

前 言

用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠浸提游离氧化物的过程,包括将高价铁、锰还原为低价铁、锰,以及铁、锰和铝离子与柠檬酸根形成络合物两个作用,从而将待测元素(铁、铝、锰)提取到溶液中。用酸性草酸铵浸提铁、铝、锰、硅,由于酸性 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液具有 pH 缓冲性能极强的特点,对于酸性和中性土壤浸出液的酸度可稳定在 pH3.2 左右,即使碱土(土壤 pH 达 10),经测定证实,pH 仍能稳定在 3.3~3.4,因此,一般用于浸提活性较大的铁、铝、锰、硅等氧化物。用焦磷酸钠浸提铁、铝、碳,由于在强碱性介质中焦磷酸钠与土壤作用,腐殖物质及其铁、铝等衍生物与焦磷酸钠发生不可逆交换,腐殖酸与铁、铝等均以焦磷酸钠盐形态进入溶液,焦磷酸钠浸提性铁、铝、碳等元素,对于鉴别灰化土土类具有重要意义。用氢氧化钠浸提硅、铝,由于在南方某些酸性土壤中,所含有的三水铝矿、水铝英石和无定形硅等氧化物,用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠浸提往往不够完全,因此,必须再用 0.5 mol/L 氢氧化钠热碱进一步提取后测定硅和铝,用硫酸铝浸提铁、锰。由于硫酸铝浸提剂具有较强的交换能力和相当强的络合能力,而且还有很大缓冲性能,浸出液的 pH 改变很小。另外,湿土样带进的水分使浸提剂的浓度略有降低,但对其浸提能力不会有多大影响,同时还有助于土样的凝聚,便于过滤。

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、黄钺、杨光滢、屠星南、张萍。

中华人民共和国林业行业标准

森林土壤浸提性铁、铝、锰、硅、碳的测定

LY/T 1257—1999

Determination of extracting iron, aluminium,
manganese, silica, carbon in forest soil

1 范围

本标准规定了测定柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠浸提性铁、铝、锰的方法；测定酸性草酸铵浸提性铁、铝、锰、硅的方法；测定焦磷酸钠浸提性铁、铝、碳的方法；测定氢氧化钠浸提性硅、铝的方法；测定硫酸铝浸提性铁、锰的方法。

本标准适用于森林土壤浸提性铁、铝、锰、硅、碳的测定。

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 1213—1999 森林土壤含水量的测定

LY/T 1237—1999 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算

LY/T 1238—1999 森林土壤腐殖质组成的测定

3 柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠浸提性铁、铝、锰的测定

3.1 样品待测液的制备

3.1.1 方法要点

用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠提取游离氧化物的过程，包括将高价铁、锰还原为低价铁、锰，以及铁、锰和铝离子与柠檬酸根形成络合物两个作用，从而将待测元素提取到溶液中。

3.1.2 试剂

3.1.2.1 0.3 mol/L 柠檬酸钠溶液：称取柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯)88.2 g，用水溶解、定容到1 L。

3.1.2.2 1 mol/L 碳酸氢钠溶液：称取84.0 g 碳酸氢钠(NaHCO_3 ，分析纯)，用水溶解，定容到1 L。

3.1.2.3 饱和氯化钠溶液：约称300 g 氯化钠(NaCl ，化学纯)，用水溶解、定容到1 L。

3.1.2.4 1 mol/L 氯化钠溶液：称取58.5 g 氯化钠(NaCl ，化学纯)，用水溶解、定容到1 L。

3.1.2.5 连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (保险粉)：化学纯，固体。

3.1.2.6 硫酸(H_2SO_4)：分析纯。

3.1.2.7 过氧化氢(H_2O_2)：分析纯。

3.1.3 主要仪器

离心机(转速3 000~5 000 r/min, 4×100 mL)；恒温水浴锅等。

3.1.4 测定步骤

3.1.4.1 样品待测液的提取

称取通过 2 mm 的风干土样 1.00 g,置于 100 mL 离心管中,加 0.3 mol/L 柠檬酸钠 20 mL、1 mol/L NaHCO₃ 2.5 mL,在水浴中加热至 80℃±5℃,加连二亚硫酸钠 0.5 g(估计量),用玻棒不断搅动,保持 15 min,取出后在冷水中冷却,离心分离(3 000~4 000 r/min)(若离不清时加饱和 NaCl 溶液 1 mL,对于含水铝英石的土壤可再加丙酮 5 mL)。将清液倾入 100 mL 量瓶中,如此重复处理两次。最后用 1 mol/L NaCl 洗涤残渣 2 次,将离心后的清液倒入同一量瓶中,用水定容,作为待测液。

3.1.4.2 样品待测液的预处理

吸取一定量的上述待测液,置于 100 mL 高型烧杯中,加 3 mL 浓 H₂SO₄ 和 10 mL H₂O₂(如颜色太深可适当补加 HClO₄),进行加热消化,开始温度不宜过高,不能使溶液沸腾,待体积渐渐浓缩后,再取出冷却,补加数次 H₂O₂ 继续消化,直至使内容物呈无色或黄绿色后,提高消化温度,使 H₂SO₄ 冒烟,直到回流为止,取下冷却。用热水溶解内容物,全部洗入 50 mL 量瓶中定容,作为游离铝和锰的待测液。

注:在消化预处理时加浓 H₂SO₄ 的作用是赶尽 H₂O₂,又能作防止溶液蒸干(以 H₂SO₄ 刚出现回流为度)。避免硅和铝有可能脱水,形成硅氧铝键合(Si—O—Al),使结果偏低,如遇溶液蒸干时,可用 20 g/L Na₂CO₃ 热溶液重新溶解。

3.2 铁的测定

3.2.1 邻菲罗啉比色法

3.2.1.1 方法要点

以盐酸羟胺为还原剂,先将浸出液中的 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,在 pH2~9 条件下,Fe²⁺ 与邻菲罗啉生成橙红色络合物,借此进行比色,确定游离铁的含量,橙红色溶液可稳定一个月。

3.2.1.2 试剂

3.2.1.2.1 100 g/L 盐酸羟胺溶液:称取 10 g 盐酸羟胺(NH₂OH·HCl,分析纯),溶于 100 mL 水中。

3.2.1.2.2 100 g/L NaOAc 溶液:称取 100 g 乙酸钠(CH₃COONa,化学纯),溶于 1 L 水中。

3.2.1.2.3 1.0 g/L 邻菲罗啉显色剂:称取 1.0 g 邻菲罗啉(分析纯)加热溶于 1 L 水中。

3.2.1.2.4 铁标准溶液:准确称取 0.500 0 g 金属铁丝(光谱纯)(先用 1:9 盐酸去除表面氧化物,用无水乙醇洗净后在干燥器中平衡),溶于 1:3 盐酸溶液中,稍加热待其完全溶解,冷却后移入 1 000 mL 量瓶中、定容。即为 500 mg/L 铁的标准溶液。再稀释配成 50 mg/L 铁的标准溶液备用。

3.2.1.3 主要仪器

分光光度计等。

3.2.1.4 测定步骤

3.2.1.4.1 吸取 2.1.4.1 样品待测液 1~5 mL(使含 Fe50~300 μg),置于 50 mL 量瓶中,加水至 20 mL 左右,再加 1 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液,摇匀放置 5 min,再加 8 mL 100 g/L NaOAc 溶液,使溶液 pH 达 3~6,再加 10 mL 1.0 g/L 邻菲罗啉显色剂,用水定容。放置 24 h 后在分光光度计上用 530~540 nm 波长(1 cm 比色皿)比色,读取透光度,并在标准曲线上查得铁的浓度(或用回归统计法求得)。

3.2.1.4.2 铁标准曲线的绘制:分别吸取 50 μg/mL 铁标准溶液 0,1,2,3,4,5,6 mL 于 50 mL 量瓶中,分别相应地加入空白提取液,再按上述待测液相同方法显色,即分别为 0,1,2,3,4,5,6 μg/mL 铁的标准色阶,进行比色,读取透光度,在半对数坐标纸上绘制铁的标准曲线。

3.2.1.5 结果计算

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{c \times 50 \times t_s \times 1.43}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$W_{\text{Fe}} = W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 0.699\,3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——Fe₂O₃ 含量, g/kg;

W_{Fe} ——Fe 含量, g/kg;

c ——待测液中 Fe 的浓度, μg/mL;

50——比色体积, mL;

t_s ——分取倍数(待测液总体积与比色时吸取体积之比);

m ——样品质量, g;

1.43——将 Fe 换算成 Fe_2O_3 的系数;

0.699 3——将 Fe_2O_3 换算成 Fe 的系数。

3.2.1.6 允许偏差

同 3.2.2.5。

注

1 如因有机质较高而使提取液呈深棕色时,可尽量减少吸取量(加大稀释倍数),以便尽量减少影响透光度读数。如果颜色特深者,也可用消化预处理的待测液进行比色。

2 由于提取液存在大量络合剂,会减缓 Fe^{2+} 与显色剂的络合速度,可在铁标准系列溶液中加入相同量的空白提取液,并延长显色时间(放置 24 h)加以内消。

3.2.2 原子吸收分光光度法

3.2.2.1 试剂

铁标准溶液:将 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Fe 标准溶液(3.2.1.2.4),用去离子水逐级稀释配成 0,1,3,5,7,9,13,15,25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Fe 的标准系列溶液(每个标准溶液中必须含有与待测液相同量的提取液)。

