

研究方法

土壤中稀土元素的连续分级研究

朱建国 邢光熹

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

研究了土壤中稀土元素形态的连续提取方法,并对34个具有代表性土壤样品的分析结果与土壤性质的相关进行了分析,对本方法作出初步评价。

稀土用于农业生产,尚有许多理论问题有待研究:稀土对植物的有效性和作用机理;土壤中稀土的存在形态以及稀土的环境污染问题。目前,分离、富集和测定各个稀土元素较为困难。有关稀土的土壤化学问题也研究不多,至于稀土元素在土壤中的形态分布尚未见报道。

我们对稀土在土壤中的形态和分布,土壤对外源性稀土的吸持、转化及形态进行了较为系统的研究,得到一些有意义的结果。本文通过对34个不同土壤样品中稀土形态的连续分级,讨论了土壤中稀土元素连续分级的方法。

一、试样和方法

供试的34个土样采自全国13个省和自治区,代表了中国的主要土壤类型。本文所涉及土样均为表层土,采集后经常规处理,风干后过60目筛(孔径0.28mm)。供试土样的全铁、锰量用DCP(直流等离子体光谱法)测定,其余性质均按常规方法测定^[1]。

根据稀土元素及其化合物的化学性质,参考土壤中某些重金属元素形态分级的有关文献,考虑本研究的实际目的,本实验将土壤中的稀土元素分成6个形态进行连续提取,它们是:1.水溶态;2.交换态;3.碳酸盐及专性吸附态;4.有机结合态;5.易还原铁锰氧化物结合态;6.残渣态。具体分析方法见表1。

表1 土壤中稀土元素连续分级方法

步 骤	形 态	提 取 剂	样品 ^{a)} /提取剂	提 取 条 件
1	水溶态	去离子水	9	振荡48小时,25℃, RFC: 1100
2	交换态	1mol/L Mg(NO ₃) ₂	9	振荡2小时,25℃, RFC: 8000
3	碳酸盐结合和专性吸附态	稀盐酸, pH2-3	9	振荡6小时,25℃, RFC: 9000
4	有机结合态	30% H ₂ O ₂ , 50ml 1mol/L Mg(NO ₃) ₂	9	85℃水浴, 蒸干。振荡2小时, 25℃, RFC: 10000
5	铁、锰氧化物结合态	0.2mol/L NH ₂ OH HCl pH2	9	80℃水浴, 间歇振荡12小时, RFC: 10000
6	残渣态	Na ₂ O ₂ (固)	5 ^{b)}	马福炉中灼烧, 750℃, 10分钟

a) 土壤样品为5g. b) 步骤5后,残渣经烘干磨碎,取1g样,加5gNa₂O₂

对前五种形态存在于各提取液中的稀土元素,通过离子交换柱法进行富集,并与其它金属元素离子分离^[2]。所用阳离子交换树脂型号为强酸阳1×8(聚苯乙烯—二乙烯苯磺酸型),H⁺型,100—200网目,树脂柱为0.6×14cm,流速约为0.3ml/min。经离心分离所得提取液的上清液移入交换柱交换,待流完后用1.5mol/L HCl—2%酒石酸溶液60ml洗脱非稀土金属离子,再用20ml 1.5mol/L HCl继续洗脱酒石酸,弃去流出液,最后用6mol/L HCl将稀土洗提于烧杯中,加热浓缩至适当体积,移入10ml容量瓶中定容,制成0.8mol/L HCl溶液,测定。将提取第五形态后留在离心管中的固体残渣在65℃下烘干,捣碎,称重,取其1g置于30ml刚玉坩埚中,加入5g Na₂O₂拌匀,再覆盖一层Na₂O₂(1g左右),放入马福炉内灼烧,升温至750℃后保温10分钟,取出后冷却,放入250ml烧杯中(内含85ml去离子水,10ml 1:1三乙醇胺,7ml 0.1mol/L LEGTA[乙二醇双(α-氨基乙基)醚四乙酸—0.4mol/L NaOH溶液],加热20分钟洗出坩埚,加水至200ml,放置过夜后过滤。依次用1%和0.1% NaOH溶液洗烧杯和滤纸上的沉淀于100ml烧杯中,再依次用0.5mol/L HCl和水洗原烧杯和滤纸,用水冲稀至70ml,上柱进行交换。

各试样中的稀土元素含量用ICP(等离子体光谱法)测定,仪器型号为Jassell—Ash ICP₁ 100+2000,工作条件:入射功率为1.1KW,反射功率<3W,冷却气20L/min,工作气为零,样品气0.3L/min,气压:186032.7Pa。为了对方法误差进行评估,对国家地矿部的标样GSD—2、GSD—6也进行了形态分级,将本试验所测得各形态中的稀土含量之和与地矿部推荐的样品中的稀土含量比较,偏差小于10%。以GSD—6为例,测定值与推荐值比较结果列于表2(表中Ho、Lu、Gd的测定值偏低,而Tm的测定值偏高,在整理数据时,这几个元素通过4个地矿部的标样加以校正)。对同一土样的平行试验结果表明,平均相对误差小于8%(n=6)。

