

土壤中锰、钴、镍的原子吸收分光光度测定法*

陈怀满 孙汉中 赵家骅

(中国科学院南京土壤研究所)

锰是植物和动物必需的微量元素之一,供应不足时,会影响生长和发育;但在过量情况下,亦能引起某些生理毒害。植物对锰的吸收主要来自土壤,而食草家畜和人类,则从植株和子实中摄取所需要的部分锰,因而土壤中锰的含量与植物的生长和人体健康有着密切的关系。钴在植物固氮中起着重要的作用,但过量钴亦可产生毒害。镍对某些酶体系是必需的,对某些作物的增产亦有一定效果,但过量镍对植物的危害亦早已发现。各种土壤中锰、钴、镍的含量差异较大,我国正常土壤含锰量的变幅为42—3000ppm,平均为710ppm^[1];钴的含量大致在1—40ppm,一般为8ppm^[2];土壤中镍的含量较钴为多,一般为10—100ppm,平均为40ppm^[2]。土壤中锰的测定过去多采用比色法,近年来已开始采用原子吸收分光光度法。镍的测定方法较多^[3],原子吸收分光光度法是常用方法之一,而且已应用于土壤中镍的测定^[4]。钴的分析占压倒优势的方法是分光光度法(比色法)^[5],虽然钴是容易地用原子吸收法进行测定,但在应用它来测定土壤中钴含量的报导甚少。本文报导了用王水—过氧酸消化土样,用原子吸收分光光度法测定锰、钴、镍的条件和方法。

(一)仪器和试剂

1. 仪器 日立518型原子吸收/火焰分光光度计。
2. 测量条件 如表1所示,使用三缝燃烧器,测量时采用积分读数,积分时间为5秒。
3. 试剂 HCl、HNO₃为优级纯, HClO₄、甲基异丁基酮(MIBK)、NH₄F、柠檬酸、二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDTC)等为分析纯;柠檬酸三钠为化学纯。

(二)测定步骤

1. 土样的消化 称取已经研磨并过60孔筛的风干土样2克左右,放于100毫升高型烧杯中,用少量水润湿(如系石灰性土壤,可滴加适量HCl至无大量气泡产生),在通风柜中先加7.5毫升浓HCl,继加2.5毫

表1 仪器工作条件

元 素		Co	Ni	Mn
波 长 (Å)		2407	2320	2795(转角) 4031
空气流量 (升/分)	0.2N HCl	13	13	13
	MIBK	14	14	—
乙炔流量 (升/分)	0.2N HCl	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	—
狭缝宽度(mm)		0.1	0.1	0.18
灯电流(mA)		12	15	8
非吸收线(Å)		2388	2316	—

升浓HNO₃,放于电热板上低温加热,待激烈反应过后,添加5毫升HClO₄,适当提高加热温度,待开始冒白烟后再加5毫升HClO₄,煮沸,直至近干(注意不要烧焦),此时残留物为白色或灰白色沉淀,如颜色比较深,可再加5毫升HClO₄,继续消化至符合要求为止。在一般情况下,添加两次即已足够。取下烧杯,添加10毫升1N HCl,用玻棒搅拌,并在搅拌下加热至微沸,冷后过滤至50毫升容量瓶中,用去离子水洗涤数次,定容,此为待测液(I)。

吸取待测液(I)5毫升于25毫升容量瓶中,添加1N HCl 4毫升,用去离子水定容,此为待测液(II)。吸取待测液(I)5毫升(视Co、Ni含量可多取或少取)于60毫升分液漏斗中,添加12.5%氯化铵溶液10毫升,柠檬酸钠缓冲液(用4N NaOH调节到pH6.1左右)10毫升,摇匀;添加2% NaDDTC溶液2毫升,加入适量水,以保持萃取体积相一致,摇匀;添加MIBK 10毫升,在分液漏斗振荡机上激烈振荡三分钟,取下静置过夜,第二天将水相与有机相分离,有机相离心两分钟,此为待测液(III),其步骤主要系参照文献^[6]进行。

