

前 言

本标准是对 GB/T 7880—1987《森林土壤有效锌的测定》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。

酸性土壤和中性土壤测定有效锌最常用的浸提剂是 0.1 mol/L 盐酸,浸出的锌量与曲雷法测得的相符,石灰性和中性土壤用酸度为 7.3 的 DTPA(二乙基胺五乙酸)-氯化钙-TEA(三乙醇胺)浸提剂,该溶液中所含的氯化钙与土壤中的碳酸钙平衡,使碳酸钙不被溶解,浸出的有效铁、有效锰、有效铜可以一起测定,DTPA 浸提剂所浸出的微量元素中以锌的浸出量与林木生长相关最佳。浸出液中的锌可用比色法和原子吸收分光光度法测定。比色法测定锌的显色试剂有双硫脲(简作 DZ)、双萘脲(DN)、锌试剂、二乙基二硫氨基甲酸钠(DDTC)等,其中双硫脲是测定锌最常用的显色试剂。测定锌的比色法灵敏度高,不需要昂贵的设备,但比色法测定过程较长,萃取时要严格控制酸度,否则再现性不好;原子吸收分光光度法测定锌的灵敏度和准确度都较高,极为简便迅速,是一种满意的测定方法。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7880—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。



森林土壤有效锌的测定

Determination of available zinc in forest soil

1 范围

本标准规定了采用双硫脲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锌的方法。

本标准适用于森林土壤微量元素分析中有效锌的测定。

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

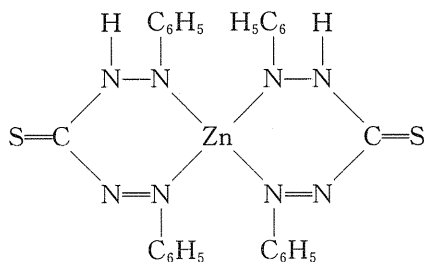
LY/T 1260—1999 森林土壤有效铜的测定

3 双硫脲比色法

3.1 方法要点

本方法酸性土壤用 0.1 mol/L 盐酸浸提;石灰性和中性土壤用 DTPA 浸提。

锌与双硫脲(简作 D_2)反应生红色螯合物——双硫脲的酮型盐,即第一双硫脲盐 $Zn(HD_2)_2$,结构如下:



$Zn(HD_2)_2$ 不溶于中性水溶液和无机酸的水溶液,能溶于四氯化碳或三氯甲烷中,使溶液呈现紫红色,可利用作锌的比色测定。其最大吸收值的波长在 538 nm 处,对含柠檬酸的溶液来说,用双硫脲-三氯甲烷溶液萃取锌的最适 pH 为 8.2~8.5,在其他 pH 时的萃取百分率降低。因此,必须严格控制酸碱度。同时萃取出的元素如铜、钴、镍、铅等能干扰锌的比色测定。由于 $Zn(HD_2)_2$ 在稀酸中(例如 0.01 mol/L 盐酸)能被破坏, Zn^{2+} 即进入水相(称为用酸反萃取),而铜及一些干扰元素的双硫脲盐则对酸稳定,仍然存在于有机相中,故可使干扰元素与 Zn 分离。然后再用 DDTC 掩蔽水相中的其他干扰元素,继续萃取后比色测定。由于 D_2 能与多种金属离子反应,专一性不强,也可以用调节溶液酸度的办法使 Zn 与其他金属分离,例如先在 pH2.5 时萃取分离铜,再在 pH8.3 时萃取 Zn 进行测定。

3.2 试剂

3.2.1 0.1 mol/L 盐酸溶液:8.2 mL 盐酸(分析纯)用去离子水稀释至 1 L。

3.2.2 DTPA 浸提剂:同 LY/T 1260—1999 中 3.2.2。

3.2.3 400 g/L 柠檬酸铵溶液:400 g 柠檬酸铵(分析纯)溶于约 900 mL 纯水中,用 1:1 氨水调节到 pH8.3,加水至 1 L。用双硫脲-四氯化碳溶液萃取数次,以除去锌及其他杂质,最后用四氯化碳洗涤溶液,弃去四氯化碳。将溶液过滤于塑料瓶中贮存。滤纸应事先用水润湿。