表2 标样 GSD-6 测定值与推荐值比较mg/kg

元 素	本 实 验 测 定 值						推 荐 值	相 对 偏 差 (%)	
	形 态								
	水溶态	交换态	碳酸盐结合与 专性吸附态	有机结合态	铁锰氧化 物结合态	残渣态			—各形态加和值
La	0.013	0.044	0.092	0.137	2.42	32.10	34.81	36	3.3
Ce	0.054	0.043	0.100	0.079	5.47	59.25	65.00	68	4.4
Pr	0.016	0.051	0.019	0.134	0.67	7.71	8.60	8.2	4.8
Nd	0.083	0.000	0.000	0.002	2.52	27.37	29.98	32	6.3
Sm	0.037	0.009	0.016	0.032	0.53	4.65	5.27	5.6	5.0
Eu	0.001	0.001	0.001	0.003	0.15	1.21	1.36	1.52	10
Gd	0.020	0.016	0.012	0.021	0.58	4.25	4.91	6.0	18
Tb	0.013	0.011	0.004	0.021	0.09	0.59	0.73	0.71	2.8
Dy	0.005	0.003	0.005	0.006	0.38	3.32	3.72	3.8	2.1
Ho	0.000	0.034	0.021	0.052	0.06	0.50	0.67	0.75	11
Er	0.008	0.006	0.005	0.017	0.17	1.83	2.03	2.1	0.9
Tm	0.006	0.036	0.008	0.132	0.08	0.39	0.62	0.38	63
Yb	0.001	0.003	0.002	0.006	0.12	1.90	2.03	2.05	0.9
Lu	0.001	0.001	0.000	0.002	0.02	0.28	0.30	0.35	14
Sc	0.002	0.001	0.000	0.000	0.02	14.80	14.82	17	13
Y	0.007	0.004	0.046	0.003	2.22	16.92	19.20	20.5	6.3
总量	0.267	0.263	0.332	0.656	15.49	177.17	194.17	204.96	5.3

本试验所用提取剂均为分析纯,测定用稀土标样,除个别为高纯试剂外,都为光谱纯。

二、结果与讨论

关于土壤中稀土元素的形态分级工作,目前还在尝试阶段。本试验采用连续逐级提取的方法。稀土元素及其化合物的性质有别于土壤中存在的其它微量金属元素,本工作的目的在于研究土壤中有效态稀土的含量分布并进一步研究外源性稀土进入土壤系统后的迁移、转化规律,为稀土农用和稀土环境行为评价提供理论指导。据此划分为6个形态进行连续提取。提取前两个形态时,只与土壤颗粒的表面发生作用,并不破坏样品的结构和组分,可以认为是相对独立的,而对于后四个形态的提取,由于所用的化学提取剂不可能对土壤的某一组分有百分之百的选择性,这四个形态只是一种作操定义,而不是土壤组分的真实的化学形态。其组间界限并不十分严格,这也是目前形态分析研究中普遍遇到的一个问题。

由于自然界中的稀土元素主要以单矿物形式出现^[3],且土壤中稀土元素主要是从成土母质继承下来的,因此土壤中的稀土元素主要集中在含稀土的矿物之中,其存在形式以氟碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐及复杂氧化物为主。稀土的这些化合物虽是难溶物质,在水中尚有一定的溶解度。氟碳酸盐在水中的溶解度数量级在 10^{-6} mol/L,碳酸盐在水中的溶解度数量级在 10^{-6} 到 10^{-7} mol/L之间,氢氧化物的溶解度数量级在 10^{-8} mol/L,磷酸盐的溶解度数量级在 10^{-4} 到 10^{-5} mol/L之间,从热力学角度看,这些化合物在水中达到溶解平衡时,水相中稀土元素的含量将在 $100\mu\text{g/g}$ 以上,据此可以预料,土壤中的稀土有一部分以水溶态形式存在。本试验首次测定了水溶态中的稀土含量。在选择提取条件时,发现间歇振荡超过36小时后被浸出的稀土数量趋向平台。

