

土壤有效硫比浊测定法的改进^{*}

曾 璧 容

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

通过条件试验对土壤有效硫的比浊测定方法进行了改进, 经过改进的方法重复性和再现性好, 适合于一般试验条件的分析。

关键词 土壤有效硫比浊测定法; 方法改进

土壤有效硫的测定通常用磷酸二氢钙 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) = 0.01mol/L) 作提取剂^[1,2]。最近澳大利亚新英格兰大学农学和土壤科学系提出了用氯化钾 ($\text{C}_{\text{KCL}} = 0.25\text{mol/L}$) 来提取^①。据称, 用氯化钾提取的土壤有效硫与大田试验结果的相关性比用 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取的要好。然而在我们采用分光光度计比浊方法进行土壤有效硫测定时, 发现结果不理想, 重复性差。经过一系列条件试验, 发现其中主要问题是: (1) H_2O_2 过量会干扰比浊。当提取液中含有有机质需要用 H_2O_2 去除时, 对含还原铁高的土壤, 过量的 H_2O_2 除了氧化有机质之外, 还会将低价铁氧化, 出现黄色沉淀, 干扰比色; (2) 为保持滤液体积恒定, 去除有机质时溶液必须置于带塞的三角瓶或容量瓶中, 但是这样给搅拌带来困难, 影响比浊测定, 重复性和再现性都达不到要求。根据条件试验结果, 我们对原有方法进行了改进, 改进后的土壤有效硫的测定方法简便、稳定, 重复性和再现性好, 适合于一般分析条件。现将条件试验结果及改进方法介绍如下。

1 原有效硫测定方法及操作步骤

1.1 仪器及化学试剂

仪器 721 型或 722 型分光光度计、自动搅拌器、恒温箱。

试剂 (1) 氯化钾 ($\text{C}_{\text{KCL}} = 0.25\text{mol/L}$) 溶液: 称取 18.6g KCL, 用蒸馏水定容至 1L; (2) 氯化钡聚乙烯醇混合液 (BaCl_2/PVA): 称取 60g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于 500ml 蒸馏水中; 称取 2g 聚乙烯醇 (PVA) 溶于 400ml 蒸馏水中, 加热至沸腾, 不断搅拌至完全溶解, 冷却后将两种溶液混合, 定容至 1L, 过滤, 备用; (3) 酸混合液: 800ml 蒸馏水加 50ml 冰醋酸, 20ml 盐酸 ($\text{C}_{\text{HCl}} = 10\text{mol/L}$), 20ml 85% 的 H_3PO_4 和 6ml 1:1000 的 H_2SO_4 混合定容至 1L, 该试剂储于冰箱可保存一个月左右; (4) 硫标准溶液 ($\rho(\text{S}) = 100\text{mg/L}$): 称取

^{*} 工作中得到刘崇群先生和张连弟先生的帮助, 特致谢。

① Leanne Lisle, Judy Gaudron and Rod Lefroy, Laboratory techniques for plant and soil analysis, University of New England, Australia, ACLARP (内部资料, 1995)。

0.5436gK₂SO₄ 溶于蒸馏水中, 定容至 1L; 分别吸取硫标准溶液 (ρ (S) = 100mg/L) 0、2.5、5、10、15、20 和 25ml, 于 250ml 容量瓶中用 0.25mol/L KCl 提取液定容, 其浓度分别为: ρ (S) = 0、1、2、4、6、8、10mg/L。

1.2 操作步骤

- (1) 称取 3g 土样 (过 20 目筛) 置于 100ml 三角瓶或塑料瓶中;
- (2) 加 20ml 氯化钾提取液, 塞紧瓶塞, 轻轻摇动, 使土壤分散;
- (3) 置于 40℃ 恒温箱中加热 3 小时;
- (4) 取出后用定性滤纸过滤于 50ml 三角瓶中; 滤液用等离子光谱 (ICP) 测定; 如果没有该仪器而使用化学比浊法则进行下面步骤;
- (5) 若滤液清亮, 不需要去有机质, 则直接吸取 5ml 于三角瓶, 加入 5mlBaCl₂/PVA 溶液, 摇动瓶子 20 次, 在 30 秒内完成比浊测定; 测定波长为 421nm;
- (6) 若提取液含有有机质 (提取液带有黄色或浅黄色), 则需吸取 5ml 溶液加 1.0ml 30% 的 H₂O₂, 在 80℃ 保温箱中过夜 (16 小时), 后再进行比浊。

1.3 结果计算

$$W(S) = \frac{\rho(S) \times V \times T_s}{W}$$

式中: W (S) 土壤有效硫 (mg/kg); ρ (S) 在标准曲线上查得的浓度 (mg/L); V—比浊体积 (ml); T_s—分取倍数; W—土壤样品质量 (g)。

2 条件试验结果

2.1 H₂O₂ 的使用

从我们的试验结果 (表 1) 可以看出, 原方法中在去有机质时, 1ml 的 H₂O₂ 用量并不合适, 由此可能会带来不必要的结果误差, 这主要是当土壤中含有高的亚铁时, H₂O₂ 入过量可致出现黄色混浊, 所以一般来讲 H₂O₂ 的用量以 0.5ml 为宜; 同时发现 H₂O₂ 不同的加入途径对 S 测定的回收率也有一定的影响 (表 2)。为了使结果有较好的可比性与稳定性, 以表 2 中的方法 2 为佳。

