

研究方法

土壤中金属元素的五个组分的连续提取法*

朱熾婉 沈壬水 钱钦文

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

经作者修改后的Tessler连续提取方法,对22个土样的10种金属元素的5个组分——交换态金属元素、碳酸盐态和专性吸附态金属元素、铁-锰氧化物结合态金属元素、有机物结合态金属元素及硅酸盐态金属元素——进行了分析。结果表明,连续提取法,除对 M_0 的测定结果不够理想外,其余9种元素的精度均较好。

测定土壤中某种元素的全量,并不能表明该元素在土壤中的存在状态、迁移能力以及作为养分的有效性。因此,借助某一种提取剂将土壤中某一元素呈较活泼形态的部分一次提取出来的方法,就显得重要了,而且这个方法已经被广泛采用。近年来,又出现了用几种提取剂按先后次序对同一土样中同一元素的不同组分进行提取的方法。这种方法可以揭示某元素在土壤中的各种存在状态,有助于了解该元素的分散富集过程和植物营养上的意义。尽管连续提取方法的分析周期较长,又需要一定的仪器设备,一时尚难以广泛应用,但是,这种方法作为测试技术的一个发展方向,定将会逐步普及和出现更多更新的连续提取方法。

迄今,研究连续提取方法大致可分为两个方面:(1)用个别样品进行分析方法本身的研究^[1, 2],主要偏重于提取剂的选择及提取条件的确定,以阐明各组分的意义及方法的误差;(2)将连续提取方法应用于较多个特定样品的研究中^[3-5],把方法的研究与阐明土壤肥力、土壤地球化学特征、土壤污染等问题联系起来,并对该方法用于特定样品的误差做出估计。

早在1979年A·Tessler等人针对两个河流底部沉积物样品,拟定出Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe和Mn 8种金属元素的5个组分进行连续提取的方法^[1]。我们对Tessler等人的方法进行适当修改后,对22个土壤样品中的10种金属元素的5个组分进行了分析。

一、土壤中金属元素的五种存在状态的提取方法

(一)交换态金属元素

主要指借助库仑引力吸附于土粒表面的金属离子,但水溶性金属元素也包含在其中。

提取方法如下:取1克土样(通过100目),置于50毫升塑料离心管中,加8 ml pH7.0的1 M $MgCl_2$ 溶液,在温度为 20 ± 3 °C条件下,用磁力搅拌器搅拌(用石英搅拌棒)1小时。离心机离心30分钟(12000rpm),移出上清液供分析。用直流氩等离子焰发射光谱法测定Co, Cu,

* 本文承邢光熹同志审阅, 谨致谢意。

Ni, Pb, Zn, Fe, Mn, V, Mo和Cr的含量。离心管中淀积的土样,用8 ml去离子水洗涤,搅拌15分钟,离心,弃去上清液,然后进行下一组分的提取。

(二)碳酸盐态和专性吸附态金属元素

指土壤中存在碳酸盐——白云石、菱锰矿等中的金属元素,可溶于弱酸,即Tessler法所称的“碳酸盐态”^[1]。但是,我们从实验中观察到,即使对于不含碳酸盐的土壤而言,其交换态金属离子在中性条件下被提取之后,如再用弱酸性—酸性的盐溶液浸提,仍有可能提取出相当数量的重金属离子,它们在土壤中是以专性吸附态存在的。因此,我们认为,将本组分称为“碳酸盐态和专性吸附态”更合适一些。当然,本组分并未包括所有的专性吸附态金属元素。

提取方法如下:在完成提取交换态金属元素各步骤后的离心管中,加8 ml pH5.0的1 M NaOAc溶液(用HOAc调pH),在温度为 20 ± 3 °C的条件下,连续搅拌5小时。其它步骤同前。提取液一般应稀释5倍后供分析用。

(三)铁—锰氧化物结合态金属元素

指与铁—锰氧化物结合的重金属离子,它们之间有很强的结合能力。此结合物可作为土粒的包膜或土粒间的胶结物,但在低Eh条件下结合物是不稳定的。

提取方法如下:在完成提取碳酸盐态和专性吸附态金属元素各步骤后的离心管中,加入15 ml含有0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (盐酸羟胺)的25%(体积比)HOAc溶液,称重。加盖置入 96 ± 3 °C水浴中,间歇搅拌6小时。取出冷却,再称重,用上述盐酸羟胺—醋酸溶液补充操作过程中失去的重量。其它步骤同前。提取液一般应稀释5倍或12.5倍后供分析用。