3.2.2.2 主要仪器

原子吸收分光光度计;铁空心阴极灯等。

3.2.2.3 测定步骤

3.2.2.3.1 吸取 3.1.4.1 样品待测液 5~20 mL(使含 Fe 50~1 250 μg)置于 50 mL 量瓶中,用去离子水定容,待测。

3.2.2.3.2 根据铁的测定要求,按照原子吸收分光光度计的使用方法,调节仪器各部件,开动仪器,预热 30 min,开动空气压缩机,调节空气流量达要求流量,待压力稳定后再开乙炔钢瓶开关,并调节乙炔流量达规定要求,立即点火,再细调二种气体流量到要求范围,待火焰稳定后,即可进行测定。先逐级测定由低到高浓度的 Fe 标准系列溶液,然后测定待测样品。根据 Fe 标准系列溶液的浓度及其相应的吸收值,在方格纸上绘制 Fe 的标准曲线,再以样品待测液的吸收值,在标准曲线上查得 Fe 的浓度(或用回归统计法求得)。

3.2.2.4 结果计算

$$W_{Fe_2O_3} = \frac{c \times 50 \times t_s \times 1.43}{m \times 10^6} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$W_{Fe} = W_{Fe_2O_3} \times 0.699\ 3 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: $W_{Fe_2O_3}$ —— Fe_2O_3 含量, g/kg;

W_{Fe} ——Fe 含量, g/kg;

c ——待测液中 Fe 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

50——比色体积, mL;

t_s ——分取倍数(样品待测液总体积与测定时吸取体积之比);

m ——样品质量, g;

1.43——将 Fe 换算成 Fe_2O_3 的系数;

0.699 3——将 Fe_2O_3 换算成 Fe 的系数。

3.2.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

表1 森林土壤浸提性铁、铝、锰、硅、碳分析结果允许偏差

测定值, g/kg	绝对偏差, g/kg
>50	>5
50~10	5~1
10~1	1~0.2
<1	<0.2

注

- 1 由于样品待测液中含有较多的钠盐。测定时,应尽量增大稀释倍数;同时,测定每个样品后用去离子水多喷洗燃烧器。
- 2 应严格按仪器操作规程进行测定,以免发生意外。
- 3 游离铁的测定方法有邻菲罗啉比色法和原子吸收分光光度法,此两种方法测得的结果是一致的,可根据条件选用。

3.3 铝的测定

3.3.1 氟化钾取代-EDTA 容量法

3.3.1.1 方法要点

在 pH6 条件下,EDTA 可将待测液中的 Fe、Al、Ti、Mn、Cu 等诸元素完全络合,用 $Zn(AC)_2$ 溶液滴定过剩的 EDTA,当加入 KF 后,则 KF 仅将与 Al、Ti 络合的 EDTA 重新取代到溶液中,再用 $Zn(AC)_2$ 标准溶液滴定释放出来的 EDTA 量,以 $Zn(AC)_2$ 标准溶液的消耗体积(mL)数,计算 Al_2O_3 含量。

3.3.1.2 试剂

3.3.1.2.1 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:0.1 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

3.3.1.2.2 2 g/L 二甲酚橙指示剂:0.2 g 二甲酚橙(分析纯)溶于 100 mL 水中(须现用现配)。

3.3.1.2.3 pH6 $NH_4OAc-HOAc$ 缓冲溶液:称取 60 g 乙酸铵(CH_3COONH_4 ,分析纯),和 2 mL 冰乙酸(CH_3COOH ,分析纯),溶于水中后定容到 1 L。

3.3.1.2.4 Al_2O_3 标准溶液:准确称取经 700℃灼烧过的 0.250 0 g 三氧化二铝(Al_2O_3 ,分析纯),放入加有 3 g 无水 Na_2CO_3 (分析纯)的铂坩埚中,搅拌均匀,置于高温电炉中经 1 000℃熔融 1 h,取出冷却,小心捏动坩埚,使熔块分离,将熔块移入烧杯中,用稀 HCl 洗净坩埚,再加 20 mL 浓 HCl,完全溶解后全部移入 1 000 mL 量瓶中,定容摇匀。即为每升中含 250 mg Al_2O_3 (即 250 $\mu g/mL$ Al_2O_3 溶液)的标准溶液。

3.3.1.2.5 0.015 mol/L EDTA 标准溶液:准确称取 EDTA 二钠盐($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$,分析纯) 5.580 g,用无 CO_2 蒸馏水溶解定容到 1 L。必要时可用 Ca 标准溶液标定。

3.3.1.2.6 浓 $Zn(AC)_2$ 溶液:称取 6.6 g 乙酸锌 [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,分析纯],1~2 滴冰乙酸,溶于 1 L 水中。

3.3.1.2.7 0.05 mol/L EDTA 溶液:称取 18.6 g EDTA 二钠盐($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$,分析纯),用无 CO_2 蒸馏水溶解定容到 1 L。

3.3.1.2.8 0.007 5 mol/L $Zn(AC)_2$ 溶液:称取 1.65 g 乙酸锌 [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,分析纯],加 1~2 滴冰乙酸,用水溶解定容至 1 L,用下述方法标定其浓度:

a) 吸取 0.015 mol/L EDTA 标准溶液 5 mL,于三角瓶中,加 2 滴对硝基酚指示剂,用 1:1 NH_4OH 调到黄色,再用 1:1 HCl 调到刚无色,加 pH6 NH_4OAc 缓冲液 12 mL,用待标定的 $Zn(AC)_2$ 溶液滴到微红色,计算其浓度(用 mol/L 表示)。

b) 吸取 250 $\mu g/mL$ Al_2O_3 标准溶液 10 mL,于三角瓶中,用与待测液同样的操作方法进行标定。计算出每毫升 $Zn(AC)_2$ 标准溶液相当于 Al_2O_3 的毫克数(用滴定度 T 表示,约为 0.38 mg/mL Al_2O_3)。

3.3.1.2.9 200 g/L KF 溶液:称取 200 g 氟化钾(KF,分析纯),溶于 1 000 mL 水中。

3.3.1.3 测定步骤

3.3.1.3.1 吸取经 3.1.4.2 消化预处理的待测液 20 mL(使含 Al_2O_3 0.38~3.8 mg),于 200 mL 三角瓶中,加入 5 mL 0.05 mol/L EDTA 溶液,加水至 80 mL 左右,加热至 80~90℃,再加对硝基酚指示剂 2 滴,用 1:1 NH_4OH 调到黄色,再用 1:1 HCl 调到刚无色,加 pH6 NH_4OAc 缓冲溶液 12 mL,放入沸水浴上煮沸 5 min,取出在冷水中冷却,再加 2 g/L 二甲酚橙指示剂 6 滴,用浓 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液滴定至近终点,再用 0.007 5 mol/L $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液滴定,由黄色滴到刚变桔红色(此滴定不记用量)。

3.3.1.3.2 加 KF 溶液 10 mL,再在沸水浴上加热 3 min,取出在冷水中冷却,补加二甲酚橙指示剂 2 滴,再用 0.007 5 mol/L $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液滴定,使溶液由黄色到刚变桔红色,记下用量 V (mL)。

3.3.1.4 结果计算

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{c \times V \times t_s \times 0.051}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.529 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— Al_2O_3 含量, g/kg;

W_{Al} ——Al 含量, g/kg;

c —— $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——消耗 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液的体积, mL;

t_s ——分取倍数(样品待测液总体积与测定时吸取体积之比);

m ——样品质量, g;

0.051——每毫摩尔 EDTA 络合 Al_2O_3 的克数;

0.529——将 Al_2O_3 换算成 Al 的系数。

或

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T \times V \times t_s}{m \times 10^3} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.529 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中: $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— Al_2O_3 含量, g/kg;

W_{Al} ——Al 含量, g/kg;

T ——滴定度,即每毫升 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液相当 Al_2O_3 的毫克数。

3.3.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 用 Al_2O_3 标准溶液标定 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 的作用,在于校正系统测定误差。
- 2 二甲酚橙指示剂应现用现配(冰箱中保存可用 1 个月左右),以便滴定终点清晰。
- 3 加 EDTA 络合要充分过量,才能使 Fe、Al、Ti 等元素络合完全,否则影响结果的准确性。
- 4 由于待测液只有痕迹量 Ti,故计算 Al_2O_3 时可略而不计。
- 5 由于滴定溶液中盐类较多,在电炉上直接煮沸时容易喷溅,故必须在水浴上进行。

3.3.2 铝试剂比色法

3.3.2.1 方法要点

提取液中的铝与铝试剂(玫红三羟酸铵)在微酸性溶液中能形成深红色素,在 pH3.7~4.0 时,红色络合物最为稳定(4 h 内不变)。在分光光度计上比色测定游离铝的含量。

3.3.2.2 试剂

3.3.2.2.1 铝试剂显色剂:量取 120 mL 冰乙酸(CH_3COOH ,分析纯),用水稀释至 800 mL 左右,加入 24 g 氢氧化钠(NaOH ,分析纯),溶解后再溶入 0.350 g 铝试剂(分析纯),全部移入 1000 mL 量瓶中,用水定容(此液 pH 为 4.0)。

3.3.2.2.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:0.1 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

3.3.2.2.3 Al_2O_3 标准溶液:先参照 3.3.1.2.4 配成 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 标准溶液,再用水稀释配成

25 $\mu\text{g}/\text{mL Al}_2\text{O}_3$ 标准溶液。

3.3.2.2.4 10 g/L 抗坏血酸溶液:1 g 抗坏血酸(维生素 C),溶于 100 mL 水中(现用现配,配时不能加热)。

3.3.2.2.5 0.1 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液:3 mL 1:9 H_2SO_4 用水稀释至 100 mL。

3.3.2.3 主要仪器

分光光度计等。

3.3.2.4 测定步骤

3.3.2.4.1 吸取经消化预处理的待测液 5~10 mL(使含 Al_2O_3 12.5~100 μg),置于 50 mL 量瓶中,加 2 滴对硝基酚指示剂,滴加 1:4 NH_4OH 溶液中和至微黄色,再用稀 H_2SO_4 溶液调至无色(pH 为 5.6),再加入 0.5 mL 抗坏血酸溶液,放在 105 $^\circ\text{C}$ 烘箱中保温 30 min,取出后再用水稀释至 35 mL 左右,准确加入 10 mL 铝试剂进行显色,用水定容,放置 2 h 后在分光光度计上用 530 nm 波长(用 1 cm 比色皿)比色,读取透光度,并在标准曲线上查得 Al_2O_3 浓度(或用回归统计法求得)。同时用预处理后的空白溶液做空白试验。

