

前 言

森林土壤强酸消化元素,是细土($<2\text{ mm}$)用浓酸消化后,依次以热盐酸和氢氧化钠溶提被分解的各种元素,使土壤中次生产物与原生残留物(主要是石英)分开。通过测定稀盐酸溶提液中铝,铁,钛,锰,钙,镁,钾,钠及磷和稀氢氧化钠溶提液中硅,计算细土中上述各种元素的含量。以各元素氧化物的总和为基础再计算细土部分强酸消化物的化学组成,可反映土壤中矿物风化程度和元素淋溶淀积或迁移积累特点,揭示成土作用机制和作为土壤类型鉴定的依据。特别是对热带、亚热带地区风化作用较强的土壤,它具有与粘粒化学组成相似的分析意义。本测定方法无需分离提取粘粒,也无需昂贵的铂金器皿。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室;

本标准主要起草人:张万儒、黄钺、杨光滢、屠星南、张萍。

森林土壤强酸消化元素的测定

Determination of strong acid digesting elements in forest soil

1 范围

本标准规定了硝酸-盐酸-硫酸消化法和硝酸-盐酸-高氯酸消化法制备样品待测液；硫酸亚铁铵比色法测定二氧化硅；邻菲罗啉比色法和原子吸收分光光度法测定铁；氟化钾取代 EDTA 容量法测定铝；变色酸比色法和二安替比林甲烷比色法测定钛；高碘酸钾比色法和原子吸收光谱法测定锰；火焰光度法测定钾钠；钼锑抗比色法测定磷等的方法。

本标准适用于森林土壤强酸消化元素(硅、铁、铝、钛、锰、钾、钠、钙、镁、磷)的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

LY/T 1253—1999 森林土壤矿质全量元素(硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷)烧失量的测定

LY/T 1254—1999 森林土壤全钾、全钠的测定

3 样品待测液的制备

3.1 硝酸-盐酸-硫酸消化法

3.1.1 试剂

3.1.1.1 硝酸:分析纯。

3.1.1.2 盐酸:分析纯。

3.1.1.3 硫酸:分析纯。

3.1.2 主要仪器

烘箱,方电炉,高型烧杯(优质 95 或 GG17,100 mL)等。

3.1.3 测定步骤

3.1.3.1 称取通过 0.149 mm 筛,经 105℃ 烘干处理的土样 0.5~1 g(精确到 0.0001 g),于 100 mL 高型烧杯中,用几滴蒸馏水湿润土样,依次注入 3 mL 浓硝酸、5 mL 浓盐酸、2 mL 浓硫酸,在有通风橱的方电炉上加热消化至冒白烟,取下冷却,再按上述方法重复处理一次,至样品基本上呈灰白色粘稠状,取下冷却。

3.1.3.2 在上述三酸消化分解的内容物中加 30 mL 近沸的 1 mol/L 盐酸继续加热 20~30 min(同时不断搅拌),然后移入聚氯乙稀塑料离心管中,并用蒸馏水 5 mL 冲洗杯壁(两次共 10 mL)一起洗入离心管,在 2 000~3 000 r/min,离心 15 min,将清液倾入 250 mL 容量瓶中。残余物再用近沸 1 mol/L 盐酸 30 mL 溶解离心一次,继用 0.1 mol/L 盐酸(热的近沸)10 mL 洗涤分离,清液也倾入上述 250 mL 容量瓶中,重复 2~3 次,直至用硫氰化钾(20 g/kg)溶液检验无铁反映(不显红色,即无色)为止,分离的清液加蒸馏水至刻度定容,供测 Fe、Mn、Al、Ti、K、Na、P。

3.1.3.3 在上面离心后残余物的离心管内加 75 mL 预热的 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液,放在近沸(90~95℃)水浴中用塑料或有机玻璃棒不断搅拌 15 min,取出立即放在冷水烧杯中急速冷却,用称量法校准体积后离心,分离出清液倾于 100 mL 塑料瓶中供测定硅。

