

土壤中游离结晶态铝的测定

孔晓玲 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所)

近十多年来,由于土壤酸度和酸化问题重新受到人们的重视,对土壤中铝的形态及其化学行为的研究日益活跃起来^[1,2]。游离结晶态铝是土壤中铝的主要存在形态之一,但目前还没有一个令人满意的测定方法。本文就Wilson^[3]的邻苯二酚紫比色法(测定纯溶液或矿物中的微量铝)用于测定土壤中的游离结晶态铝的可能性进行了探讨。

一、原 理

土壤中的游离结晶态铝一般用柠檬酸钠—碳酸氢钠—连二亚硫酸钠混合溶液提取^[4,5]。为了避免提取剂及土壤中的有机物质对比色测定的干扰,必须预先将土壤提取液经氧化处理。

在微酸性溶液中邻苯二酚紫与二价离子不易生成络合物,但它与铝生成的蓝色络合物与该试剂本身在微酸性溶液中的黄色形成鲜明的对照。为了消除样品中可能存在的 Fe^{3+} 的干扰,可以加入少量的盐酸羟胺和邻菲罗啉,将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,而后者与邻菲罗啉生成的络合物对一定波长的光的吸收能力很低,故可降低 Fe^{3+} 的干扰。

二、实 验 方 法

一)试剂和仪器

1. 试剂:盐酸羟胺10%;邻菲罗啉0.15%;邻苯二酚紫0.15%;氢氧化铵 5mol L^{-1} ;柠檬酸钠 0.3mol L^{-1} 。碳酸氢钠 1mol L^{-1}

缓冲溶液:10% NH_4AC 溶液,用HAC调节至pH6.2。

铝标准溶液:将高纯铝箔用 $2\text{—}3\text{mol L}^{-1}$ HCl清洗,并用水洗净,干燥后准确称取2.698g,以1:1HCl溶解后,定容至1升,即配制成浓度为 0.1mol L^{-1} 的铝标准溶液。

2. 仪器:751G型分光光度计。

(二)分析步骤

称取过60目筛的风干土4.00g于离心管中,分别用KCl、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 提取交换态、有机态和无定形态铝以后,加入40ml 0.3mol L^{-1} 柠檬酸钠和5ml 1mol L^{-1} NaHCO₃溶液,置于80℃水浴中,再加1g固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$,搅动1分钟,15分钟后加入10ml饱和NaCl溶液和10ml丙酮,以加速土壤胶体的聚凝。在水浴中保温数分钟后,以1600—2000转/分的转速离心5分钟,将上清液倾入250ml容量瓶中。如此反复处理1—2次。合并上清液于容量瓶中,并定容。

取一定量的土壤提取液,经适当的氧化剂氧化处理后,加入少量水,再加入盐酸羟胺、邻菲罗啉和邻苯二酚紫溶液各1ml、缓冲溶液5ml,用 NH_4OH 溶液调节至一定pH值后,再加缓冲溶液25.0ml,定容至50ml,2小时后对空白试剂进行比色测定。

三、结果和讨论

(一)氧化剂的选择

有人^[2]曾用王水作氧化剂,但我们的试验结果表明,土壤提取液用王水氧化后,加邻苯二酚紫往往不显色,无法进行测定。我们改用 H_2O_2 和 $4.5molL^{-1} H_2SO_4$ 混合溶液作氧化剂。实验结果(表1)表明,如果土壤提取液的体积为5ml,当 H_2O_2 和 H_2SO_4 溶液的用量各为5 ml时,光密度相近,而且同一样品平行测定的重现性也很好。如果氧化剂用量过大,则平

表1 氧化剂用量对光密度的影响

编号	所加铝量(μg)	氧化剂		光密度	相对误差(%)
		种类	用量(ml)		
1	0.22	H_2O_2	1.00	0.097	6.6
2	0.22	$4.5molL^{-1}H_2SO_4$	1.00	0.085	
3	0.22	H_2O_2	3.00	0.112	0.9
4	0.22	$4.5molL^{-1}H_2SO_4$	3.00	0.110	
5	0.22	H_2O_2	4.00	0.235	0
6	0.22	$4.5molL^{-1}H_2SO_4$	4.00	0.235	
7	0.22	H_2O_2	5.00	0.245	0
8	0.22	$4.5molL^{-1}H_2SO_4$	5.00	0.245	
9	0.22	H_2O_2	7.00	0.290	8.6
10	0.22	$4.5molL^{-1}H_2SO_4$	7.00	0.350	

