速度快等优点, 已在硫酸根的测定中应用越来越广。其中应用最多的是采用直接法和间接法测定地表水、地下水、及天然矿泉水^[10-14]中硫酸根。2011年, 靳芳^[15]、张新卫^[16]利用 ICP-AES 分别测定了光卤石矿和岩土中硫酸根, 但使用 ICP-AES 测定土壤中水溶性硫酸根鲜见报道。随着全

收稿日期: 2018-07-18

基金项目: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目 (AS2016P03)

作者简介: 胡家祯(1978—), 男, 工程师, 主要从事岩矿测试分析方法研究; E-mail: 1051207206@qq.com

* 通讯联系人: 王琳(1970—), 女, 教授级高级工程师, 主要从事岩矿测试分析方法研究; E-mail: wanglin0630@126.com

国土污染调查项目的深入开展,采用现有的土壤检测规范^[6]无法满足大量土壤样品快速分析的需求。本文将 ICP-AES 应用到土壤中水溶性硫酸根的测定,由于 ICP-AES 测定硫酸根时不受碳酸根的影响,因此,不用消除蒸馏水中二氧化碳,直接使用新制备的去离子水进行浸取,通过离心使水土分离,过滤除去悬浮物,直接上机测定,操作简便,成本低廉,适合大批量土壤样品分析。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP6300 Radial 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司);CID 检测器,高盐雾化器。仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-AES 工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-AES

参数 Parameter	数值 Value	参数 Parameter	数值 Value
高频发射功率/W	1150	冲洗泵速/(r/min)	50
冷却气(Ar)流量/(L/min)	12	分析泵速/(r/min)	50
辅助气(Ar)流量/(L/min)	0.5	溶液提升量/(mL/min)	1.5
雾化气压力/MPa	0.2	样品冲洗时间/s	10
观测高度/mm	12	积分时间短波/s	15
测量方式	峰面积	积分时间长波/s	6

HY-8A 数显调速多用振荡器(金坛顺华);GL-21M 高速冷冻离心机(上海卢湘仪)。

1.2 主要试剂

硫酸根标准储备溶液:1.00 mg/mL,准确称取 0.7394 g 无水硫酸钠(光谱纯,110 °C 烘干),使用二次去离子水溶解,并移入 500 mL 容量瓶,以二次去离子水定容,摇匀。

硫酸根标准工作溶液:500 μg/mL,分取 50 mL 硫酸根标准储备溶液于 100 mL 容量瓶,以二次去离子水定容,摇匀。

土壤有效态标准物质 GBW07412a、GBW07413a、GBW07414a、GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a、GBW07459、GBW07461(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

实验用水为新制备的去离子水。

1.3 实验方法

准确称取 30 g(精确至 0.01 g)通过 2 mm 筛孔的风干土壤样品,放入 250 mL 大口塑料离心瓶中,准确加入 150 mL 水,拧紧瓶盖。充分混匀后置于数显调速多用振荡器上,将振荡频率调节为 230~

240 r/min,以回旋振荡浸取方式在温度为 22~28 °C 的情况下振荡浸取 10 min,立即取下,置于已调节转速为 5000 r/min、温度为 25 °C 的高速冷冻离心机中离心 10 min。用慢速定性滤纸过滤消除待测液中悬浮物,在选定的仪器条件下,以 S 180.731{486} nm 作为分析线,用 ICP-AES 测定待测清液中水溶性硫酸根。

2 结果与讨论

2.1 振荡温度

在化学浸取试验中,浸取的环境温度或浸取液的温度直接影响各元素的浸取率,在农业部颁发的 NY/T 1121.18—2006《土壤检测 第 18 部分:土壤硫酸根离子含量的测定》规范中没有规定浸取的环境温度。试验选择 3 个土壤有效态标准物质 GBW07412a、GBW07414a、GBW07417a,分别设置振荡温度为 12、16、20、24、28 °C,其他操作同实验方法,结果见图 1。从图 1 可以看出,温度低于 20 °C 时,浸取结果明显偏低,尤其是高含量的样品偏低更为明显。因此,本法选择振荡温度为 22~28 °C。