3.2.4 DDTC-氯化钠混合粉剂:同 LY/T 1260—1999 中 3.2.6。

3.2.5 1 g/L 酚酞指示剂。

3.2.6 四氯化碳(CCl_4 ,分析纯)。

3.2.7 双硫脲-四氯化碳溶液:双硫脲(二苯基硫卡巴脲,简作 D_2)常含有金属杂质,应在配制溶液时进行纯化,将金属杂质除去。将 0.1 g 双硫脲溶于 1 L 四氯化碳中,按下法提纯:取此双硫脲-四氯化碳溶液 200 mL 盛于 500 mL 分液漏斗中,加等量水,加氨水至碱性,充分振荡,此时 D_2 转入水相,静置分层后,弃去四氯化碳相;再每次加入 10 mL 四氯化碳,洗涤水相数次,至四氯化碳相几近无色。加入 200 mL 四氯化碳,并加盐酸使溶液呈酸性,充分振荡,此时 D_2 重新转入四氯化碳相;静置分层后,将四氯化碳相放入一洁净的 500 mL 分液漏斗中,加入 100 mL 水洗涤四氯化碳相,必要时洗涤数次。最后将四氯化碳相用干滤纸去水滴,用四氯化碳稀释至 400 mL,成为 0.05 g/L 双硫脲-四氯化碳溶液,贮于硬质玻璃瓶中备用。

3.2.8 0.02 mol/L 盐酸溶液:1.64 mL 盐酸(分析纯)加到去离子水中,定容至 1 L。

3.2.9 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌标准溶液:取少许金属锌粒(分析纯),用 1:9 盐酸将其表面的氧化物溶去,再用水将盐酸洗净,最后用无水乙醇(分析纯)洗 2~3 次,放在干燥器(氧化钙作干燥剂)中干燥 24 h。

称取约 0.1 g(精确到 0.0001 g)金属锌,放在 1 L 容量瓶中,加 50 mL 水和 1 mL 浓硫酸溶解,加水定容,计算其准确浓度(约为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌),此为贮备标准溶液。用水将其稀释成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的锌标准溶液。

或用硫酸锌配制:0.4398 g 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯,未风化)溶于水中,加几滴盐酸酸化,稀释至 1 L,即为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌贮备溶液,再用水稀释成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

3.3 主要仪器

同 LY/T 1260—1999 中 3.3。

3.4 测定步骤

3.4.1 待测液的制备:酸性土壤用 0.1 mol/L 盐酸浸提有效锌,方法同 LY/T 1260—1999 中 3.4.1。

3.4.2 测定:吸取部分土壤浸出液(含锌 1~12 μg)(DTPA 浸出液须先行蒸干,并在高温炉中于 450 $^{\circ}\text{C}$ 灰化后用 2 mL 6 mol/L 盐酸溶解灰分)移入 125 mL 分液漏斗中。加 5 mL 400 g/L 柠檬酸铵溶液,加水至约 50 mL。加 2 滴酚酞指示剂,滴加氨水到溶液刚刚出现淡红色(pH8.3~8.5)。加入 10 mL 0.05 g/L 双硫脲-四氯化碳溶液,振荡 3 min 萃取锌。此时锌和其他能生成双硫脲盐的金属均进入四氯化碳层。静置分层后,将四氯化碳层放入第二个分液漏斗中,其中盛有 50 mL 0.02 mol/L 盐酸。在第一个分液漏斗中再加 10 mL 双硫脲-四氯化碳溶液作第二次萃取,将四氯化碳层并入第二个分液漏斗中。若第二次萃取时四氯化碳层仍呈明显的紫红色,表明加入的双硫脲-四氯化碳溶液不足,此时应再加 5~10 mL 双硫脲-四氯化碳溶液进行第三次萃取。最后用 5 mL 四氯化碳洗涤水溶液,将四氯化碳与双硫脲-四氯化碳萃取液合并,其中含有全部锌和其他双硫脲金属。弃去水溶液。