行测定的重现性差。因此,建议用 H_2O_2 和 $4.5molL^{-1} H_2SO_4$ 溶液各5 ml作氧化剂。但是应该指出的是,当提取液分别加入 H_2O_2 和 H_2SO_4 溶液后,应将样品置于电炉上加热,直至溶液沸腾,在 H_2O_2 的气泡消失,并有 SO_3 白烟冒出后,再稍待数分钟,氧化处理方可结束。

(二)最佳波长和pH值的确定

在本工作中,测定对象为含有柠檬酸钠—碳酸氢钠—连二亚硫酸钠的土壤提取液,并且经过氧化处理。虽然这种体系的组成比较复杂,但研究结果表明,最合适的比色波长仍为580nm左右,显色时最合适的pH值仍为6.2—6.4,与Wilson在纯水溶液中的结果一致。但我们发现,经过氧化处理的土壤提取液中的铝—邻苯二酚紫络合物的光密度比纯水溶液中同浓度的铝的络合物的光密度低。因此,在制作标准曲线时,标准溶液的组成应与土壤提取液相近,并且同样经过氧化处理。图1为用这种方法得到的标准曲线。

(三)检测范围

当溶液中铝在一定的浓度范围内,则其与光密度的关系将符合比耳定律。从图1可见,如果显色剂的浓度足够高,即使溶液中铝的浓度为 $0.03mmolL^{-1}$,它与光密度的关系仍然符合比耳定律。但当铝的浓度高于

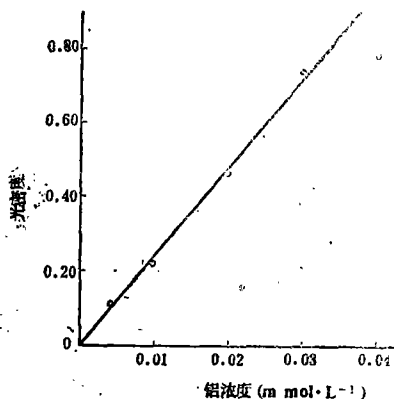


图1 铝的标准曲线

表2 几种离子对测定结果的影响

被试离子		含铝量 (μg)	测定值 (μg)	相对误差 (%)
种类	浓度 (mmolL^{-1})			
Ca^{2+}	0.	21.6	23.2	7.4
Mg^{2+}	0.2	21.6	22.2	2.8
Mn^{2+}	0.2	21.6	20.4	5.6
PO_4^{3-}	0.2	21.6	19.8	8.3

0.04mmolL⁻¹时, 则明显偏离比耳定律。

(四)其它离子的干扰

表2和表3中所列离子是土壤中最常见的最有可能干扰铝测定的离子。但实验结果(表2)表明, 除 PO_4^{3-} 以外, 即使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度达0.2mmolL⁻¹, 对测定结果也没有影响。而 PO_4^{3-} , 可能因它与 Al^{3+} 生成稳定的络合物, 使测定结果偏低, 产生干扰。但实际上, 在土壤提取液中上述几种离子的浓度一般不会达到0.2mmolL⁻¹故可以认为它们不致影响测定结果。但是 Fe^{3+} 对铝的测定有较大的影响, 实验结果(表3)表明, 当 Fe^{3+} 的浓度为0.002—0.02mmolL⁻¹时, 它基本上不影响测定。即使 Fe^{3+} 的浓度为0.03mmolL⁻¹时, 所引起的相对误差仍然小于9%。但当其浓度增加到0.04mmolL⁻¹以上时, 则对铝的测定产生严重的干扰。由于我们用的是连续提取法, 经过交换态、有机态和无定形态铝的提取以后, 最后一步提取游离结晶态铝。在前三步提取中, 必然有一部分 Fe^{3+} 被提取出来, 在第四步提取液中的 Fe^{3+} 仅是土壤中所含 Fe^{3+} 的一部分。但考虑到在前几步提取过程中也有其他形态的Al被提取出来, 为此, 我们又对最后一步土壤提取液中的 Fe^{3+} 进行了测定, 并将其含量与Al的含量进行分析。结果表明, 土壤提取液中的 Fe^{3+} 浓度都低于0.04mmolL⁻¹。 Fe 与 Al 的比值要比一般DCB法直接提取的量要低。由此可知, 本方法对大多数中国南方的酸性土壤来说, Fe^{3+} 基本上不会影响游离结晶态铝的测定。

