

前 言

本标准是对 GB/T 7879—1987《森林土壤有效铜的测定》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位,不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

土壤中的有效铜常用一定浓度的强酸或螯合剂浸提,酸性土壤和中性土壤常用 0.1 mol/L 盐酸浸提,而石灰性土壤常用 EDTA 或 DTPA 溶液浸提。浸出液中的铜,可以用比色法、原子吸收分光光度法测定。测定铜的显色剂应用比较广泛的有 DDTc(二乙基二硫代氨基甲酸钠,又称铜试剂)和双硫脲,土壤分析中用得较多的是 DDTc,其优点是简便易行、稳定且准确,不需要贵重的仪器。原子吸收分光光度法测定铜,简便而且快速,是一种理想的铜的测定方法,应用得很广泛。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7879—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、杨光滢、屠星南、张萍。



中华人民共和国林业行业标准

LY/T 1260—1999

森林土壤有效铜的测定

Determination of available copper in forest soil

1 范围

本标准规定了采用 DDTC 比色法和原子吸收分光光度法测定森林土壤微量元素分析中有效铜的方法。

本标准适用于森林土壤微量元素分析中有效铜的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

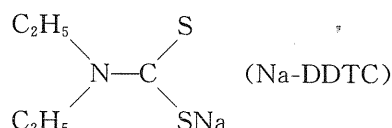
LY/T 1258—1999 森林土壤有效硼的测定

3 DDTC 比色法

3.1 方法要点

土壤中有效铜常用一定浓度的强酸或螯合剂浸提。酸性土壤或中性土壤常用 0.1 mol/L 盐酸浸提,而石灰性土壤则常用 EDTA 或 DTPA 溶液浸提。浸出液中的铜,可以用比色法、极谱法和原子吸收分光光度法进行测定。

铜的显色剂应用较广的有双硫脲和 DDTC(二乙基二硫代氨基甲酸钠,又称铜试剂)。DDTC 钠盐可用作 Cu^{2+} 的显色试剂:



DDTC 与 Cu^{2+} 在 pH4~11 间形成棕黄色络合物,用有机溶剂萃取后比色测定。在三氯甲烷或四氯化碳溶液中,此络合物的最大吸收峰在波长 435~440 nm 处;浓度在 0.1~5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜范围内符合比尔定律;摩尔吸收系数 $\epsilon_{435\sim440} = 1.30 \times 10^4 \sim 1.60 \times 10^4$ 。使用 DDTC 的钠盐时,选择性较差,铁、锰、钴、镍等元素干扰铜的测定。铁(Fe^{3+})与 DDTC 生成棕黑色化合物或沉淀,一般可加入柠檬酸掩蔽铁。但多于 5 mg 的铁应分离除去。在柠檬酸盐存在下,加入掩蔽剂 EDTA 能消除铁、锰、钴、镍的干扰,但应注意控制溶液的酸度,使之保持在 pH8.0~8.8。pH>9 时,EDTA 将使铜的萃取不完全。Cu-DDTC 络合物对光敏感,但在强光下至少在 30 min 内稳定,在漫射光下则可在数小时内稳定。

3.2 试剂

3.2.1 0.1 mol/L 盐酸:8.2 mL 浓盐酸稀释至 1 L。

3.2.2 DTPA 浸提剂(pH7.30):其成分为 0.005 mol/L DTPA-0.01 mol/L CaCl_2 -0.1 mol/L TEA。1.967 g DTPA(二乙基胺五乙酸, $[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{NCH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{COOH}$,分析纯)溶于 14.92 g(或 13.3 mL)TEA[三乙醇胺, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}$,分析纯]和少量水中;再将 1.47 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)

国家林业局 1999-07-15 批准

1999-11-01 实施

溶于水中,一并转入 1 L 容量瓶中,加水至约 950 mL,在 pH 计上用 6 mol/L 盐酸调节 pH 至 7.30(每升浸提剂约需加 6 mol/L 盐酸 8.5 mL),最后用水定容,贮于塑料瓶中,几个月内不会变质。

3.2.3 200 g 柠檬酸铵溶液:用分析纯试剂配制,并需用双硫脲-四氯化碳萃取,除去金属杂质,萃取时溶液用柠檬酸调节至 pH2.5。

3.2.4 50 g/LEDTA 二钠盐溶液:用分析纯配制。

3.2.5 1 g/L 酚酞指示剂溶液。

3.2.6 DDTC-氯化钠混合粉剂:1 份 DDTC 与 9 份氯化钠(分析纯)在玛瑙研钵中磨细混匀,贮于玻璃塞瓶中。

3.2.7 四氯化碳(CCl_4 ,分析纯)。

3.2.8 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜标准溶液:0.3928 g 硫酸铜(未风化的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶于 0.5 mol/L 硫酸中,用 0.5 mol/L 硫酸定容成 1 L,成为浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜的贮备标准溶液。将此溶液用水再稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜标准溶液。