* 江西省赣州地区环保所鄢建平、温江清同志参加了部分实验工作。

2. 标准曲线的制作

(1) 标准液:称取 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 3.076克,用水溶解,转移至 1000 毫升容量瓶中,添加 8.3 毫升浓 HCl,用水定容,此液为 1000ppm Mn。吸取上述母液适量配制成 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0 ppm 0.2N HCl 的 Mn 标准系列。称取分析纯 $CoCl_2 \cdot 2.203$ 克, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 4.478克,用同样步骤配制 1000ppm Co 和 Ni 的标准液,并配成 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0ppm 0.2N HCl 的 Co、Ni 混合标准液。用与待测液(Ⅱ)相同的步骤配制成 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0 微克的 MIBK 混合标准系列,此标准系列与样品待测液应同时配制。

(2) 在表(1)所列的仪器条件下,同时测定标准系列和待测液,读取吸收积分读数,并进行校正。以吸收积分读数和浓度作图,求得待测液浓度后换算成土样的含量。

3. 结果计算

$$[M] = \frac{C_h \times V \times D}{W} \dots\dots\dots(1)$$

当采用 MIBK 萃取时:

$$[M_1] = \frac{C_{h1} \times V_1}{V_e \times W} \dots\dots\dots(2)$$

上列二式中

$[M]$ = Mn、Co 或 Ni 在土壤中的含量(ppm)

$[M_1]$ = Co 或 Ni 在土壤中的含量(ppm)

C_h = 标准曲线上查得之 ppm 数

V = 定容体积(毫升)

D = 稀释倍数

C_{h1} = 标准曲线上查得之微克数

V_1 = 溶液(I)的定容体积(毫升)

V_e = 溶液(I)用于萃取的体积(毫升)

W = 土壤样品重(克)

(三) 结果与讨论

1. 干扰离子试验 考虑到土壤中常见离子的含量,同时亦考虑到某些污染土壤的情况,就一些离子对 Mn、Co、Ni 的干扰情况进行了试验,结果表明,土壤中的常见元素,例如 K, Na, Ca, Mg, Al, Cu, Pb, Zn, Fe, Ti 等对 Mn、Co、Ni 的测定均无明显的干扰。

由文献〔7〕可知, Si 对 Mn 的测定有干扰,在土壤中含有大量的 Si,当消化使用 HF 酸时, Si 则以 SiF_4 逸去,这样,在前处理中即将 Si 可能产生的干扰消除了。王水一过氢氟酸消化时,大量硅酸因脱水而沉淀,消化液中所含的硅量(以 SiO_2 计)一般小于 10

ppm(2 克土定容 50 毫升),待测液中所含的 SiO_2 量一般只有 1—2ppm,同时 Ca、Fe 等元素可以消除硅的干扰〔7〕;这样,南方土壤中含 Fe 较多,北方土壤中含 Ca 较多,因而由标准添加法和标准曲线法所得的一致结果和良好的回收率来看,在测定条件下,硅对 Mn 的测定未显现明显的干扰。

2. 测量灵敏度 在 2795 Å 进行 Mn 的测量时有着较高的灵敏度,为了扩大测量的浓度范围,免去一些稀释步骤,同时又有适当的灵敏度,可将燃烧器适当转角,在实际测量中转角后的灵敏度为 0.16 (微克/毫升/1%),测定的标准差为 $\pm(0.013-0.056)$ ppm,变更系数为 $\pm(0.9-1.6)\%$ 。

由于 Co 和 Ni 具有复杂的光谱,因而在测定时应选择较小的光谱通带。在试验中比较了使用狭缝宽度 0.1mm(光谱通带 1.8 Å)和 0.18mm(光谱通带 3.2 Å)制作标准曲线的灵敏度和直线范围,结果表明,在其它条件相同的情况下,较小的光谱通带具有较高的灵敏度和较宽的直线范围;而且当使用 0.18mm 狭缝时, Ni 的非吸收线 2316 Å 不能用来校正背景吸收,这显然是由于光谱通带较大所造成的。但在狭缝宽度减小后,光的透射强度随着减弱,可能会使读数不稳,因而应使用较大的灯电流,在测 Ni 时用 15mA,获得了较好的灵敏度和稳定性。