3.3.2.4.2 Al_2O_3 标准曲线的绘制:分别吸取 25 $\mu\text{g}/\text{mL Al}_2\text{O}_3$ 标准溶液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0 mL 于 50 mL 量瓶中,然后用与待测液相同的方法显色,即为 0,0.25,0.5,1.0,1.5,2.0 $\mu\text{g}/\text{mL Al}_2\text{O}_3$ 标准色阶。将其与待测液相同条件比色,读取透光度,在半对数坐标纸上绘制成 Al_2O_3 标准曲线。

3.3.2.5 结果计算

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{c \times 50 \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.529 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中: $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— Al_2O_3 含量, g/kg;

W_{Al} ——Al 含量, g/kg;

c ——待测液中 Al_2O_3 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

50——比色时体积, mL;

t_s ——分取倍数(样品待测液总体积与比色时吸取体积之比值);

m ——样品质量, g;

0.529——将 Al_2O_3 换算成 Al 的系数。

3.3.2.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 由于样品待测液中存在柠檬酸钠络合剂,会干扰 Al^{3+} 与铝试剂形成红色络合物(起封闭作用),有机物的颜色也会影响比色读数,故必须用 H_2SO_4 和 H_2O_2 消化预处理。

2 铝试剂本身具有红颜色,因此加铝试剂时必须用吸管准确加入,以免产生测定误差。

3.3.3 二甲酚橙比色法

3.3.3.1 方法要点

在酸性、微热条件下,使待测液中 Al^{3+} 与二甲酚橙形成橙红色络合物,并用 EDTA 消除铁离子干扰,在限定时间内进行比色测定铝离子浓度,最大测定范围为 2 $\mu\text{g}/\text{mL}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 。

3.3.3.2 试剂

3.3.3.2.1 Al_2O_3 标准溶液:首先参照 3.3.1.2.4 配制 250 $\mu\text{g}/\text{mL Al}_2\text{O}_3$ 标准溶液。再用去离子水稀释配成 25 $\mu\text{g}/\text{mL Al}_2\text{O}_3$ 标准溶液。

3.3.3.2.2 1.5 g/L 二甲酚橙显色剂:准确称取 0.15 g 二甲酚橙(分析纯),溶于 100 mL 去离子水中。

3.3.3.2.3 pH3.8 NaOAc 缓冲液:13.6 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,分析纯),溶于 800~900 mL 去离子水中,用 1:1HCl 调节 pH 至 3.8,再用去离子水定容到 1 L。

3.3.3.2.4 0.05 mol/L EDTA 溶液:配法同 3.3.1.2.7。

3.3.3.2.5 1.0 g/L 甲酚红指示剂:称取 0.1 g 甲酚红溶于 100 mL 乙醇中。

3.3.3.3 主要仪器

FS 分光光度计;恒温水浴锅等。

3.3.3.4 测定步骤

3.3.3.4.1 吸取经 3.1.4.2 消化预处理的待测液 5~10 mL(使含 Al_2O_3 20~100 μg),置于 50 mL 量瓶中,加 2 滴甲酚红指示剂,用 1:2 NH_4OH 溶液调节 pH2 左右(由紫红色转变为淡黄色直至深黄色),加 10 mL NaOAc 缓冲溶液、5 mL 二甲酚橙显色剂,摇匀后将量瓶置于 40℃ 水浴中保温 1.5 h,取出冷却,加 2 mL 0.05 mol/L EDTA 溶液,用去离子水定容。放置 1 h 后在分光光度计上用 550 nm 波长(2 cm 比色皿)进行比色,读取透光度,在标准曲线上查得 Al_2O_3 浓度(或用回归统计法求得)。

3.3.3.4.2 Al_2O_3 标准曲线的绘制:分别吸取 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 标准溶液 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 mL 于 50 mL 量瓶中,加入相同量的经预处理的空白液,并用相同的方法显色,即制得 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 的标准色阶,分别比色后读取透光度,在半对数坐标纸上绘制 Al_2O_3 标准曲线。

3.3.3.5 结果计算

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{c \times 50 \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.529 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中: $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— Al_2O_3 含量, g/kg;

W_{Al} —— Al 含量, g/kg;

c —— 待测液中 Al_2O_3 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

50 —— 比色时体积, mL;

t_s —— 分取倍数(样品待测液总体积与比色时吸取体积之比值);

m —— 样品质量, g;

0.529 —— 将 Al_2O_3 换算成 Al 的系数。

3.3.3.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠作提取液的土壤提取液,需经消化预处理,破坏分解还原剂和有机物后进行比色。
- 2 显色条件(包括显色酸度、温度和时间)要按规定控制一致,以免产生测定误差。
- 3 土壤中的游离铝含量,一般在 2~10 g/kg(Al_2O_3)范围,某些红壤可高达 20 g/kg(Al_2O_3)。测定方法通常用氟化钾取代-EDTA 容量法和铝试剂比色法或二甲酚橙比色法。比色法的测定范围较窄(0~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3),而容量法较宽(0.38~3.8 mg Al_2O_3)。

3.4 锰的测定

3.4.1 高碘酸钾比色法

3.4.1.1 方法要点

在酸性介质中,用高碘酸钾强氧化剂,将待测液中的 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{7+} ,使呈玫瑰红色(MnO_4^-),在一定浓度范围内,其含量与颜色深浅成正比,比色测定游离锰的含量。此玫瑰红色可稳定 10 天不变。

3.4.1.2 试剂

3.4.1.2.1 Mn 标准溶液:准确称取 0.500 g 电解锰(Mn,光谱纯),溶于 1:1 HNO_3 溶液,煮沸除去氧化氮,用去离子水稀释至 1 L,即为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Mn 标准溶液备用。

3.4.1.2.2 高碘酸钾(固体): KIO_4 (分析纯)。

3.4.1.2.3 磷酸(H_3PO_4):分析纯。

3.4.1.2.4 硫酸(H₂SO₄):分析纯。

3.4.1.3 主要仪器

分光光度计等。

3.4.1.4 测定步骤

3.4.1.4.1 吸取经 3.1.4.2 消化预处理的样品待测液 10~15 mL(使含 Mn 25~225 μg),置于 25 mL 量瓶中,加 0.5 mL 浓 H₂SO₄,1 mL 浓 H₃PO₄,再加 0.5 g 左右 KIO₄ 固体,使溶液体积在 20 mL 左右,在沸水浴上显色,待出现玫瑰红色后,继续煮 15 min,取出冷却,用水定容。在分光光度计上用 530 nm 波长(3 cm 比色皿)比色,读取透光度,再在标准曲线上查得 Mn 浓度(或用回归统计法求得)。

3.4.1.4.2 Mn 标准曲线的绘制:分别吸取 25 μg/mL Mn 标准溶液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL 于 25 mL 量瓶中,再与待测液同样酸度等条件进行显色、比色、读取透光度,在半对数纸上绘制 Mn 标准曲线。

3.4.1.5 结果计算

$$W_{\text{MnO}} = \frac{c \times 25 \times t_s \times 1.29}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$W_{\text{Mn}} = W_{\text{MnO}} \times 0.774\,4 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中: W_{MnO} ——MnO 含量, g/kg;

W_{Mn} ——Mn 含量, g/kg;

c ——待测液中 Mn 的浓度, μg/mL;

25——比色时体积, mL;

t_s ——分取倍数(样品待测液总体积与比色时吸取体积之比);

m ——样品质量, g;

1.29——将 Mn 换算成 MnO 的系数;

0.774 4——将 MnO 换算成 Mn 的系数。

3.4.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 由于待测液含有还原剂和有机物颜色,故必须取经 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 进行预处理后的待测液进行比色。

2 显色时的酸度应控制在 2~3 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄,显色时体积要适宜(应在 20 mL 左右),酸度过大或过小都会引起颜色消退。

3 加 H₃PO₄ 的作用是将 Fe³⁺ 络合成无色络合物,以掩蔽铁的干扰。

4 碳酸钙过多的土样提取液,在加 H₂SO₄ 后会使溶液发生混浊影响比色,应过滤后比色。

3.4.2 原子吸收分光光度法

3.4.2.1 试剂

3.4.2.1.1 Mn 标准溶液:先参照 3.4.1.2.1 配成 500 μg/mL Mn 标准溶液,再用去离子水逐级配成 0,1,2,3,4,5,6,8,10 μg/mL Mn 标准系列溶液(内含相同量的空白液)。

3.4.2.2 主要仪器

原子吸收分光光度计;锰空心阴极灯等。

3.4.2.3 测定步骤

直接将 3.1.4.1 样品待测液(使含 Mn 100~1 000 μg),在原子吸收光谱仪上测定 Mn。根据 Mn 的测定条件,按照原子吸收光谱仪的使用方法进行测定,读取 Mn 的吸收值,同时测定 Mn 标准系列溶液。根据 Mn 的标准系列浓度及其相应的吸收值读数,在方格坐标纸上绘制 Mn 的标准曲线,再将待测液的吸收值读数,在标准曲线上查得 Mn 的浓度(或用回归统计法求得)。

3.4.2.4 结果计算

$$W_{\text{MnO}} = \frac{c \times V \times 1.29}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$W_{\text{Mn}} = W_{\text{MnO}} \times 0.7744 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中： W_{MnO} ——MnO 含量，g/kg；

W_{Mn} ——Mn 含量，g/kg；

c ——待测液中 Mn 的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——样品待测液的体积，100 mL；

m ——样品质量，g；

1.29——将 Mn 换算成 MnO 的系数；

0.7744——将 MnO 换算成 Mn 的系数。

3.4.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 由于样品待测液中含有大量的钠盐，每测定一个样品时，应尽量用去离子水多喷洗燃烧器。
- 2 应严格遵守仪器操作规程进行测定，以免发生意外。