注:热碱溶提操作应避免试液与玻璃器皿接触,制备的待测液不宜久放,应及时测定,以减少误差。

3.2 硝酸-盐酸-高氯酸消化法

3.2.1 试剂

3.2.1.1 硝酸:分析纯。

3.2.1.2 盐酸:分析纯。

3.2.1.3 高氯酸:分析纯。

3.2.2 主要仪器

同 3.1.2。

3.2.3 测定步骤

3.2.3.1 称取通过 0.149 mm 筛,经 105℃烘干处理过的土样 0.5~1 g(精确到 0.000 1 g),于 100 mL 高型烧杯中,用少量蒸馏水湿润(如系石灰性土壤,可滴加适量稀盐酸至无大量气泡产生),在通风橱中先加 7.5 mL 浓盐酸,继而加 2.5 mL 浓硝酸,放在方电炉上低温加热,待激烈反应过后,添加 5 mL 高氯酸,此时适当提高加热温度,待开始冒白烟后,再加 5 mL 高氯酸,蒸煮至近干,残留物呈白色或灰白色沉淀,如颜色比较深,可再加 5 mL 高氯酸,继续消化至符合要求为止(一般情况下,加两次已足够了),取下冷却。

3.2.3.2 上述消化物用热的 1 mol/L 盐酸溶提,操作方法参照 3.1.3.2。分离的清液供测定 Ca、Mg 用。

注:消化蒸煮至近干时,切不可使内容物蒸干变焦或发红色状,这样会使 Al、Fe、Mn 等元素脱水,不易用稀酸溶解。

4 二氧化硅的测定

采用硫酸亚铁铵比色法。

4.1 试剂

4.1.1 50 g/L 钼酸铵溶液:5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 或 $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯],溶于 82 mL 60℃蒸馏水中,慢慢加入 18 mL 6 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。

4.1.2 2 g/L 2,4-二硝基酚指示剂:0.2 g 2,4-二硝基酚溶于 100 mL 水中。

4.1.3 40 g/L 草酸溶液:4 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分析纯);用于溶解后定容到 100 mL。

4.1.4 30 g/L 硫酸亚铁铵还原剂:称 3 g 硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],用 6 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶解,再用其定容到 100 mL。

4.1.5 二氧化硅标准溶液:称 0.100 0 g 二氧化硅(SiO_2 ,分析纯)于铂坩埚中,加入无水碳酸钠 0.8 g,拌匀后在表面盖上 0.2 g 碳酸钠,然后置坩埚于 900℃高温电炉中熔融 15 min,取出将熔块移入盛有 50 mL 蒸馏水的瓷蒸发皿中,加热使其溶解,移入 500 mL 容量瓶中稀释至刻度摇匀,立即倒入塑料瓶中贮存,此溶液每升含 SiO_2 200 mg(mg/L)。

4.2 主要仪器

分光光度计等。

4.3 测定步骤

4.3.1 吸取上述 3.1.3.3 热碱溶提待测液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中,立即用少量蒸馏水冲洗容量瓶颈壁,加 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂,并用 1 mol/L H_2SO_4 调节 pH 至无色,再用稀 NH_4OH 调至浅黄色,加蒸馏水到刻度摇匀,从中吸取 2~5 mL(使含 SiO_2 25~300 μg)于 50 mL 容量瓶中,用少量蒸馏水冲洗容量瓶颈壁(约至 5~10 mL),加 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂,并用 0.1 mol/L H_2SO_4 和稀 NH_4OH 调

节 pH 至淡黄色,准确加入 50 g/kg 钼酸铵液 2.5 mL,摇匀,放置 5~20 min 后,再准确加 40 g/L 草酸溶液 5 mL,30 g/kg 硫酸亚铁铵还原剂 5 mL,稀释至刻度摇匀,15 min 后比色,波长 660 nm,比色杯厚 1 cm,分光光度计比色。

4.3.2 标准系列:吸取 200 mg/L SiO_2 标准母液 25 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 2,4-二硝基酚指示剂 2 滴,用 1 mol/L H_2SO_4 和稀 NH_4OH 中和至淡黄色(由深黄~淡黄),充分摇动,然后加水稀释至刻度,此溶液为 50 mg/L,吸取 50 mg/L SiO_2 标准液 0.0,5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 2,4-二硝基酚指示剂 2 滴,用 0.1 mol/L HCl 调节 pH 至淡黄色,按上述方法进行比色,此液即为 0.0,5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 mg/L 标准系列 SiO_2 。

4.4 结果计算

$$W_{\text{SiO}_2} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$W_{\text{Si}} = W_{\text{SiO}_2} \times 0.4674 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: W_{SiO_2} ——二氧化硅含量, g/kg;

W_{Si} ——硅含量, g/kg;

c ——在标准曲线上查得待测液中二氧化硅的浓度, mg/L;