(五)测定的回收率和精密度

表4结果表明, 本法测定的回收率都在94%以上。(下转第44页)

表3 Fe^{3+} 对铝测定结果的影响

Fe^{3+} 浓度 (mmolL^{-1})	含铝量 (μg)	测定值 (μg)	相对误差 (%)
0.002	10.8	10.6	1.9
0.004	10.8	10.6	1.9
0.02	10.8	11.3	4.6
0.03	10.8	11.7	8.3
0.04	10.8	14.1	30.6
0.05	10.8	14.3	32.4
0.06	10.8	14.4	33.2

表4 铝的回收率

土号	加入铝量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)
1	—	9.0	
	5.4	14.3	98.1
	10.8	20.2	104.4
	16.2	25.3	100.6
2	—	6.3	
	5.4	11.4	94.4
	10.8	16.7	96.3
	16.2	22.2	98.1

表5 几种酸性土壤中游离结晶态铝的测定结果

土号	铝含量平均 ($\text{mol/kg}\pm$)		相对误差(%)
1	0.222	0.213	4.2
	0.204		
2	0.115	0.148	2.0
	0.145		
3	0.174	0.177	1.7
	0.180		
4	1.080	0.183	1.1
	0.185		
5	0.154	0.150	2.7
	0.146		
6	0.116	0.117	0.9
	0.118		
7	0.246	0.24	2.5
	0.235		
8	0.224	0.221	1.4
	0.18.2		
9	0.185	0.189	2.1
	0.193		

参 考 文 献

- [1] Amer, F., Determination of phosphorus-32 exchangeable phosphorus in soils. In Radioisotopes in soil-plant nutrition studies. International Atomic Energy Agency, Vienna, 43—58, 1962.
- [2] Amer, F., S. Mahdi, and A. Alradi, J. Soil Sci, 20, 91—100, 1969.
- [3] Barrow, N. J. and T. C. Shaw, Soil Sci., 119, 190—197, 1975.
- [4] Dalal, R. C. and E. G. Hallsworth, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 81—86, 1977.
- [5] Larsen, S., Adv. Agron., 19, 151—210, 1967.
- [6] Olsen, S. R. and L. E. Sommers, Agronomy 9, 403—430, 1982.
- [7] Russell, R. S., J. B. Rickson and S. N. Adams, J. Soil Sci., 5, 85—105, 1954.
- [8] Saunders, W. M. H., N, Z. J. Agric. Resl, 8, 30—57, 1965.
- [9] Wolf, A. M., D. E. Baker and H, B. Pionke. Soil Sci, 141, 60—70, 1986.

(上接第40页)

我们用本法测定了我国南方主要类型酸性土壤中的游离结晶态铝含量(表5)。从表5可见,同一个样品的2次平行测定之间的相对误差不超过5%,说明本法测定的精密度也是很高的。

综上所述,土壤中的游离结晶态铝可用柠檬酸钠—碳酸氢钠—连二亚硫酸钠混合液提取。土壤提取液需预先用 H_2O_2 和 $4.5molL^{-1}H_2SO_4$ 溶液氧化。经氧化处理的土壤提取液中的铝可用邻苯二酚紫比色法测定。作标准曲线时,标准溶液中应含有与提取液浓度相近的提取剂,并且需同样经过氧化处理。一般土壤中的离子不会干扰测定。加入一定量的铝后,测定的回收率都在94%以上。同一样品2次平行测定之间的相对误差不超过5%。

参 考 文 献

- [1] 于天仁主编,土壤化学原理,科学出版社,1987.
- [2] C. T. Driscoll et al., Soil. Sci. Soc. Am. J. Vol. 49, No. 2, 437—444, 1985.
- [3] A. D. Wilson et al., Analyst, Vol. 88, No. 1043, 109—112, 1963.
- [4] 熊毅等编著,土壤胶体(第二册),科学出版社,1985.
- [5] USDA. Soil survey investigations Rep. I, U. S. Government Printing office, Washington D. C. 1972.