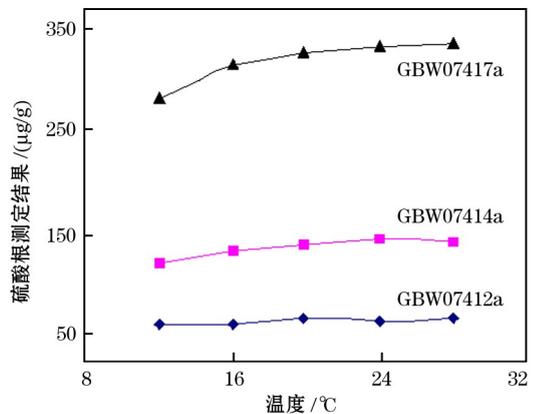


图 1 温度对浸取结果的影响

Fig. 1 The influence of temperature on the extraction results

2.2 振荡浸取时间

在 NY/T 1121.18—2006 规范中规定振荡浸取时间为 3 min,对于水土易于混合、硫酸盐易溶的样品来说,3 min 浸取时间能够满足浸取率的要求;但对于黏重土壤以及含腐植物和含硫酸钙(中溶岩)较多的土壤,3 min 浸取时间明显不足。试验选择 4 个不同地区的土壤有效态标准物质 GBW07414a、GBW07416a、GBW07417a、GBW07461,分别设置不同的浸取时间,其他操作同实验方法,结果见表 2。

结果表明,当样品中有机质及水溶性钙镁含量较低时(GBW07416a),水溶性硫酸根的含量受浸取时间的影响较小;而有机质及水溶性钙镁含量相对较高时(GBW07414a、GBW07417a、GBW07461),水溶性

硫酸根随浸取时间的增长浸取率逐渐增大,在振荡时间为7~9 min时,浸取率满足实验要求,为了确保样品中水溶性硫酸根完全浸取,选择振荡浸取时间为10 min。

表 2 浸取时间对水溶性硫酸根测定结果的影响

Table 2 The influence of extraction time on the determination results of water soluble sulfate $\mu\text{g/g}$

标准物质编号 CRM No.	认定值 Certified				测定值 Found					
	水溶性盐 Water soluble salt			有机质 Org	3 min	5 min	7 min	9 min	10 min	12 min
	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}							
GBW07414a	139	174	13	14 600	125	129	138	145	139	143
GBW07416a	70	22	3.8	7 300	68	72	73	71	67	72
GBW07417a	335	166	25	38 500	284	315	327	339	336	343
GBW07461	92	165	15	17 000	75	84	89	94	96	90

2.3 振荡频率

振荡频率也是影响浸取率的一个重要因素。振荡频率越快,单位时间内固液接触频率越大,浸取率越高,尤其对粘重土壤以及含腐植物和含硫酸钙(中溶岩)较多的土壤样品。试验选择4个土壤有效态标准物质 GBW07414a、GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a,分别设置振荡频率为120、150、180、210、240、260 r/min,其余操作同实验方法,结果见图2。结果表明,当振荡器频率小于200 r/min时,水溶性硫酸根含量相对较高(大于200 $\mu\text{g/g}$)、不宜浸取的样品浸取率明显偏低,当频率大于210 r/min时,浸取量基本达到平衡,因此,将振荡器的频率调节在230~240 r/min进行振荡浸取。

180.713{486} nm、S 182.034{485} nm 和 S 182.624{484} nm 3条谱线,其中 S 180.713{486} nm 灵敏度最强,而且峰形好、背景简单、基体干扰小,因此,选择 S 180.713{486} nm 作为分析谱线。

干扰效应是分析化学中最复杂的问题之一,ICP-AES的干扰效应,是指样品中除了待测物以外的共存组分对分析信号产生影响,最终导致分析结果出现系统误差的现象。ICP-AES的干扰主要分为光谱干扰和非光谱干扰。非光谱干扰主要由基体效应产生,ICP-AES由于具有较强的抗干扰能力,在测定硫时,尽管在土壤样品中大量存在钾、钠、钙、镁、铝、铁、硅等阳离子和氯、硝酸根、磷酸根等阴离子,但采用水浸取土壤样品,可浸取的盐类相对较少,因此,由基体产生的非光谱干扰可直接通过基线背景消除。选用不同性质的土壤有效态标准物质,通过反复试验确定选择左2、右2的方式进行背景校正。与此同时,在选定的实验条件下,在10 $\mu\text{g/mL}$ 硫酸根标准溶液中加入一定量的干扰元素,同样证明,1000倍的K、Na、Ca、Mg、Al、Fe、Si、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 对S 180.713{486} nm产生基体干扰可通过左2、右2的背景校正方式进行校正。