将盛有双硫脲-四氯化碳萃取液和 50 mL 0.02 mol/L 盐酸的第二分液漏斗振荡 3 min 进行反萃取,于是锌及少数其他金属进入盐酸层。分层后放出并弃去四氯化碳相,用少量四氯化碳洗涤盐酸层两次。

在第二分液漏斗中加入 5 mL 400 g/L 柠檬酸铵溶液和 2 滴酚酞指示剂,加氨水调节 pH 至溶液刚呈红色(pH8.3~8.5),加入约 0.3 g DDTC-氯化钠混合粉剂,摇匀后准确地加入 10.00 mL 双硫脲-四氯化碳液,振荡 5 min,此时锌已定量地被萃取到四氯化碳层,弃去水层,加 50 mL 0.01 mol/L 氨水,振荡 2 min 以除去过剩的双硫脲,静置使两层分开。

将四氯化碳层用干滤纸滤入 1 cm 光径比色杯中,在分光光度计上于 535 nm 处比色测定。

3.4.3 工作曲线的绘制:吸取 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌标准溶液 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 mL 分别放入 125 mL 分液漏斗中,按土壤试样中锌的测定步骤(3.4.2)操作,绘制工作曲线。

3.5 结果计算

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

式中: W_{Zn} ——有效锌(Zn)含量,mg/kg;

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

V ——显色液体积,10 mL;

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

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 双硫脲比色法测定锌必须小心操作,注意防止污染或损失锌。所用的玻璃器皿均应选用不含锌的硬质玻璃制品。测定过程所用的试剂,都应经过提纯,除去所含的微量锌。普通蒸馏水中含锌,应用不含锌的硬质玻璃蒸馏器重蒸馏,或用离子交换纯水器提纯。所有玻璃器皿除了按一般方法洗净外,还应用 6 mol/L 盐酸洗涤一次,并随即用纯水彻底洗去盐酸(酸洗后不应再用自来水冲洗)后使用。
- 2 用 0.1 mol/L 盐酸,特别是 DTPA 浸提土壤是一个非平衡体系,因此影响土壤与浸提剂间的反应速率的因子,都会影响所浸提出的锌、铜等的浓度,因而提取条件必须标准化。例如土壤粉碎程度、振荡时间、振荡强度、提取液的酸度、提取时的温度等都应固定下来,否则测定结果不能与习用的评价标准来进行比较。DTPA 浸提法所要求的条件:土壤用塑料棒在塑料板上压碎,通过 2 mm 筛孔的尼龙筛;土壤盛在 150 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 $^{\circ}\text{C}$ 左右;浸提剂的 pH 值应为 7.30;浸提时间为 2 h。
- 3 必须严格控制萃取时溶液的酸度,使之在 pH8.3~8.5,过高或过低的酸度将导致锌的提取不完全。为了准确控制萃取时溶液的酸度,在调节溶液 pH 时最好使用 pH 计而不用酚酞指示剂。

4 原子吸收分光光度法

4.1 方法要点

原子吸收分光光度法测定锌的灵敏度高。使用乙炔-空气火焰时,用 213.8 nm 的共振线测定检出下限是 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌,灵敏度是 1%(0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌);无干扰现象,土壤中的有效锌可以用浸出液直接测定。

4.2 试剂

4.2.1 0.1 mol/L 盐酸溶液:8.2 mL 浓盐酸(分析纯)定容至 1 L。

4.2.2 DTPA 浸提剂:同 3.2.2。

4.2.3 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌标准溶液:同 3.2.9。

4.3 主要仪器

往复振荡机(每分钟往复 180 次);原子吸收分光光度计。

4.4 测定步骤

4.4.1 土壤有效锌的浸提同 3.4.1。浸提出的锌可直接在原子吸收分光光度计上 213.8 nm 处测定。

4.4.2 工作曲线的绘制:分别用 0.1 mol/L 盐酸(酸性及中性土壤)或 DTPA 溶液(石灰性土壤)配制浓度范围为 0.1~4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌的标准系列溶液。用原子吸收分光光度计测定吸收值后绘制工作曲线。

4.5 结果计算

$$\text{有效锌(Zn,mg/kg)} = c \times r \dots\dots\dots (2)$$

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

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。