(四)有机物结合态金属元素

指与土壤中有有机物质形成络合物的金属离子。在较强的氧化条件下,这些金属离子可随有机物质的降解而释放出来。鉴于土壤中的黄铁矿之类硫化物,也可以与有机物质一起被氧化分解,因此,本组分还包括硫化物中的大部分金属元素。但在一般土壤中有机物结合态物质在数量上总是多于硫化物态物质。

提取方法如下:在完成提取铁锰氧化物结合态的金属元素步骤的离心管称重后,加3毫升0.02 M HNO_3 溶液和2毫升pH 2的30% H_2O_2 溶液(用 HNO_3 调pH),置入 85 ± 2 °C水浴中半—1小时后,加3毫升pH 2的30% H_2O_2 溶液,待产气少后加盖,放置半—1小时,再加3毫升pH 2的30% H_2O_2 溶液,间歇搅拌。如此反复数次,直至氧化反应达5小时(从首次加 H_2O_2 溶液时起算)后,取出离心管,冷却,称重,用0.02 M HNO_3 溶液补充失去的重量,使离心管中溶液保持有11毫升。再加4毫升3.2 M NH_4OAc 的20%(体积比) HNO_3 溶液(加 NH_4OAc 可防止提取出的金属离子被土壤残渣吸附),连续搅拌30分钟。其它步骤同前。

(五)硅酸盐态金属元素

指已提取上述四个组分后的土壤残渣中以层状硅酸盐形态存在的金属元素,其中包括少量难分解的有机物质及不易氧化的硫化物。

提取方法如下:将离心管中的土壤残渣全部洗入聚四氟乙烯坩埚中,置水浴上蒸干后,加5 ml HNO_3 , 10 ml HF, 消化。如消化不完全,再加 HNO_3 —HF,直至消化完全。加适量稀 HNO_3 溶液,溶解消化后的残渣,将消化液定容至25 ml,定容后的酸度约为1 N。测定方法同前。

二、关于连续提取方法精度的讨论

为了检验连续提取方法测定结果的精度，我们用砖红壤、红壤、黄棕壤、青黑土各自的B层土样各重复4次进行分析(共4个样品)。

由于一种金属元素有5个组分，4个样品，各重复4次，则可得80个原始数据。如用4次重复的数据计算相应的平均值 \bar{X} 和标准差S，对一种金属元素来说，则可得 $5 \times 4 = 20$ 个变异系数CV：

$$CV\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

但在实际上，任何一种金属元素所能得到变异系数的个数只能 ≤ 20 个(表1)。这是因为4种供试土壤的第1、2组金属元素含量很少，测试溶液的浓度往往低于仪器的检测极限，或者低于分析精度要求的最低浓度，不能获得或者不能精确地获得测试结果，以致无法计算相应的变异系数。

表1 连续提取方法所得变异系数(CV)在各区间的频数分布

CV(%) 区间	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Co	V	Pb	Mo	Cr
0—5	10	10	4	13	11	6	10	5	2	10
5—10	2	9	4	1	2	8	2	3	3	2
10—20	0	1	2	1	0	2	0	4	2	0
20—30	0	0	1	0	0	0	0	2	2	0
>30	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
Σ	12	20	11	15	12	16	12	16	9	12

由表1可见，Fe、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、V和Cr 8种元素的变异系数一般在10%以下，精度是理想的；Pb和Mo的变异系数大体有一半在10%以下，精度不够理想。根据Tessler等人提供的Pb的8对平均值和标准差数据^[1]，我们算出相应的8个变异系数，从中可以看到，有4个变异系数在10%—20%之间；3个在20%—30%之间；1个>30%，但没有<10%者。尽管我们Pb的测定结果的精度不够理想，但它仍然高于Tessler方法的精度。也许，这正是我们对Tessler方法进行部分修改的成功之处。

变异系数较小，反映了测定结果的重现性较高，而不能直接反映测定结果对于真值的准确性。因此，我们对栗钙土、灰漠土、黑土、褐土、壤土、青黑土、棕壤、黄棕壤、红壤、黄壤、砖红壤11类土壤共22个土样，用连续提取方法测试了10种金属元素5个组分，同时根据有关文献提供的方法^{[6]①}，又直接测试了各土样中相应元素的全量，并将5个组分之和 Σ_1 与相应的全量 Σ_2 进行了比较。