光谱干扰主要是指在待测硫元素谱线周围存在强度较大的元素谱线而产生的干扰,其表观信号强度=待测物分析信号强度+总干扰信号强度。硫的测定谱线主要集中在180~183 nm,而在180 nm附近干扰分析线很少,因此,产生的光谱干扰也较少。在S 180.713{486} nm周围信号较强的谱线干扰主要是Mg 180.678 nm,其次为Al 180.742 nm和Si 180.801 nm,在10 $\mu\text{g/mL}$ 硫酸根标准溶液中加入一定量的干扰元素,证明1000倍的Mg、Al、Si对硫

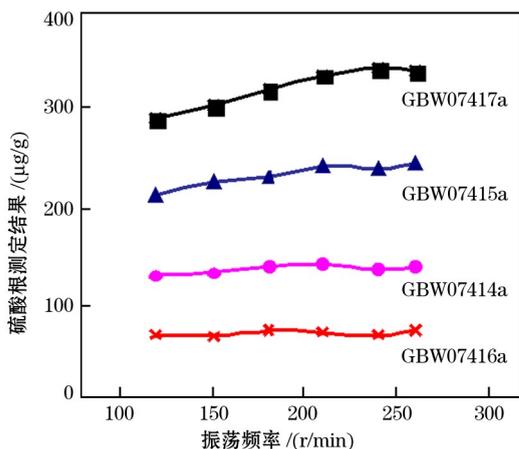


图 2 振荡频率对浸取结果的影响

Fig. 2 The influence of oscillation frequency on the results of leaching

2.4 分析谱线的选择和干扰的消除

在ICP-AES仪器谱线库中硫的特征谱线有S

的测定产生光谱干扰可忽略不计。

2.5 校准曲线和检出限

在最佳的仪器条件下测定标准溶液系列,以硫酸根的质量浓度 ρ 为横坐标,对应的发射强度 I 为纵坐标,绘制校准曲线,见图 3。结果表明,硫酸根的质量浓度在 $0.1 \sim 500 \mu\text{g}/\text{mL}$ 内,校准曲线线性关系较好,相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

在同样条件下按照实验方法对空白溶液连续测定 20 次,以 3 倍标准偏差计算方法的检出限,硫酸根的检出限为 $0.26 \mu\text{g}/\text{g}$;以 10 倍标准偏差计算方法的测定下限为 $0.87 \mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.6 精密度和正确度试验

按照实验方法测定土壤有效态一级标准物质 GBW07412a、GBW07414a、GBW07415a、GBW07417a、GBW07459、GBW07461 中水溶性硫酸根,结果见表 3。结果表明,相对误差(RE)为 $-4.8\% \sim 4.4\%$,测

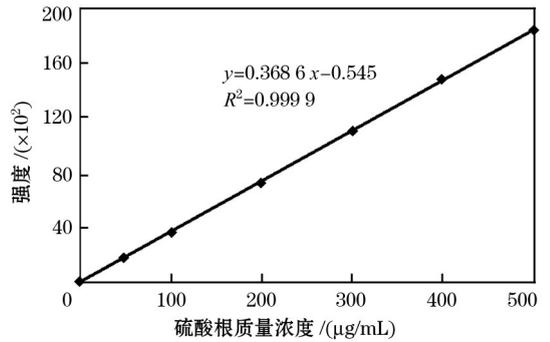


图 3 校准曲线

Fig. 3 Calibration curve

定结果的相对标准偏差(RSD, $n = 12$)均不大于 3.3% ,满足中华人民共和国地质矿产行业标准土地质量地球化学评价规范 DZ/T 0295—2016 的分析质量要求。

表 3 土壤有效态一级标准物质中水溶性硫酸根的测定结果

Table 3 The results of determination of water soluble sulfate in primary reference material of available state of soil