4 酸性草酸铵浸提性铁、铝、锰、硅的测定

4.1 样品待测液的制备

4.1.1 方法要点

用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，一次性振荡提取土壤，使 Fe、Al、Mn 和 Si 等无定形水合氧化物提取到溶液中，然后用同一待测液分别测定。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 酸性 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 提取剂：称取 31.32 g 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，分析纯) 和 62.1 g 草酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，分析纯]，加水后加热溶解，用水定容到 2.5 L (pH 应为 3.2，必要时可在 pH 计上用稀 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NH_4OH 调节)。

4.1.2.2 硫酸 (H_2SO_4)：分析纯。

4.1.2.3 过氧化氢 (H_2O_2)：分析纯。

4.1.3 主要仪器

振荡机等。

4.1.4 测定步骤

4.1.4.1 样品待测液的提取

称取通过 2 mm 的风干土样 2.00 g，置于 200 mL 三角瓶中，在 20~25℃ 时，按 1:50 土液比加入 100 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 提取液，加塞，将三角瓶放入布袋中，在振荡机上遮光振荡 2 h，用干的定性滤纸过滤，作为活性 Fe 和 Si 的待测液。

4.1.4.2 样品待测液的预处理

吸取 3.1.4.1 样品待测液 20~50 mL 置于 100 mL 高型烧杯中，低温蒸至近干，取下冷却，加入 3 mL 浓 H_2SO_4 和 10 mL H_2O_2 ，继续加热消化，开始温度不宜过高，不能使溶液沸腾，使 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 充分氧化，有机物同时氧化成无色或黄绿色状，中间可适当补加适量 H_2O_2 ，便于氧化彻底，最后适当提高消化温度，使 H_2SO_4 冒烟，直到回流为止，最后用 1:9 H_2SO_4 加热溶解，将内容物全部移入 50 mL 量瓶中定容。作为活性 Al、Mn 的待测液。

注

- 1 原先是将土样以 1:50 的土液比例，分两次振荡各 2 h 进行提取的，后经试验改用一次性振荡 2 h 提取，表明活性氧化物都能充分提取出来，这样便于操作。
- 2 由于光化学作用的影响，会增加弱晶质氧化物的溶解度，使结果偏高，因此，必须在遮光条件下振荡提取。

- 3 由于样品待测液中的草酸盐极易发生沉淀,会引起待测元素浓度的改变,因此,必须在两天内吸取完毕。
- 4 由于酸性 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液具有 pH 缓冲性能极强的特点,对于酸性和中性土壤浸出液的酸度可稳定在 pH3.2 左右,即使碱土(土壤 pH 达 10),经测定证实,pH 仍能稳定在 3.3~3.4。因此一般用于浸提活性较大的 Fe、Al、Mn、Si 等氧化物。

4.2 铁的测定

4.2.1 邻菲罗啉比色法

4.2.1.1 试剂

4.2.1.1.1 100 g/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液:称取 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,分析纯),溶于 100 mL 水中。

4.2.1.1.2 100 g/L NaOAc 溶液:称取 100 g 乙酸钠(CH_3COONa ,分析纯),溶于 1 L 水中。

4.2.1.1.3 1.0 g/L 邻菲罗啉指示剂:称取 1.0 g 邻菲罗啉(分析纯),加热溶于 1 L 水中。

4.2.1.1.4 Fe 标准溶液:配法同 3.2.1.2.4。

4.2.1.2 主要仪器

分光光度计等。

4.2.1.3 测定步骤

4.2.1.3.1 吸取 4.1.4.1 样品待测液 2~5 mL(使含 Fe50~300 μg)置于 50 mL 量瓶中,以下操作同 3.2.1.4.1,进行显色和比色,读取透光度,在标准曲线上查得 Fe 的浓度(或用回归统计法求得)。

4.2.1.3.2 Fe 标准曲线的绘制:同 3.2.1.4.2。

4.2.1.4 结果计算

Fe(g/kg),同 3.2.1.5。

4.2.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 如遇到颜色较深的样品待测液时,可在测定范围内尽量减少吸取量,以增大稀释倍数来减少颜色干扰。

2 由于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 提取液的酸度(pH 为 3.2)正在邻菲罗啉显色酸度(pH2~9)范围内,故显色时也可省去加 NaOAc 溶液这一步,也可改加 5 mLNaOAc 已足够。

3 待测液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,在邻菲罗啉比色条件下对测定结果无影响,但会减缓 Fe^{2+} 与显色剂的络合速度,可将显色后的有色溶液放置 24 h,再进行比色,使显色安全。

4.2.2 原子吸收分光光度法

4.2.2.1 试剂

Fe 标准溶液:同 3.2.2.1。

4.2.2.2 主要仪器

原子吸收分光光度计;铁空心阴极灯等。

4.2.2.3 测定步骤

吸取 4.1.4.1 样品待测液 5~10 mL(使含 Fe50~125 μg),置于 50 mL 量瓶中,用去离子水定容,同时用 500 $\mu\text{g/mLFe}$ 标准溶液稀释配成 0~25 $\mu\text{g/mLFe}$ 标准系列溶液(内含相同量的提取液,使其同待测液条件一致)。测定方法同 3.2.2.3。

4.2.2.4 结果计算

Fe(g/kg),同 3.2.2.4。

4.2.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 由于待测液中含有较高浓度的草酸盐,应在测定范围内尽量增大稀释倍数,以降低盐类的相对浓度,同时每测定一个样品时,用去离子水充分喷洗燃烧器。

2 土壤中的活性铁一般在 1~5 g/kg(Fe_2O_3),某些土壤的铁锰沉积层可高达 10 g/kg Fe_2O_3 左右。

4.3 铝的测定

4.3.1 氟化钾取代-EDTA 容量法

4.3.1.1 试剂

4.3.1.1.1 2.0 g/L 二甲酚橙指示剂:称取 0.2 g 二甲酚橙(分析纯),溶于 100 mL 水中。

4.3.1.1.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:称取 0.1 g 对硝基酚(分析纯),溶于 100 mL 水中。

4.3.1.1.3 pH6 HOAc-NH₄OAc 缓冲溶液:配法同 3.3.1.2.3。

4.3.1.1.4 0.05 mol/L EDTA 溶液:配法同 3.3.1.2.7。

4.3.1.1.5 浓 Zn(AC)₂ 溶液:配法同 3.3.1.2.6。

4.3.1.1.6 0.007 5 mol/L Zn(AC)₂ 标准溶液:配法和标定方法同 3.3.1.2.8。

4.3.1.1.7 200 g/L KF 溶液:20 g 氟化钾(KF,分析纯),溶于 100 mL 水中。

4.3.1.2 测定步骤

吸取 4.1.4.2 经消化预处理的待测液 20~25 mL(使含 Al₂O₃ 0.38~3.8 mg),置于 200 mL 三角瓶中,以下操作按 3.3.1.3.1,3.3.1.3.2 进行,直到记下 Zn(AC)₂ 标准溶液的第二次用量 V(mL)。

4.3.1.3 结果计算

Al(g/kg),同 3.3.1.4。

4.3.1.4 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 3.3.1.5 注中有关事项。

4.3.2 铝试剂比色法

4.3.2.1 试剂

4.3.2.1.1 铝试剂显色法:配法同 3.3.2.2.1。

4.3.2.1.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:称取 0.1 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

4.3.2.1.3 Al₂O₃ 标准溶液:先参照 3.3.1.2.4 配制 250 μg/mL Al₂O₃,再用水稀释配成 25 μg/mL Al₂O₃。

4.3.2.1.4 10 g/L 抗坏血酸溶液:称取 1 g 抗坏血酸(维生素 C,分析纯),溶于 100 mL 水中(现用现配,不能加热)。

4.3.2.1.5 1:4NH₄OH 溶液:20 mL 浓氨水(化学纯)与 80 mL 水混合。

4.3.2.1.6 0.1 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 溶液:3 mL 1:9H₂SO₄ 溶液用水稀释至 100 mL。

4.3.2.2 主要仪器

分光光度计等。

4.3.2.3 测定步骤

4.3.2.3.1 吸取 4.1.4.2 经消化预处理的样品待测液 5~10 mL(使含 Al₂O₃ 1.25~100 μg),置于 50 mL 量瓶中,以下操作同 3.3.2.4.1,进行显色和比色,读透光度,据此透光度在 Al₂O₃ 标准曲线上查得 Al₂O₃ 浓度(或用统计法求得)。

4.3.2.3.2 Al₂O₃ 标准曲线的绘制:具体测定参照 3.3.2.4.2,读取透光度在半对数坐标纸上绘制 Al₂O₃ 标准曲线。

4.3.2.4 结果计算

Al(g/kg),同 3.3.2.5。

4.3.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 由于提取液中的 C₂O₄²⁻ 会阻止 Al³⁺ 与铝试剂形成红色络合物(起封闭作用),有机物的颜色也会影响比色测定,故必须用 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 消化预处理的待测液。

- 2 由于铝试剂显色剂具有颜色,因此,必须用吸管准确加入,以免产生测定误差。
- 3 用铝试剂比色法测定铝的要求比较严格,应掌握好酸度和显色时间。标准溶液显色应与待测液保持一致,以便内消测定误差。

4.3.3 二甲酚橙比色法

4.3.3.1 试剂

4.3.3.1.1 Al_2O_3 标准溶液:首先按 3.3.1.2.4 配制 $250 \mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 标准溶液。再用水稀释至 $25 \mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 。

4.3.3.1.2 $1.5 \text{ g}/\text{L}$ 二甲酚橙显色剂:准确称取 0.15 g 二甲酚橙(分析纯),溶于 100 mL 去离子水中。