3.3 主要仪器

往复振荡机;125 mL 分液漏斗;分光光度计;硬质玻璃烧杯和锥形瓶;塑料瓶(150~180 mL,有塞)。

3.4 测定步骤

3.4.1 待测液的制备:酸性土用 0.1 mol/L 盐酸浸提。称取 10.0 g 通过 2 mm 尼龙筛的风干土放入 150~180 mL 塑料瓶中,加 50.0 mL 0.1 mol/L 盐酸,用振荡机振荡 1.5 h,过滤得清液。

石灰性土用 DTPA 浸提剂:称取 25.0 g 通过 2 mm 尼龙筛的风干土放入 150~180 mL 塑料瓶中,加 50.0 mL DTPA 浸提剂,在 25℃ 时用振荡机振荡 2 h,过滤得清液。

3.4.2 测定:吸取 25.0 mL 清液(含铜 50 μg 以下)于 50 mL 硬质烧杯中,在电炉上小心蒸干。移入高温电炉中,在 450℃ 灰化,冷却后用 6 mol/L 盐酸溶解残渣,将全部灰分溶液转移到 125 mL 分液漏斗中。加 10 mL 200 g/L 柠檬酸铵溶液,10 mL 50 g/L EDTA 溶液和 3 滴酚酞指示剂,加氨水使溶液颜色刚刚开始变红。加 0.3 g DDTC-氯化钠混合粉剂,稍加摇动使完全溶解。约 10 min 后反应完全。准确地加入 10.00 mL 四氯化碳,振荡 5 min,放置分层后,放出四氯化碳层,用干滤纸直接滤入比色杯中,于 435 nm 波长处比色测定。

3.4.3 工作曲线的绘制:吸取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜标准溶液 0,1,2,3,4,5 mL,分别放入分液漏斗中,按上述步骤进行比色测定,绘制工作曲线。

3.5 结果计算

$$W_{\text{Cu}} = \frac{c \times V \times t_s}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: W_{Cu} ——有效铜(Cu)含量,mg/kg;

c ——由工作曲线查得铜的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V ——显色液体积,10 mL;

t_s ——分取倍数 [$t_s = \text{浸提时所用浸提剂体积}(\text{mL}) / \text{测定时吸取浸出液体积}(\text{mL}) = 50/25$];

m ——土壤样品质量,g。

3.6 允许偏差

按 LY/T 1258—1999 中第 7 章的规定。

注

- 1 由于土壤含铜量低,而又是用的金属,试样的采集和处理过程中应注意避免污染。采样工具、包装、贮存、风干、粉碎和过筛都应尽量避免使用金属制品,尤其是铜制品。试剂也应注意检验和纯化。
- 2 用 DTPA 溶液浸提石灰性土壤中有有效铜时,浸提条件必须标准化:即土壤盛在 150~180 mL 塑料瓶中,使用往复振荡机,每分钟往复振荡 180 次,浸提时室温应保持在 25℃ 左右,浸提剂的 pH 值应为 7.30,浸提时间为 2 h,都要严格遵守。

3 萃取工作应在漫射光下进行,避免强光直接照射。

4 原子吸收分光光度法

4.1 方法要点

在乙炔-空气火焰中,用原子吸收分光光度法测定铜并无干扰,不受火焰和灯电流强弱的影响,常被用作校验仪器工作情况和分析步骤的标准。铜的共振线很多,都可以用作分析线。可以按照铜的浓度范围选择适当的铜线。溶液中的铜的浓度较高时,可选择灵敏度较低的共振线而不必稀释待测液。常用的铜线和灵敏度如表 1。

表 1 铜线灵敏度

铜 线, nm	灵敏度(1%吸收,含铜, $\mu\text{g/mL}$)
324.7	0.1
327.4	0.3
222.6	2
249.2	10
444.2	55

4.2 试剂

同 3.2。

4.3 主要仪器

往复振荡机;原子吸收分光光度计。

4.4 测定步骤

4.4.1 土壤有效铜的浸提方法同 3.4.1,浸出液可直接用原子吸收分光光度计在 324.7 nm 波长处测定铜。

4.4.2 工作曲线的绘制:用 0.1 mol/L 盐酸或 DTPA 溶液配制浓度为 0.1~4 $\mu\text{g/mL}$ 铜标准系列溶液,在原子吸收分光光度计上于同样条件下测定吸收值后绘制工作曲线。

4.5 结果计算

$$\text{有效铜(Cu, mg/kg)} = c \times r \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: c ——由工作曲线查得铜的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

r ——液土比(r =浸提时浸提剂毫升数/土壤克数)。

4.6 允许偏差

按 LY/T 1258—1999 中第 7 章的规定。