研究认为,稀土元素常以类质同象形式加入其它矿物晶格之中,能与稀土发生类质同象置换的元素有十余种,由于稀土元素离子半径与 Ca^{2+} 的半径十分接近,同晶置换更易发生。事实上,钙矿物,特别是含Ca的造岩矿物(角闪石、辉石、方解石、磷灰石、钙钛矿及萤石等),它们在岩浆作用及热液作用中分散了地壳中绝大部分的稀土元素^[3]。因而存在于土壤矿物中的稀土元素,有相当一部分是以碳酸盐及其复盐存在。这是本工作对所有土壤样品划分一个碳酸盐结合态的依据之一。土壤中重金属元素的碳酸盐结合一般用 1mol/L NaOAc-HAc 溶液^[5]或中等强度的络合剂提取^[6],由于稀土元素的碳酸盐溶解度很小,有些稀土碳酸盐不溶于醋酸和醋酸溶液,不宜用 NaOAc-HAc 作为本形态提取剂。但若用络合剂作为提取剂,则给从提取液中富集和分离稀土元素带来困难。参考土壤中某些微量元素(如Cu、Zn)有效态的提取方法^[1],考虑用稀盐酸作提取剂,并控制提取液的pH在3左右。在这样的提取条件下,不仅土壤中的碳酸盐结合部分基本溶解,处在专性吸附态的一部分稀土元素也被提取出来,因此所谓的碳酸盐结合态稀土元素,也包括了部分专性吸附态稀土元素。

对于土壤有机结合态微量重金属元素的提取,曾经选用过多种提取剂,如 0.1mol/L NaOH 、 $1\text{mol/L K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 0.7mol/L NaOCl 、 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 等,根据稀土的化学性质,其中 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 和 0.7mol/L NaOCl 对提取稀土元素适用。我们对这两种试剂除去有机质的能力进行比较,发现 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 可除去62—94%左右的土壤有机质,而 0.7mol/L NaOCl 除去有机质的能力较低,只能除去25—30%左右的土壤有机质。但有报告表明^[7],用30%的 H_2O_2 提取与土壤有机质结合的重金属元素时,将会有部分二氧化锰被破坏。从 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 对土壤有机质氧化能力观点出发,选用了 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 。

浸提土壤中的无定形铁,常用 $0.2\text{mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{pH}3)$ 作为提取剂,但由于稀土草

酸盐为难溶物质,其KSP值数量级在 10^{-20} 至 10^{-29} 之间,故该提取剂不适于提取稀土。对于晶形氧化铁部分,有研究报道用 $0.04\text{mol/L NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}-25\%\text{HAC}$ 提取两次,结果与DCB(连二亚硫酸钠)法提取的量相当^[8],根据文献报道^[9, 10], $0.1\text{mol/L NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 对易还原锰氧化物有良好的溶解作用。这些资料表明,对于易还原的铁锰氧化物,还原剂可以选择 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 。由于 Ac^- 与 Ln^{3+} 有络合作用,会给提取液中稀土的分离和富集带来困难,因此在选择介质、提取时间和温度等条件时,我们采用盐酸酸化,控制pH2左右,并通过水浴加温和延长浸提时间的方法,达到比较满意的提取效果。本方法提供的铁量和稀土量略高于用HAC的结果,且提取的稀土量与土样的铁锰含量有良好的相关性,说明提取剂和提取条件的选择是可行的。

表3 土壤中稀土各形态的含量与土壤性质的关系

土壤性质	形 态					
	水溶态	离子交换态	碳酸盐及专性吸附态	有机结合态	铁锰氧化物结合态	残渣态
粘粒含量	/	+	/	/	/	/
阳离子交换	/	+	+	/	/	/
CaCO_3	/	/	+a	/	/	/
有机质含量	/	/	/	+	/	/
含铁量	+	+	++	/	++	-
含锰量	+	+	/	/	/	/
pH	-	/	/	/	/	/

注: +: 显著正相关, $p < 0.05$; ++: 极其显著正相关, $p < 0.01$

-: 显著负相关, $p < 0.05$; --: 极其显著负相关, $p < 0.01$

a: 对11个含 CaCO_3 土样的分析结果

按照表2所示的连续提取方法,通过对34个土样的分级结果分析表明,各形态的稀土含量与相应的土壤理化性质有很好的相关性,其相关关系整理在表3中。这些实验结果也说明本文的连续分级方法是可行的。

参 考 文 献

- [1] 李西开等编,土壤农业化学常规分析方法,科学出版社,1983。
- [2] 郑春荣等,光谱学与光谱分析,8(4): 32-34, 1989。
- [3] 刘英俊等编著,元素地球化学,科学出版社,1984。
- [4] 中山大学金属系编,稀土物理化学常数,冶金工业出版社,1978。
- [5] Tessier, A. P., Anal. Chem., 51: 844-851, 1979。
- [6] Pichering, W. F., Anal. Chem. 53: 223-266。
- [7] 侯文华、邢光薰,土壤学报,待刊。
- [8] 蒋廷惠等,环境科学学报,10(3): 280-286, 1990。
- [9] Shuman, L. M., Soil Sci., 140: 11-12, 1985。
- [10] Chao, T. T., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 764-768, 1972。