在测定土壤中 1—100ppm Mn 时,可使用次灵敏线 4031 Å〔8〕,这样可避免一系列稀释。试验结果表明,在 1—50ppm 范围内,4031 Å 有着良好的线性关系,其灵敏度为 0.41(微克/毫升/1%),回收率在 95%以上,但结果比稀释后用 2795 Å 测量时为低,这可能是由于标准液与待测液的基体差异所引起,因而为了避免稀释而采用 4031 Å 测 Mn 时,需要解决这一问题。同时 4031 Å 与 Ga 的 4033 Å 重叠,如存在 Ga 时,则不能使用该吸收线。在 2795 Å 的测量条件下,纯溶液的标准曲线与样品的标准添加法有着良好的平行关系,可见待测液中无明显的背景吸收。试验结果表明,标准曲线法和标准添加法有着一致的结果(表 2),因而待测液的基体影响在允许限度范围内,可直接用纯 Mn 溶液来制作标准曲线。

3. 不同测定方法的结果比较 对 Co 和 Ni 采用三种溶液进行了测定,所得结果示于表(3)。由表可见,Co 在待测液(I)、(II)、(III)中所获得的结果基本是一致的。Ni 的回收率在浓溶液中比稀溶液低,而且稀溶液的结果更接近于有机萃取,这可能由于,(1)稀溶液与标准系列的基体差异较浓溶液为小;(2)稀溶液的浓度范围在标准曲线直线范围内,其浓度又能保证足够的精度,因而减少了测量误差。Ni 在稀释后的精度与浓溶液的精度基本一致,而且一般认为稀

表 2

土样中锰的测定结果比较

土 样 号	土 壤 类 型	待测液浓度 (ppm)				标 准 曲 线 法 回 收					
		2795 Å		4031 Å		2795 Å			4031 Å		
		标 准 曲线法	标 准 添加法	标 准 曲线法	标 准 添加法	加 入 (ppm)	回 收 (ppm)	回 收 率 (%)	加 入 (ppm)	回 收 (ppm)	回 收 率 (%)
赣 027 (0—15厘米)	水稻土	2.50	2.45	2.40	2.35	2.0	2.0	100	2.0	2.0	100
宁 16 (0—15厘米)	黄棕壤	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	100	2.0	1.9	95
桂 005 (0—15厘米)	水稻土	1.50	1.50	1.75	1.60	2.0	2.1	105	2.0	1.9	95
徐 土 5 (0—15厘米)	石灰性草甸土	3.35	3.40	3.40	3.40	4.0	4.0	100	4.0	3.9	97.5
78西—2 (0—15厘米)	沼泽土	3.70	3.65	3.65	3.65	8.0	8.0	100	8.0	7.9	98.8

表 3

0.2N HCl 溶液与 MIBK 萃取结果的比较

土 样 编 号	土 壤 类 型	测定结果(数字为土样含量的计算结果, ppm)											
		待 测 液 [I]						待 测 液 [I]				待测液 [II]	
		标准曲线法		回收率 (%)*		标准加入法		标准曲线法		回收率 (%)*		(MIBK)	
		Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
宁 16 (0—15厘米)	黄棕壤	12.5	26.3	92.3	100	12.5	26.3	12.3	26.5	96	90	12.6	27.5
桂 005 (0—15厘米)	水稻土	10.0	21.3	95	106	11.3	21.3	9.5	20.5	95	90	8.9	21.0
赣 027 (0—15厘米)	水稻土	10.0	21.3	90	98	10.0	22.3	10.5	20.8	90	92	11.0	21.3
徐 土 5 (0—15厘米)	石灰性草甸土	8.8	26.3	—	—	8.8	26.3	9.0	—	—	—	8.8	25.0
78西—2 (0—15厘米)	沼泽土	11.3	162.5	—	—	11.3	160.0	11.8	—	—	—	11.4	—

* 回收试验系消化前添加。

释可以减少可能存在的某些干扰,因而在测定 Ni 时作适当稀释为好。Co 在稀释前后回收率基本一致,这可能是由于稀溶液较差的精度掩盖了稀释后减小了基体差异所可能带来的好处,因而在实验条件下,Co 以不稀释为好。