标准物质编号 Standards No.	样品性质 Sample property	认定值 Certified/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	本法 Proposed method		相对误差 RE/%
			测定值 Found/($\mu\text{g}/\text{g}$)	相对标准偏差 RSD ($n = 12$)/%	
GBW07412a	辽宁棕土壤	64	66.8	3.3	4.4
GBW07414a	四川紫色土壤	139	137	0.90	-1.4
GBW07415a	湖北水稻土壤	236	241	1.6	2.1
GBW07417a	广东水稻土壤	335	340	1.3	1.5
GBW07459	新疆灰钙土	120	115	2.1	-4.2
GBW07461	安徽潮土	92	87.6	2.3	-4.8

2.7 方法比对试验

选择雄安新区酸性(RC11903、RC13203、RC26030)、碱性(RC09202、AX18706、GY07912)土壤样品和土壤有效态一级标准物质 GBW07413a、

GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a,按照实验方法和滴定法(NY/T 1121.18—2006)^[6]、离子色谱法(GB 8538—2016)^[7]分别测定,结果见表 4。结果表明,测定值无显著性差异。

表 4 比对试验结果

Table 4 Comparison of test results

样品编号 Sample No.	样品性质 Sample property	pH	认定值 Certified/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	本法 Proposed method		滴定法 Titration		离子色谱法 Ion chromatography	
				测定值 Found/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD ($n = 6$)/ %	测定值 Found/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD ($n = 6$)/ %	测定值 Found/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD ($n = 6$)/ %
				GBW07413a	河南黄潮土	6.80	125	122	1.9
GBW07415a	湖北水稻土	8.15	236	245	1.6	251	2.2	247	1.9
GBW07416a	江西红壤	4.71	70	72.7	2.9	76.9	4.3	73.6	2.7
GBW07417a	广东水稻土	6.80	335	334	1.7	325	2.6	334	2.1
RC11903	雄安酸性土	6.54	176	176	2.6	186	3.5	178	2.8
RC13203	雄安酸性土	6.80	60.5	60.5	3.9	57.8	5.2	61.2	3.6
RC26030	雄安酸性土	6.90	241	241	1.8	245	2.6	239	1.7
RC09202	雄安碱性土	8.11	96.2	96.2	2.9	93.2	3.6	95.8	2.6
AX18706	雄安碱性土	8.29	7620	7620	3.8	7886	4.5	7539	4.0
GY07912	雄安碱性土	7.85	3037	3037	4.1	2853	4.8	3096	4.3

4 结语

本方法操作快速简便,实用性强,与其他方法相比,极大地提高了分析效率,节约了分析成本,适用于大批量样品分析。精密度、正确度、检出限等技术指标均满足土地质量地球化学评价规范分析质量要求,已用于实际生产中。通过实验室间精密度协作试验,统计出方法的重复性限 r 和再现性限 R ,可申请批准为相关标准方法,为土壤环境保护和污染治理提供技术支撑,在促进全国土壤污染状况调查的分析进程发挥重要作用。该方法适用范围广,也可用于地表水和地下水中硫酸根的测定。

参考文献:

[1] 徐光耀,张晨,李晓燕.硝酸根、硫酸根、氯离子在土壤中的吸附研究[J].北京农业,2016,6(2):152-153.
XU Guang-yao, ZHANG Chen, LI Xiao-yan. Study on adsorption of nitrate, sulfate and chloride ions in soil[J]. Beijing Agriculture, 2016, 6(2): 152-153.

[2] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析:第2分册[M].4版,北京:地质出版社,2011.

[3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会,全国有色金属标准化技术委员会.YS/T 273.8—2006 冰晶石化学分析方法 第8部分:硫酸钡重量法测定硫酸根含量[S].北京:中国标准出版社,2006.

[4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会,化学工业化学矿标准化技术委员会.HG/T 2957.4—2004 明矾石矿石中硫酸盐硫含量的测定 硫酸钡重量法[S].北京:中国标准出版社,2004.

[5] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.GB 8538—2016 食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法[S].北京:中国标准出版社,2016.

[6] 中华人民共和国农业部.NY/T 1121.18—2006 土壤检测第18部分:土壤硫酸根离子含量的测定[S].北京:中国标准出版社,2006.

[7] 中华人民共和国地质矿产部.DZ/T 0064.51—93 地下水水质检验方法 离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根[S].北京:中国标准出版社,1993.

[8] 中华人民共和国地质矿产部.DZ/T 0064.67—93 地下水水质检验方法 对氨基二甲基苯胺比色法测定硫化物紫外可见分光光度计[S].北京:中国标准出版社,1993.