4.3.3.1.3 $\text{pH}3.8$ NaOAc 缓冲溶液:配法同 3.3.3.2.3。

4.3.3.1.4 $0.05 \text{ mol}/\text{L}$ EDTA 溶液:配法同 3.3.1.2.7。

4.3.3.1.5 $1.0 \text{ g}/\text{L}$ 甲酚红指示剂:称取 0.1 g 甲酚红溶于 100 mL 无水乙醇中。

4.3.3.1.6 $1:2$ NH_4OH 溶液: 50 mL 浓氨水(分析纯)与 100 mL 去离子水混合。

4.3.3.2 主要仪器

分光光度计;恒温水浴锅等。

4.3.3.3 测定步骤

4.3.3.3.1 吸取经 4.1.4.2 消化预处理的待测液 $5\sim 10 \text{ mL}$ (使含 Al_2O_3 $20\sim 100 \mu\text{g}$),置于 50 mL 量瓶中,以下操作参照 3.3.3.4.1 进行,显色,比色,读取透光度。并在标准曲线上查得待测液的浓度(或用回归统计法求得)。

4.3.3.3.2 Al_2O_3 标准曲线的绘制:具体测定参照 3.3.3.4.2,显色、比色、读取透光度,在半对数纸上绘制 Al_2O_3 标准曲线。

4.3.3.4 结果计算

$\text{Al}(\text{g}/\text{kg})$,同 3.3.3.5。

4.3.3.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 由于样品待测液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和有机物颜色,会影响比色测定,故必须用 H_2SO_4 和 H_2O_2 进行消化预处理,破坏分解还原剂和有机物。
- 2 显色条件(包括比色液酸度、温度及时间)要按规定控制一致,以免影响测定结果。
- 3 通常用氟化钾取代-EDTA 容量法或铝试剂比色法和二甲酚橙比色法测定,比色法的测定范围在 $0\sim 2 \mu\text{g}/\text{mL}$ (Al_2O_3),而容量法的测定范围在 $0.38\sim 3.8 \text{ mgAl}_2\text{O}_3$ 。可根据具体条件选用。

4.4 锰的测定

4.4.1 高碘酸钾比色法

4.4.1.1 试剂

4.4.1.1.1 Mn 标准溶液:配法参照 3.4.1.2.1。

4.4.1.1.2 高碘酸钾(KIO_4):分析纯。

4.4.1.1.3 磷酸(H_3PO_4):分析纯。

4.4.1.1.4 硫酸(H_2SO_4):分析纯。

4.4.1.2 主要仪器

分光光度计等。

4.4.1.3 测定步骤

4.4.1.3.1 吸取经 4.1.4.2 消化预处理的待测液 $10\sim 15 \text{ mL}$ (使含 Mn $25\sim 225 \mu\text{g}$),于 25 mL 量瓶内,以下操作参照 3.4.1.4.1,在分光光度计上用 530 nm 波长(3 cm 比色皿)进行比色,读取透光度,再在标准曲线上查得 Mn 的浓度(或用回归统计法求得)。

4.4.1.3.2 Mn 标准曲线绘制:具体测定参照 3.4.1.4.2 进行比色,读取透光度,在半对数坐标纸上绘

制 Mn 的标准曲线。

4.4.1.4 结果计算

Mn(g/kg),同 3.4.1.5。

4.4.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 3.4.1.6 注。

4.4.2 原子吸收分光光度法

4.4.2.1 试剂

Mn 标准溶液:参照 3.4.2.1.1。

4.4.2.2 主要仪器

原子吸收分光光度计:锰空心阴极灯等。

4.4.2.3 测定步骤

用 3.1.4.2 样品待测液(使含 Mn $100\sim 1\,000\ \mu\text{g}$),在原子吸收分光光度计上测定 Mn,根据 Mn 的测定条件,按照原子吸收分光光度计的使用方法进行测定,读取 Mn 的吸收值。根据 Mn 的标准系列浓度及其吸收值,在方格坐标纸上绘制 Mn 的标准曲线。再以待测液的吸收值,在标准曲线查得 Mn 的浓度(或用回归统计法求得)。

4.4.2.4 结果计算

Mn(g/kg),同 3.4.2.4。

4.4.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 3.4.2.5 注。

4.5 硅的测定

4.5.1 方法要点

通常采用硫酸亚铁铵比色法测定。

在适宜酸度的条件下,提取液中的 Si 与钼酸铵生成可溶性的黄色硅钼杂多酸络合物,再被硫酸亚铁铵还原为硅钼蓝色,在一定范围内比色测定活性硅的含量。

4.5.1.1 试剂

4.5.1.1.1 SiO_2 标准溶液:准确称取经 900°C 灼烧过的 SiO_2 (分析纯) $0.100\,0\ \text{g}$ 于铂坩埚中,加入 $0.8\ \text{g}$ 无水 Na_2CO_3 (分析纯),搅匀后表面再盖上 $0.2\ \text{g}$ 无水 Na_2CO_3 ,置于 920°C 高温电炉中,熔融 $30\ \text{min}$,使内容物呈均匀的凹形面。取出冷却,小心捏动坩埚四壁使熔块分离,将熔块倒入 $250\ \text{mL}$ 烧杯中,用稀 HCl 和热水洗净坩埚,用 HCl 将杯中熔块充分溶解后,全部移入 $500\ \text{mL}$ 量瓶中,冷却后用水定容,此液即为 $200\ \mu\text{g}/\text{mL}$ SiO_2 标准溶液。再用水稀释 4 倍得 $50\ \mu\text{g}/\text{mL}$ SiO_2 标准溶液(标准溶液均须贮于塑料瓶中)。

4.5.1.1.2 $50\ \text{g}/\text{L}$ 钼酸铵溶液: $5\ \text{g}$ 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯],溶于 $82\ \text{mL}$ 60°C 水中,冷却后慢慢加入 $18\ \text{mL}$ $6\ \text{mol}/\text{L}$ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(浓度为 $1.08\ \text{mol}/\text{L}$ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$)。

4.5.1.1.3 $40\ \text{g}/\text{L}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液: $4\ \text{g}$ 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯),加水溶解后定容到 $100\ \text{mL}$ 。

4.5.1.1.4 $50\ \text{g}/\text{L}$ KMnO_4 溶液: $5\ \text{g}$ 高锰酸钾(KMnO_4 ,分析纯),加热溶于 $100\ \text{mL}$ 水中。

4.5.1.1.5 $10\ \text{g}/\text{L}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液: $1\ \text{g}$ 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,分析纯)溶于 $100\ \text{mL}$ 水中。

4.5.1.1.6 $30\ \text{g}/\text{L}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot \text{FeSO}_4$ 还原剂: $3\ \text{g}$ 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot \text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯],用 $6\ \text{mol}/\text{L}$ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液溶解后再用其定容到 $100\ \text{mL}$,过滤后备用(此液不能加热,现用现配)。

4.5.1.1.7 $6\ \text{mol}/\text{L}$ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液:量取 $100\ \text{mL}$ 浓硫酸(H_2SO_4 ,分析纯),慢慢倒入 $400\ \text{mL}$ 水中,冷

却后在量筒中加水定容到 600 mL。

4.5.1.1.8 2,6-二硝基酚指示剂:0.2 g 2,6-二硝基酚,溶于 100 mL 热水中。

4.5.1.1.9 100 g/L Na₂CO₃ 溶液:10 g 无水碳酸钠(Na₂CO₃,分析纯),溶于 100 mL 水中。

4.5.1.2 主要仪器

分光光度计等。

4.5.1.3 测定步骤

4.5.1.3.1 吸取 4.1.4.1 待测液 2~5 mL(使含 SiO₂ 25~300 μg),置于 50 mL 量瓶中,加 6 mol/L H₂SO₄ 1.0 mL,在水浴加热条件下,滴加 KMnO₄ 溶液,直至出现棕色沉淀,再滴加 H₂C₂O₄ 溶液,使沉淀刚消失,再滴加稀 KMnO₄ 溶液,使溶液呈微红色(3 s 不褪)。加 2 滴 2,6-二硝基酚指示剂,用 Na₂CO₃ 溶液调至微黄色,准确加入 50 g/L 钼酸铵溶液 2.5 mL,摇匀,放置 5~20 min,再补加 6 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 2 mL,然后加 40 g/L H₂C₂O₄ 溶液 5 mL,摇匀,再立即准确加入 30 g/L 硫酸亚铁铵显色剂 5 mL,用水定容,15 min 后在分光光度计上用 660 nm 波长(2 cm 比色皿)比色,读取透光度,再在标准曲线上查得 SiO₂ 的浓度(或用回归统计法求得)。

4.5.1.3.2 SiO₂ 标准曲线的绘制:分别吸取 50 μg/mL SiO₂ 标准溶液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 mL 于 50 mL 量瓶中,再按上述与待测液相同的操作方法显色,即制得 0~6 μg/mL SiO₂ 标准系列色阶,相同条件比色,分别读取透光度。在半对数纸上绘制 SiO₂ 标准曲线。

4.5.1.4 结果计算

$$W_{\text{SiO}_2} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$W_{\text{Si}} = W_{\text{SiO}_2} \times 0.4674 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中: W_{SiO_2} ——SiO₂ 含量, g/kg;

W_{Si} ——Si 含量, g/kg;

c ——待测液中 SiO₂ 的浓度, μg/mL;

V ——比色时体积, 50 mL;

t_s ——分取倍数(样品待测液总体积与比色时吸取体积之比);

m ——样品质量, g;