4. 关于非吸收线用于背景扣除的问题 在土壤测定中,Co 和 Ni 均有着较大的背景吸收,因而必须加以扣除。在实验条件下,扣除背景后的标准添加曲线与纯溶液的标准曲线有着良好的平行线,因而非吸收线在实验条件下对扣除背景干扰是有效的,它与用氘灯扣除的结果基本一致。

(四) 结 论

试验了测定土壤中 Mn、Co、Ni 的条件和方法。2 克土样用王水—过氧酸消化后用 10 毫升 1N HCl 溶解,过滤并用水定容至 50 毫升,直接用于 Co 的测定。

适当稀释后用于 Mn 和 Ni 的测定,用所得吸收读数直接(对于 Mn)或用非吸收线扣除背景后(对于 Co、Ni),与相同盐酸浓度(0.2N)的标准系列进行比较。在所拟方法中,测定结果的标准差: Mn 为 $\pm(0.13-0.056)$ ppm; Co 为 $\pm(0.013-0.016)$ ppm; Ni 的标准差为 $\pm(0.0014-0.018)$ ppm; 其回收率分别为 Mn: 95—105%; Co: 90—96%; Ni: 98—106%。土壤中的常见元素未显现明显的干扰。

参考文献

- (1) 中国科学院南京土壤研究所主编,中国土壤,第 411 页,科学出版社,1978。
- (2) 环境污染分析方法编辑组编,环境污染分析法,第 338 页,科学出版社,1980。
- (3) 卢荫麻,分析化学,第 5 卷 1 期,第 230 页,1977。
- (4) 任尚学,陈代中,李继六,分析化学,第 6 卷 6 期,第 451 页,1978。

(下转第 24 页)

HCO_3^- 增加,可使磷的溶解度提高,形成磷酸铁(FePO_4),降低铁的有效性。 HCO_3^- 也能影响果树根系核糖核酸的活性,从而影响蛋白质代谢和叶绿素形成(Brown J.C.1959,1960)。由此可见,控制过量水分,对石灰性碱性土比对酸性土更为重要。

据我们实际测定,未显失绿的扶风果园土 HCO_3^- 为0.4—0.5毫克当量/100克土,而失绿病发生的西农果园土 HCO_3^- 多在0.7—0.8毫克当量/100克土(表6)

四、果树失绿病的防治

1. 增施、深施有机肥。果树每年都要从土壤中吸收并带走大量养分,同时按照植保方面的要求,冬季还要将果园中的枯枝落叶全部清掉,果园土壤的有机物质和养分每年都有大量消耗。为保持和提高土壤肥力,增强树势,抑制失绿病发生,增施有机肥,就显得特别重要。

果树根系活动最活跃的土层是40—80厘米,深施有机肥,对提高肥料利用率,营养树体,发展根系都有良好作用。

2. 改两次施肥制(花前、后施)为三次追肥制(花前、后两次,自然落果后一次)。果树经过夏季旺盛生长和开花结实后,体内养分消耗极大,这次追肥可为树势恢复,创造和贮备充分养分,为安全越冬和来年生长提供良好的营养条件。

3. 适当控制灌水数量和次数,防止大水漫灌,同时应作好果园土壤的抗旱保墒工作。

4. 石灰性土壤本身pH值较高,尽可能避免 NH_4HCO_3 等碱性肥料的施用。

5. 对已显著失绿病株采用“穴施铁液浸根一见根穴施铁有机肥综合防治法”(土壤学报,1979年16卷,2期)。即先用2%硫酸亚铁溶液100—120斤浸根,再施入硫酸亚铁2斤或4斤和有机肥40斤混合肥料。铁盐浸根,能使根直接与铁肥接触,增强根对铁的吸收,生效快;施用铁—有机混合肥,可有效增强铁的有效性,肥效稳长是防治果树失绿病的有效措施。

(上接第38页)

[5] 朱盈权,分析化学,第4卷1期,第319页,1976。

[6] Sanzalone, R. F. et al., Anal. Chim. Acta, 105:247—253, 1979。

[7] 冶金部钢铁研究院化学室译(W. 斯拉文著),原子吸收光谱分析,第131页,冶金工业出版社,1977。

[8] C. A. 86:150036, 1877。