根据每一种元素的22对 Σ_1 和 Σ_2 的数据，可以算出该元素 Σ_1 与 Σ_2 之间的相关系数r，自由度为 $22-2=20$ ， $r_{0.05} = 0.4227$ ， $r_{0.001} = 0.6524$ 。从表2可见，每一种元素的5个组分之和 Σ_1 与其全量 Σ_2 之间的相关系数，在0.05水平上都是显著的；除Mo外，其余9种元素各自的 Σ_1 与 Σ_2 的相关系数，甚至在0.001水平上也是显著的。这说明，每一种金属元素的5个组分

① 沈壬水、郑春荣，土壤中Cu、Zn、Co、V、Cr的同时多元素等离子焰光谱法测定。全国等离子发射光谱学术讨论会资料，1983。

表 2

金属元素的 5 个组分之和与全量的相关系数 r 及相对误差的几何平均值 φ_g , 几何差 S_g (样品数 - 22)

统计参数	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Co	V	Pb	Mo	Cr
r	0.953	0.989	0.922	0.977	0.926	0.991	0.985	0.802	0.466	0.979
$\varphi_g(\%)$	4.71	4.12	6.92	3.21	6.66	4.04	6.52	9.68	13.16	11.78
S_g	3.38	2.35	2.00	3.81	3.50	1.88	2.03	3.45	3.31	2.31
$\varphi_g S_g(\%)$	15.9	9.7	13.8	12.2	23.3	7.6	13.2	33.4	43.6	27.2

之和与该金属元素全量之间具有较好的线性关系, 就这一点而言, 结果是比较理想的。

Σ_1 和 Σ_2 的数据都是有误差的测定结果, 因而不能将其视为某金属元素在土壤中含量的真值。显然, 真值的估计量采用 $(\Sigma_1 + \Sigma_2)/2$ 较为合理。因此, 测定的 Σ_1 数据, 对于真值估计量的绝对误差 δ 为:

$$\delta = \Sigma_1 - \frac{\Sigma_1 + \Sigma_2}{2} = \frac{\Sigma_1 - \Sigma_2}{2}$$

如果不考虑误差的符号, 则 Σ_1 数据的相对误差 φ 为:

$$\varphi = \frac{|\Sigma_1 - \Sigma_2|}{\Sigma_1 + \Sigma_2}$$

表 2 列出了 22 个样品 Σ_1 测定结果的相对误差的几何平均值 φ_g 、几何差 S_g 及二者之积 $\varphi_g S_g$ 。相对误差的分布, 呈下限为零而上限较大的正偏态分布。因此, 使用几何平均值和几何差表示相对误差的分布特征比较合理。表 2 说明: 除 Mo, Cr 和 Pb 外, 其余元素的相对误差的几何平均值都小于 7%; 相对误差最高的 Mo, 其几何平均值为 13.16%。这里, 几何平均值大体上反映了相对误差数据分布最集中的位置。就对数正态分布的大量数据而言, $\varphi_g S_g$ 的数据个数可望占数据总个数的 84.13%。考虑到这一点, 从表 2 可以看出: 除 Mo 和 Pb 外, 其余元素的相对误差大多 $< 28\%$, 其中 Fe、Zn、V、Ni、Mn、Co 的相对误差多数 $< 16\%$ 。

不难看出, 连续提取法除 Mo 的测定结果不够理想外, 其余 9 种元素的精度均是较好的。

参 考 文 献

1. A. Tessler et al., *Analy. Chem.*, 51: 844-851, 1979.
2. T. T. Chao, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 764-768, 1972.
3. C. W. Lindan, L. R. Hossner, *J. Environ. Qual.*, 11: 540-545, 1982.
4. S. Kuo, P. E. Heilman and A. S. Baker, *Soil Sci.*, 135: 101-109, 1983.
5. L. M. Shuman, *Soil Sci.*, 140: 11-22, 1985.
6. 沈壬水等, 直流氙等离子焰发射光谱法在土壤分析中的应用 I 土壤中大量元素的同时测定, *分析化学*, 8: 599-603, 1983.