0.4674——将 SiO₂ 换算成 Si。

4.5.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 提取液中存在的 C₂O₄²⁻ 会阻止 Si 与钼酸铵形成硅钼黄络合物,致使显不出蓝色,因此,必须在酸性条件下用 KMnO₄ 氧化破坏 C₂O₄²⁻ 后测定。
- 2 温度对硅钼黄络合物的稳定性影响极大,放置时间适当,一般说,室温 15℃ 以下时放置 15~20 min,20℃ 左右时放置 10 min,30℃ 以上时不得超过 5 min。因此,加钼酸铵后,必须适时加入显色剂,时间不能过长,否则会使后来加的 H₂C₂O₄ 重新夺取硅钼黄络合物中的 Si,至使显现的蓝色不够完全,甚至显不出蓝色。由此可知,若来不及当天比色时,可将溶液调至微黄色这一步,这样就可以隔天测定。
- 3 在加钼酸铵与加显色剂前,加入 H₂C₂O₄ 的作用,是掩蔽 PO₄³⁻,当 Si 与钼酸铵形成稳定的络合物后,在适当时间内加入 H₂C₂O₄ 就不会妨碍显色。
- 4 原方法的显色酸度为 0.65 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄,正好是钼锑抗比色测定磷时的显色酸度,补加 H₂SO₄ 的作用是将显色酸度提高到 0.89 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄,更好地避免磷的干扰。
- 5 因显色酸度很严格,故必须准确加入钼酸铵和显色剂。
- 6 由于硅钼蓝色的稳定性较差,一般要求在 4 h 内比色完毕,以免蓝色减退。

- 7 本法对器皿的清洁度要求很高,否则会增大空白值。因此,可预先将量瓶用 1 : 1NH₄OH 洗涤;选择空白值小的试剂和蒸馏水;全部试剂必须用塑料瓶保存。

5 焦磷酸钠浸提性铁、铝、碳的测定

5.1 样品待测液的制备

5.1.1 方法要点

在强酸性介质中焦磷酸钠与土壤作用时,腐殖物质及其铁、铝等衍生物与焦磷酸钠发生不可逆交换,腐殖酸与铁、铝等均以焦磷酸钠盐形态进入溶液。

5.1.2 试剂

0.1 mol/L Na₄P₂O₇ 提取液:称取焦磷酸钠(Na₄P₂O₇ · 10H₂O,分析纯)44.6 g,用水加热溶解后稀释到 1 L,此溶液 pH 为 10(必要时用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节,两天内有效)。

5.1.3 主要仪器

电动离心机(转速 3 000~5 000 r/min,4×100 mL)等。

5.1.4 测定步骤

称取通过 2 mm 的风干土样 5.00 g,置于 200 mL 三角瓶中,加 100 mL Na₄P₂O₇ 提取液,在 20~25℃ 室温时,摇动数次,使土液充分混合,放置 14~16 h,在离心机上离心(转速 4 000 r/min),分离出清液,如清液内有漂浮物,可重新过滤。作为 Fe、Al 和 C 的待测液。

5.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 也可改用 20~25℃ 时振荡 2 h 的方法提取。
- 2 由于焦磷酸钠盐易分解生成沉淀,引起待测元素浓度的改变,因此,必须在两天内吸取待测液进行测定,以免产生测定误差。
- 3 原方法焦磷酸钠的提取液中存在 Na₂SO₄ 的作用,仅仅是为了防止离心时出现混浊现象。但是这样会给测定带来诸多麻烦:如在用 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 消化破坏焦磷酸盐和有机物的过程中,由于钠盐过多,会使内溶物溅出;又由于 Na₂SO₄ 的膨胀收缩作用,会导致烧杯破裂。为此,建议只用焦磷酸钠配制提取液,如在实际操作遇到加大转速后仍离不清的情况,再加入少许 Na₂SO₄ 固体。

5.2 铁的测定

5.2.1 邻菲罗啉比色法

5.2.1.1 试剂

5.2.1.1.1 1.0 g/L 邻菲罗啉显色剂:配法同 3.2.1.2.3。

5.2.1.1.2 100 g/L NaOAc 溶液:配法同 3.2.1.2.2。

5.2.1.1.3 100 g/L 盐酸羟胺溶液:配法同 3.2.1.2.1。

5.2.1.1.4 Fe 标准溶液:配法同 3.2.1.2.4。

5.2.1.1.5 50 g/L KMnO₄ 溶液:5 g 高锰酸钾(KMnO₄,分析纯)加热溶于 100 mL 水中。

5.2.1.2 主要仪器

分光光度计等。

5.2.1.3 测定步骤

5.2.1.3.1 吸取 5.1.4 待测液 2~5 mL(使含 Fe 50~250 μg),置于 50 mL 量瓶中,加 5 滴 1 : 1H₂SO₄ 溶液,再滴加 50 g/L KMnO₄ 溶液,直至内溶液保持紫红色不褪为止,放置过夜。

5.2.1.3.2 再加 2 mL 盐酸羟胺溶液,以还原过剩的 KMnO₄,并将 Fe³⁺ 同时还原为 Fe²⁺。

5.2.1.3.3 加 5 mL 100 g/L NaOAc 溶液,再加入 20 mL 1.0 g/L 邻菲罗啉显色剂,放置 32 h(或浸入沸水中加热 5 min),定容。在分光光度计上用 530~540 nm 波长(1 cm 比色皿)比色,读取透光度,在标准曲线上查得 Fe 的浓度(或用回归统计法求得)。

5.2.1.3.4 Fe 标准曲线的绘制:准确吸取 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Fe 标准溶液 0,1,2,3,4,5 mL 于 50 mL 量瓶中,加入相同量的提取液,制成 0,1,2,3,4,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Fe 的标准色阶,与待测液相同条件进行比色,读取透光度,绘制 Fe 的标准曲线。

5.2.1.4 结果计算

Fe(g/kg),同 3.2.1.5。

5.2.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 在酸性介质中滴加 KMnO_4 的作用,是氧化去除待测液中有机物的颜色,以免影响测定结果。
- 2 焦磷酸钠会降低邻菲罗啉对 Fe^{2+} 的络合能力,可用增大显色剂用量并放置(或沸水中显色)的办法,使显色充分。
- 3 制备 Fe 标准曲线时应加入与待测液相同量的提取液,用同样条件显色和比色,以便内消测定误差。

5.2.2 原子吸收分光光度法

5.2.2.1 试剂

Fe 标准系列溶液:配法同 3.2.2.1。

5.2.2.2 主要仪器

原子吸收分光光度计;铁空心阴极灯等。

5.2.2.3 测定步骤

吸取 5.1.4 待测液 5~10 mL(使含 Fe 25~625 μg),置于 25 mL 量瓶中,用去离子水定容。在原子吸收光谱仪上,根据铁的测定条件和使用方法进行测定。同时测定 Fe 的标准系列溶液,绘制 Fe 的标准曲线。再以待测液的吸收值,在标准曲线上查得 Fe 的浓度(或用回归统计法求得)。

5.2.2.4 结果计算

Fe(g/kg),同 3.2.2.4。

5.2.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 3.2.2.5 注。

5.3 铝的测定

5.3.1 氟化钾取代-EDTA 容量法

5.3.1.1 试剂

5.3.1.1.1 2.0 g/L 二甲酚橙指示剂:0.2 g 二甲酚橙溶于 100 mL 水中。

5.3.1.1.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:0.1 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

5.3.1.1.3 pH6 $\text{NH}_4\text{OAc-HoAc}$ 缓冲溶液:配法同 3.3.1.2.3。

5.3.1.1.4 0.05 mol/L EDTA 溶液:配法同 3.3.1.2.7。

5.3.1.1.5 浓 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液:配法同 3.3.1.2.6。

5.3.1.1.6 0.007 5 mol/L $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液:配法和标定方法同 3.3.1.2.8。

5.3.1.1.7 硫酸(H_2SO_4):分析纯。

5.3.1.1.8 过氧化氢(H_2O_2):分析纯。

5.3.1.2 测定步骤

5.3.1.2.1 吸取 5.1.4 待测液 20~50 mL(使含 Al_2O_3 0.38~3.8 mg),置于 200 mL 三角瓶中,加浓 H_2SO_4 和 H_2O_2 (如颜色太深可适当补加 HClO_4),加热消化直到 H_2SO_4 回流为止,具体消化方法参照 3.1.4.2。

5.3.1.2.2 以下滴定的操作方法同 3.3.1.3.1,3.3.1.3.2,直到记下 0.007 5 mol/L $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液第二次用量 $V(\text{mL})$ 。

5.3.1.3 结果计算

Al(g/kg),同 3.3.1.4。

5.3.1.4 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 3.3.1.5 注。

5.3.2 铝试剂比色法

5.3.2.1 试剂

5.3.2.1.1 铝试剂:配法同 3.3.2.2.1。

5.3.2.1.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:0.1 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

5.3.2.1.3 Al₂O₃ 标准溶液:先照 3.3.1.2.4 配成 250 μg/mL Al₂O₃ 溶液,再用水稀释配成 25 μg/mL Al₂O₃ 溶液。

5.3.2.1.4 10 g/L 抗坏血酸溶液:1 g 抗坏血酸(维生素 C),溶于 100 mL 水中。

5.3.2.1.5 50 g/L KMnO₄ 溶液:5 g 高锰酸钾(KMnO₄,分析纯),加热溶于 100 mL 水中。

5.3.2.1.6 1:4NH₄OH 溶液:1 份浓氨水(分析纯)与 4 份水混合。

5.3.2.1.7 0.1 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 溶液:3 mL 1:9H₂SO₄ 用水稀释到 1 L。

5.3.2.2 主要仪器

分光光度计等。

5.3.2.3 测定步骤

5.3.2.3.1 吸取 5.1.4 待测液 5~10 mL(使含 Al₂O₃ 12.5~100 μg),置于 100 mL 高型烧杯中,加 1 mL 浓 H₂SO₄ 和 10 mL H₂O₂,加热消化去除有机质颜色,温度控制在内容物不溅出为准,消化到 H₂SO₄ 回流为止,用少许水加热溶解残渣,全部洗入 50 mL 量瓶中,以下操作按照 3.3.2.4.1 进行比色,读取透光度,在标准曲线上查得 Al₂O₃ 浓度(或用回归统计法求得)。