[9] 国家环境保护局,国家技术监督局.GB/T 13580.5—1992 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法[S].北京:中国标准出版社,1992.

[10] 陈奎.电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定地表

水和地下水中硫酸根[J].冶金分析,2016,36(9):73-76.
CHEN Kui. Indirect determination of sulfate in surface water and groundwater by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(9): 73-76.

[11] 王玉功,倪能,杨发旺.电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水和地下水中的硫酸根、磷酸根和硼酸[J].中国无机分析化学,2012,2(4):35-38.
WANG Yu-gong, NI Neng, YANG Fa-wang. Determination of sulfate, phosphate and borate in surface water and underground water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analysis Chemistry, 2012, 2(4): 35-38.

[12] 阳国运,唐裴颖.电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水和地下水中的硫酸根[J].岩矿测试,2009,28(2):176-178.
YANG Guo-yun, TANG Pei-ying. Determination of sulfate in surface water and underground water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2): 176-178.

[13] 王力君,石华.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定天然矿泉水中的硫酸根[J].中国无机分析化学,2014,4(4):16-17.
WANG Li-jun, SHI Hua. Direct determination of sulfate in natural mineral water by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analysis Chemistry, 2014, 4(4): 16-17.

[14] 高玲,杨元,谯斌宗,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定水中硫酸盐方法研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(7):1234-1237.
GAO Ling, YANG Yuan, QIAO Bin-zong, et al. Study on determination of sulfate in water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory, 2008, 18(7): 1234-1237.

[15] 靳芳,王洪彬,王英.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定光卤石矿中钾、钠、钙、镁和硫酸根[J].理化检验:化学分册,2011,47(10):1198-1199.
JIN Fang, WANG Hong-bin, WANG Ying. ICP-AES Determination of potassium, sodium, calcium, magnesium and sulfate in carnallite[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(10): 1198-1199.

[16] 张新卫,张明翠.电感耦合等离子体发射光谱法测定岩土浸出液中硫酸根[J].现代科学仪器,2011,6(3):104-104.
ZHANG Xin-wei, ZHANG Ming-cui. Determination of sulfate in geotechnical leaching solution by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Modern Scientific Instruments, 2011, 6(3): 104-104.

Determination of water soluble sulfate in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

HU Jia-zhen^{1,2}, WANG Lin^{*1}, LIU Jun^{1,2}, SHEN Shuo-guo¹
YU Ya-hui¹, HAN Zhi-xuan²

(1. Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China; 2. UNESCO, International Center on Global-scale Geochemistry, Langfang 065000, China)

Abstract: The content of water soluble sulfate in soil is usually determined by EDTA titration method. However, it has some disadvantages such as complex operation and long analysis period. In order to adapt to analysis of samples in large quantities, the temperature, time and frequency for oscillation leaching were optimized. The soil samples were oscillated and leached by cyclotron oscillation for 10 min using the freshly prepared deionized water at room temperature in range of 22-28 °C. The solid and liquid could be completely separated through high speed freezing centrifuge. Consequently, a kind of method for the direct analysis method of water soluble sulfate in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. Under the selected testing conditions, the mass concentration of sulfate in range of 0.1-500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ had a linear relationship with the corresponding emission intensity, and the linear correlation coefficient of calibration curve was $r=0.9999$. The detection limit of method was 0.26 $\mu\text{g}/\text{g}$. The content of water soluble sulfate in primary reference materials of available state of soil (including GBW07412a, GBW07414a, GBW07415a, GBW07417a, GBW07459 and GBW07461) was determined according to the experimental method. The relative errors (RE) between found results and certified values were between -4.8% and 4.4% , and the relative standard deviations (RSD, $n=12$) were all not more than 3.3% , which could meet the analysis quality requirements of Industrial Standard for Geology and Mineral of the People's Republic of China (Specification of Land Quality Geochemical Assessment, DZ/T 0295-2016). The proposed method was applied for the determination of acid and alkaline soil samples from Xiong'an New Area as well as primary reference materials of available state of soil (GBW07413a, GBW07415a, GBW07416a and GBW07417a). Compared to titration method (NY/T 1121.18-2006) and ion chromatography (GB 8538-2016), the found results by experimental method had no significant difference.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; soil; water soluble sulfate; cyclotron oscillation