表 1 不同 H₂O₂ 用量对土壤有效硫测定的影响

土 壤	单位: mg/kg		
	加 0.5ml H ₂ O ₂	加 1ml H ₂ O ₂	加 2ml H ₂ O ₂
菜园土 3 号	24.9	23.7	20.9
菜园土 2 号	52.3	50.9	51.4
水 稻 土	22.7	19.1	混浊而无法测定

表 2 不同 H₂O₂ 的加入途径
对有效硫回收率的影响 (菜园土 3 号)

方法 1*			方法 2**		
CK	+S	回收率%	CK	+S	回收率%
(mg/kg)	(mg/kg)		(mg/kg)	(mg/kg)	
23.3	52.5	87.0	23.8	56.0	96.7
23.2	53.0	89.5	23.4	55.8	97.3

* 方法 1: 吸 5ml 滤液于三角瓶中加 3 滴 H₂O₂ 去有机质后比浊;
** 方法 2: 将 15ml 滤液加 0.5mlH₂O₂ (相当于方法 1 中的 3 倍量) 去有机质, 吸 5ml 滤液后再比浊。

2.2 比浊时间

比浊方法中时间的控制对测定结果有着很重要的影响, 这跟混浊体系的稳定性有关。表 3 的结果可以看出, 随测定间隔时间的延长, 透光度变大, 溶液浓度下降, 读数变得不理想, 相关系数 r 为 0.9984, 稳定性变差。所以有效硫的测定时间应控制在 15 分钟之内为好。

表 3 比浊时间对结果的影响

间隔时间 (分钟)		标准溶液浓度 (ρ (S)) = mg/L							稳定性 [*] r
		0	1	2	4	6	8	10	
10	①	87.0	84.0	81.0	75.5	70.0	65.0	61.0	0.9999
	②	87.0	84.0	81.0	75.5	70.0	65.0	62.0	
15	①	87.0	83.5	82.3	74.5	69.5	64.0	59.5	0.9998
	②	87.0	83.5	82.3	74.5	70.0	63.9	59.5	
20	①	87.0	85.0	82.0	75.0	69.0	63.9	59.0	0.9984
	②	87.0	86.0	82.5	76.0	70.0	66.0	62.5	

* ①、②为重复测定的结果, 稳定性 r 是用成对比较法得到的相关系数。

2.3 比浊温度

表 4 为在不同温度下测得的 5 种土壤有效硫含量。从结果来看, 10—26℃ 的温度对有效硫的测定无大的影响, 均在误差范围内, 故土壤有效硫测定不需要恒温, 在通常室温下即可测定。

表 4 温度对土壤有效硫测定的影响

单位: Smg/kg

温度 (℃)	上海水稻土	练湖水稻土	吴县水稻土	黑 土	栗 钙 土
10	21.8	27.9	21.8	21.8	47.1
15	21.8	29.2	21.5	21.8	47.8
20	22.7	29.8	22.7	22.7	48.1
26	22.7	30.1	22.7	22.7	49.4
$\bar{X} \pm S_x$	22.3 ± 0.52	29.3 ± 0.97	22.2 ± 0.62	22.2 ± 0.44	48.1 ± 0.96
CV%	2.33	3.31	2.79	1.98	2.00

2.4 比浊器皿的选择

结果 (表 5) 表明, 不同器皿对土壤有效硫的测定有一定的影响, 可以看出, 使用烧杯要比三角瓶比浊结果来得更好些, 且在分析测定中烧杯比三角瓶容易进行自动搅拌, 更易控制。

表 5 不同比浊器皿对土壤有效硫测定的影响^{*} 单位: ρ (S) = mg/L

比浊器皿	菜园土 3 号	菜园土 2 号	水稻土
烧杯	24.6 ± 0.00	52.9 ± 0.81	22.2 ± 0.00
三角瓶	24.1 ± 2.20	52.0 ± 1.67	20.1 ± 1.17

* 4 次重复的结果。

总之, 根据以上的结果将原方法改进如下:

(1) 当提取液中含有有机质时, 应加入 H_2O_2 去除, 加入的量以 30% H_2O_2 0.5ml 为宜, 与滤液一起置于 80℃ 恒温箱中过夜 (16 小时);

(2) 吸取过夜后的滤液 5ml 于烧杯中反应、搅拌, 搅拌时间应严格控制在 1 分钟, 搅拌速度要保持一致, 比浊稳定时间为 15 分钟;

(3) 比浊时可以在常温下进行, 不需要恒温条件。

参 考 文 献

- [1] 中国土壤学会农业化学专业委员会, 土壤农业化学常规分析方法, 科学出版社, 1983, 125—126 页。
- [2] 加拿大钾磷研究所北京办事处, 土壤养分状况系统研究法, 中国农业科技出版社, 1992, 45—47 页。