5.3.2.3.2 Al₂O₃ 标准曲线的绘制:具体测定参照 3.3.2.4.2,进行比色,读取透光度,在半对数纸上绘制 Al₂O₃ 标准曲线。

5.3.2.4 结果计算

Al(g/kg),同 3.3.2.5。

5.3.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 3.3.2.6 注。

5.3.3 二甲酚橙比色法

5.3.3.1 试剂

5.3.3.1.1 Al₂O₃ 标准溶液:先参照 3.3.1.2.4 配成 250 μg/mL Al₂O₃ 溶液,再用水稀释配成 25 μg/mL Al₂O₃ 溶液。

5.3.3.1.2 1.5 g/L 二甲酚橙显色剂:0.15 g 二甲酚橙(分析纯),溶于 100 mL 去离子水中。

5.3.3.1.3 pH3.8 NaOAc 缓冲溶液:配法同 3.3.3.2.3。

5.3.3.1.4 0.05 mol/L EDTA 溶液:配法同 3.3.3.2.4。

5.3.3.1.5 1.0 g/L 甲酚红指示剂:配法同 3.3.3.2.5。

5.3.3.2 主要仪器

分光光度计等。

5.3.3.3 测定步骤

5.3.3.3.1 吸取 5.1.4 待测液 5~10 mL(使含 Al₂O₃ 20~100 μg),置于 100 mL 高型烧杯中,进行消化预处理,方法参照 3.1.4.2,将内容物全部移入 50 mL 量瓶中,再按 3.3.3.4.1 进行显色和比色,读取

Al₂O₃ 透光度,再在标准曲线上查得 Al₂O₃ 浓度(或用回归统计法求得)。

5.3.3.3.2 Al₂O₃ 标准曲线的绘制:具体方法参照 3.3.3.4.2。

5.3.3.4 结果计算

Al(g/kg),同 3.3.3.5。

5.3.3.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 待测液的有机物颜色会干扰比色测定,故必须用 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 进行消化处理。

2 显色酸度、显色时间和温度,要按规定控制一致,以免影响测定结果。

3 土壤中络合态铝的含量因有机质不同相关甚远。

5.4 碳的测定

采用重铬酸钾-硫酸消化法。

5.4.1 试剂

5.4.1.1 0.05 mol/L $\frac{1}{2}$ NaOH 溶液:配法同 LY/T 1238—1999 中 4.2。

5.4.1.2 0.05 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 溶液:配法同 LY/T 1238—1999 中 4.4。

5.4.1.3 1 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 溶液:配法同 LY/T 1238—1999 中 4.3。

5.4.1.4 0.800 0 mol/L $\frac{1}{6}$ K₂Cr₂O₇ 标准溶液:配法同 LY/T 1237—1999 中 3.1。

5.4.1.5 0.2 mol/L FeSO₄ 溶液:配法同 LY/T 1237—1999 中 3.2。

5.4.1.6 邻菲罗啉指示剂:配法同 LY/T 1237—1999 中 3.4。

5.4.1.7 硫酸(H₂SO₄):化学纯。

5.4.1.8 石蜡(固体)或植物油。

5.4.2 主要仪器

恒温水浴锅;油浴锅等。

5.4.3 测定步骤

吸取 5.1.4 待测液 10~50 mL(视溶液颜色深浅而定),移入 20 cm×2 cm 的硬质试管中,用 1 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 溶液中和到颜色变浅,pH 为 7.0(用 pH 试纸检查),置于 80~90℃ 水浴锅中加热蒸到近干为止。然后按土壤有机质的方法测定含碳量(LY/T 1237—1999 中第 5 章)。

5.4.4 结果计算

C(g/kg),同 LY/T 1238—1999 中第 7 章式(1)。

5.4.5 允许偏差

按 LY/T 1238—1999 中第 8 章的规定。

注

1 如样品待测液的颜色较浅(含 C 量较低)时,必须增大吸取体积进行蒸干,为了便于蒸干,可分次加入(待第一次溶液蒸干后再加入)。

2 焦磷酸钠浸提性铁、铝、碳等元素,对于鉴别灰化土土类具有重要意义。

6 氢氧化钠浸提性硅、铝的测定

6.1 样品待测液的制备

6.1.1 试剂

0.5 mol/L NaOH 溶液:称取 20 g 氢氧化钠(NaOH,分析纯),溶于无 CO₂ 水中,再稀释到 1 L,存于塑料瓶内(必须现用现配)。

6.1.2 主要仪器

恒温水浴锅;塑料烧杯(100 mL)等。

6.1.3 测定步骤

将 3.1.4.1 中的残渣,用预先加热到近 90℃ 的 100 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液,洗入塑料烧杯中,浸入 90℃ 水浴中保温 15 min,用塑料筷搅拌数次,取出冷却,将溶液过滤到 100 mL 塑料瓶中,作为硅和铝的待测液。

注

- 1 也可用相同的方法测定土壤样品,作为对比和补充。
- 2 由于此种方法提取的硅和铝是相对数值,故提取的温度和时间应按规定条件进行。
- 3 整个提取过程应避免接触玻璃皿,以免溶出 SiO₂ 影响测定结果。

6.2 硅的测定

采用硫酸亚铁铵比色法。

6.2.1 试剂

- 6.2.1.1 SiO₂ 标准溶液:配法同 4.5.1.1.1。
- 6.2.1.2 50 g/L 钼酸铵溶液:配法同 4.5.1.1.2。
- 6.2.1.3 40 g/L H₂C₂O₄ 溶液:配法同 4.5.1.1.3。
- 6.2.1.4 30 g/L (NH₄)₂SO₄ · FeSO₄ 还原剂:配法同 4.5.1.1.6。
- 6.2.1.5 6 mol/L H₂SO₄ 溶液:配法同 4.5.1.1.7。
- 6.2.1.6 2,6-二硝基酚指示剂:配法同 4.5.1.1.8。
- 6.2.1.7 100 g/L Na₂CO₃ 溶液:配法同 4.5.1.1.9。

6.2.2 主要仪器

分光光度计等。

6.2.3 测定步骤

6.2.3.1 吸取 6.1.3 待测液 2~5 mL (使含 SiO₂ 25~300 μg),置于 50 mL 量瓶中,加 2 滴 2,6-二硝基酚指示剂后,以下操作同 4.5.1.3.1,在分光光度计上用 660 nm 波长(2 cm 比色皿)比色,读取透光度,再在标准曲线上查得 SiO₂ 浓度(或用回归统计法求得)。

6.2.3.2 SiO₂ 标准曲线的绘制:分别吸取 50 μg/mL SiO₂ 标准溶液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 mL 于 50 mL 量瓶中,加入相同量的提取液,再按待测液相同方法显色、比色,读取透光度,在半对数纸上绘制 SiO₂ 标准曲线。

6.2.4 结果计算

Si(g/kg),同 4.5.1.4。

6.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注:参照 4.5.1.5 中注。

6.3 铝的测定

6.3.1 氟化钾取代-EDTA 容量法

6.3.1.1 试剂

- 6.3.1.1.1 2.0 g/L 二甲酚橙指示剂:0.2 g 二甲酚橙溶于 100 mL 水中。
- 6.3.1.1.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:0.1 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。
- 6.3.1.1.3 pH6 NH₄OAc-HOAc 缓冲溶液:配法同 3.3.1.2.3。
- 6.3.1.1.4 0.05 mL/L EDTA 溶液:配法同 3.3.1.2.7。
- 6.3.1.1.5 浓 Zn(AC)₂ 溶液:配法同 3.3.1.2.6。
- 6.3.1.1.6 0.007 5 mol/L Zn(AC)₂ 标准溶液:配法和标定方法同 3.3.1.2.8。

6.3.1.1.7 200 g/L KF 溶液:20 g 氟化钾(KF,分析纯),溶于 100 mL 水中。

6.3.1.2 测定步骤

6.3.1.2.1 吸取 6.1.3 样品待测液 20~50 mL(使含 Al_2O_3 0.38~3.8 mg),置于 200 mL 三角瓶中,以下操作同 3.3.1.3.1,3.3.1.3.2,记下 0.007 5 mol/L $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 标准溶液第二次滴定用量 $V(\text{mL})$ 。

6.3.1.3 结果计算

$\text{Al}(\text{g}/\text{kg})$,同 3.3.1.4。

6.3.1.4 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 由于待测液中无还原物质和有机物颜色,故可直接测定。

2 其他参照 3.3.1.5 注中有关事项。

6.3.2 铝试剂比色法

6.3.2.1 试剂

6.3.2.1.1 铝试剂:配法同 3.3.2.2.1。

6.3.2.1.2 1.0 g/L 对硝基酚指示剂:配法同 3.3.2.2.2。

6.3.2.1.3 Al_2O_3 标准溶液:先按照 3.3.1.2.4 配成 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 溶液,再用水稀释配成 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 溶液。

6.3.2.1.4 10 g/L 抗坏血酸溶液:配法同 3.3.2.2.4。

6.3.2.1.5 0.1 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液:配法同 3.3.2.2.5。

6.3.2.2 主要仪器

分光光度计等。

6.3.2.3 测定步骤

6.3.2.3.1 吸取 6.1.3 样品待测液 5~10 mL(使含 Al_2O_3 12.5~100 μg),置于 50 mL 量瓶中,以下操作同 3.3.2.4.1,进行比色,读取透光度,并在标准曲线上查得 Al_2O_3 浓度(或用回归统计法求得)。同时做空白试验。

6.3.2.3.2 Al_2O_3 标准曲线的绘制:同 3.3.2.4.2。

6.3.2.4 结果计算

$\text{Al}(\text{g}/\text{kg})$,同 3.3.2.5。

6.3.2.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 由于样品待测液无还原物质和有机物颜色,故可直接测定。

2 其他参照 3.3.2.6 注中有关事项。

6.3.3 二甲酚橙比色法

6.3.3.1 试剂

6.3.3.1.1 Al_2O_3 标准溶液:先按照 3.3.1.2.4 配成 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 溶液,再用水稀释成 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al_2O_3 溶液。

6.3.3.1.2 1.5 g/L 二甲酚橙显色剂:准确称取 0.15 g 二甲酚橙,溶于 100 mL 水中。

6.3.3.1.3 pH 3.8 NaOAc 缓冲液:配法同 3.3.3.2.3。

6.3.3.1.4 0.05 mol/L EDTA 溶液:配法同 3.3.1.2.7。

6.3.3.1.5 1.0 g/L 甲酚红指示剂:0.1 g 甲酚红溶于 100 mL 无水乙醇中。

6.3.3.2 主要仪器

分光光度计;恒温水浴锅等。

6.3.3.3 测定步骤

6.3.3.3.1 吸取 6.1.3 样品待测液 5~10 mL(使含 Al_2O_3 12.5~100 μg),置于 50 mL 量瓶中,以下按 3.3.3.4.1 进行显色和比色,读取 Al_2O_3 透光度,并在标准曲线上查得 Al_2O_3 浓度(或用回归统计法求得)。

6.3.3.3.2 Al_2O_3 标准曲线的绘制:同 3.3.3.4.2。

6.3.3.4 结果计算

$\text{Al}(\text{g}/\text{kg})$,同 3.3.3.5。

6.3.3.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 由于待测液无还原性物质和有机物颜色,故可直接测定。
- 2 显色条件(包括显色酸度、温度和时间)要按规定控制一致,以免产生测定误差。
- 3 南方某些酸性土壤中,所含有的三水铝矿、水铝英石和无定形硅等氧化物,用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠浸提往往不够完全,因此,必须再用 0.5 mol/L NaOH 热碱进一步提取后测定硅和铝。

7 硫酸铝浸提性铁、锰的测定

7.1 样品待测液的制备

7.1.1 试剂

0.1 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(pH2.5):称硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,化学纯]66.65 g 溶于蒸馏水中,用稀的 NaOH 溶液调 pH 至 2.5,最后用水定容至 1 L。

7.1.2 测定步骤

7.1.2.1 称取新鲜土样 10.00 g 于 250 mL 三角瓶中,加 0.1 mol/L 硫酸铝浸提液 200.0 mL,充分捣碎摇匀,放置 5 min,用干滤纸过滤,滤液承接于 200 mL 三角瓶中,并立即测定各元素含量。

7.1.2.2 同时称新鲜土样 10.00 g 于已知质量的铝盒中,测定湿土含水量(参照 LY/T 1213—1999)中第 2 章。

注

- 1 由于还原性物质在空气中很容易氧化,因此,从田间取样时应将土样存于密闭的盒内,并用胶布或石蜡封紧;带回实验室后应尽快分析;提取制备的待测液应当当天测定完毕。
- 2 在称样时尽量将土块弄碎混匀,并去掉细石块和其他浸入体,以免增加误差。
- 3 对于粘重的土样必须充分捣碎后再加浸提剂。

7.2 铁的测定

7.2.1 邻菲罗啉比色法

7.2.1.1 方法要点

浸出液中的 Fe^{2+} 在 pH2~9 范围内与邻菲罗啉反应生成橙红色的络合物 $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$,颜色稳定,可进行比色测定。

7.2.1.2 试剂

7.2.1.2.1 100 g/L 盐酸羟胺溶液:称 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,化学纯)溶于 100 mL 蒸馏水中。

7.2.1.2.2 1 g/L 邻菲罗啉溶液:称 1.0 g 邻菲罗啉(分析纯)溶于 1 000 mL 蒸馏水中。

7.2.1.2.3 铁标准溶液:准确称取硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,分析纯]0.864 0 g 溶于蒸馏水中,加浓 H_2SO_4 (分析纯)5 mL,定容至 1 L。每毫升溶液中含亚铁离子 0.1 mg,即 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铁标准溶液。再从中吸取 25 mL 到 100 mL 量瓶中,定容摇匀后即得 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铁标准溶液。

7.2.1.3 主要仪器

分光光度比色计等。

7.2.1.4 测定步骤

7.2.1.4.1 吸取 7.1.2 待测液 1~5 mL 于 50 mL 量瓶中,加 1 mL 盐酸羟胺溶液,充分摇匀,放置数分钟,再加邻菲罗啉溶液 10 mL,用蒸馏水定容后在分光光度计上,用波长 530~540 nm(1 cm 比色皿)比色,同时做空白试验。

7.2.1.4.2 用 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铁标准溶液稀释成 0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铁标准系列溶液,与待测液一样处理,进行显色、比色,并绘制成铁的标准曲线。从曲线查出待测液中 Fe 的浓度。

7.2.1.5 结果计算

$$W_{\text{Fe}} = \frac{c \times V \times t_s}{m_2 \times [(1\ 000 - W) \div 1\ 000] \times 10^3} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

W_{Fe} ——Fe 含量,mg/kg;

c ——在标准曲线上查得待测液中 Fe 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V ——比色体积,mL;

t_s ——分取倍数(浸提液体积与比色时吸取体积之比);

m_2 ——湿土质量,g;

$[(1\ 000 - W) \div 1\ 000]$ ——将湿土换算成干土重的系数;

W ——以湿样为基础的湿土含水量,g/kg。

7.2.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注:测定某些石灰性土壤时,需用乙酸钠缓冲液将待测液的 pH 调到 3~5 的范围以内。

7.2.2 原子吸收分光光度法

7.2.2.1 方法要点

用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作浸提剂在待测液中含有大量的铝离子和 SO_4^{2-} ,通过稀释以及在标准溶液加入相应的铝离子和 SO_4^{2-} ,可以消除干扰。其他离子对 Fe 的测定没有干扰。

7.2.2.2 试剂

铁标准溶液:同 3.2.1.2.4。

7.2.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计;铁空心阴极灯等。

7.2.2.4 测定步骤

7.2.2.4.1 测定条件和测定前的准备,同 3.2.2.3.2。

7.2.2.4.2 吸取 7.1.2 浸提滤液 1~5 mL 于 50 mL 量瓶中,用蒸馏水定容后在原子吸收分光光度计上测定,同时做空白试验。

7.2.2.4.3 铁标准系列溶液配制成 0,5,10,15,20,25,30 $\mu\text{g}/\text{mL}$,加入和待测液同样体积的浸提液,然后用蒸馏水定容,在原子吸收分光光度计上测定,并绘制成 Fe 的标准曲线。

7.2.2.5 结果计算

Fe(mg/kg),同 7.2.1.5。

7.2.2.6 允许偏差

按表 1 规定。

注:同 3.2.2.5 注。

7.3 锰的测定

7.3.1 高碘酸钾比色法

7.3.1.1 方法要点

浸提液中的二价锰与强氧化剂 KIO_4 反应,生成紫色 MnO_4^- 离子,可进行比色测定。

7.3.1.2 试剂

7.3.1.2.1 KIO_4 固体粉末:高碘酸钾(KIO_4 ,化学纯)。

7.3.1.2.2 锰标准溶液:同 3.4.1.2.1。

7.3.1.2.3 1:1 H₂SO₄ 溶液:1 份硫酸(H₂SO₄,分析纯)与 1 份蒸馏水混合。

7.3.1.3 主要仪器

分光光度计等。

7.3.1.4 测定步骤

7.3.1.4.1 吸取 7.1.2 浸提滤液 5~10 mL 于 25 mL 量瓶中,加 1:1 H₂SO₄ 2 mL,加浓 H₃PO₄ 1 mL,再加 0.2 g 左右的固体 KIO₄,加少量蒸馏水冲洗瓶颈,充分摇匀,然后在水浴上煮沸 1 h,冷却后定容,在分光光度计上比色,波长用 530 nm(1 cm 比色皿)。同时做空白试验。

7.3.1.4.2 锰标准系列溶液配制成 0,1.0,3.0,5.0,7.0,9.0 μg/mL,与待测液一样处理,进行显色、比色,并绘制成 Mn 的标准曲线。

7.3.1.5 结果计算

$$W_{\text{Mn}} = \frac{c \times V \times t_s}{m_2 \times [(1\ 000 - W) \div 1\ 000] \times 10^3} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

W_{Mn} ——Mn 含量,mg/kg;

c ——在标准曲线上查得待测液中 Mn 的浓度,μg/mL;

V ——比色体积,mL;

t_s ——分取倍数(浸提液体积与比色时吸取体积之比值);

m_2 ——湿土质量,g;

$[(1\ 000 - W) \div 1\ 000]$ ——将湿土换算成干土重的系数;

W ——以湿样为基础的湿土含水量,g/kg。

7.3.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注:若加热后不显色,则需增加待测液用量。比色时的酸度应控制在 2~3 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 之间。

7.3.2 原子吸收光谱法

7.3.2.1 方法要点

浸提液中有大量的 Al³⁺ 和 SO₄²⁻,通过稀释以及在标准系列溶液加入相应的浸提液,可以抵消干扰,其他元素对 Mn 的测定无干扰。

7.3.2.2 试剂

锰标准溶液:同 3.4.1.2.1。

7.3.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计;锰空心阴极灯等。

7.3.2.4 测定步骤

7.3.2.4.1 吸取 7.1.2 浸提滤液 5~10 mL 于 25 mL 量瓶中,用蒸馏水定容,在原子吸收分光光度计上测定,同时作空白试验。

7.3.2.4.2 锰标准系列溶液配制成 0,0.2,0.4,0.8,1.0,1.5,2.0 μg/mL,分别在标准系列溶液中加入与待测液相同体积的浸提液,然后用蒸馏水定容,在原子吸收分光光度计上测定,并绘制成 Mn 的标准曲线。

7.3.2.5 结果计算

Mn(mg/kg),同 3.4.2.4。

7.3.2.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 同 3.4.2.5 注。

2 由于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸提剂具有较强的交换能力和相当强的络合能力,而且还有很大的缓冲性能,浸出液的 pH 改变很小。另外,湿土样带进的水分会使浸提剂的浓度略有降低,但对其浸提能力不会有太大影响,同时还有助于土样的凝聚,便于过滤。