V ——比色体积, mL;

t_s ——分取倍数;

m ——样品质量, g;

0.4674——将二氧化硅换算成硅的系数。

4.5 允许偏差

按 LY/T 1253—1999 表 1 规定。

注

- 1 酸度对显色影响较大,酸度小时颜色深,酸度大时颜色浅,因此加钼酸铵和还原剂等含有酸的试剂时,一定要准确,否则会发生较大误差。
- 2 30 g/L 硫酸亚铁铵还原剂易氧化,最好现配新鲜的,混浊的必须经过滤。
- 3 加入钼酸铵后须旋转的时间与温度有关,湿度在 20℃ 以下需要放置 15~20 min,温度在 20~30℃ 之间放置 5~15 min,在 30℃ 以上不能超过 5 min,夏天必须严格控制在 5 min±1 min 内,然后再加硫酸亚铁铵还原剂,15 min 后(冬天 1 h)比色。钼蓝稳定时间 6 h。
- 4 加入硫酸亚铁铵还原剂时,应在充分摇动下迅速加入,防止操作太慢,可能因局部酸度太低而有部分钼酸铵被还原。

5 铁的测定

5.1 邻菲罗啉比色法

用三酸消化的待测液(3.1.3.2),参照 LY/T 1253—1999 中第 4 章铁的测定 4.1 法,Fe 含量用 g/kg 表示。

5.2 原子吸收分光光度法

用三酸消化的待测液(3.1.3.2),参照 LY/T 1253—1999 中第 4 章铁的测定 4.2 法。Fe 含量用 g/kg 表示。

6 铝的测定

6.1 氟化钾取代-EDTA 容量法

用三酸消化的待测液 3.1.3.2,参照 LY/T 1253—1999 中第 5 章铝的测定 5.1 法,Al 含量用 g/kg 表示。

6.2 二甲酚橙比色法

6.2.1 试剂

6.2.1.1 pH 3.8 乙酸钠缓冲液:称 136 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于 700~800 mL 蒸馏水中,用 HCl 调节 pH 至 3.8,稀释定容至 1 000 mL。

6.2.1.2 1.5 g/L 二甲酚橙溶液:称 0.15 g 二甲酚橙稀释至 100 mL 蒸馏水中。

6.2.1.3 0.05 mol/L EDTA 溶液:称 18.6 g EDTA(二钠盐)溶于水并稀释至 1 000 mL。

6.2.1.4 1 g/L 甲酚红指示剂:称 0.1 g 甲酚红溶于 100 mL 乙醇中,变色范围 pH7.0(亮黄)~8.8(紫红),pH0.2(红)~1.8(深黄)。

6.2.1.5 0.5 mol/L NH_4OH 溶液:取 4 mL 浓氨水(NH_4OH , 分析纯),用水稀释至 1 000 mL。

6.2.1.6 铝标准溶液:称 0.878 5 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中定容至 500 mL 即为 100 mg/L 铝溶液。取 100 mg/L 铝溶液 10 mL 稀至 100 mL 即为 10 mg/L 铝标准液。

6.2.2 测定步骤

6.2.2.1 吸取 3.1.3.2 三酸消化待测液 2.5 mL 于 25 mL 容量瓶中,加去离子水稀释至刻度摇匀。从中吸取 1.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加去离子水稀释至 5~10 mL,加 2 滴甲酚红指示剂,用 NH_4OH (0.5 mol/L)调节 pH 至 2 左右(深黄色),加 10 mL NaOAc 缓冲液(pH3.8),加 5 mL 1.5 g/L 二甲酚橙水溶液,置 40℃ 水浴中维持 1.5 h 后,冷却,加 2 mL 0.05 mol/L EDTA 二钠盐溶液稀释定容,室温放置 1 h 后比色。波长 550 nm、比色杯厚 2 cm,分光光度计比色。

6.2.2.2 标准系列:分别吸取 10 mg/L 铝标准液:0.1,2,3,4,5 mL 于 50 mL 容量瓶中,按上述方法比色。此液即为 0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mg/L 铝标准系列溶液。

6.2.3 结果计算

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{c \times V \times t_s \times 1.8895}{m \times 10^5} \times 1000 \dots\dots\dots (3)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.529 \dots\dots\dots (4)$$

式中: $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝含量, g/kg;

W_{Al} ——铝含量, g/kg;

c ——在标准曲线上查得待测液中铝的浓度, mg/L;

V ——比色体积, mL;

t_s ——分取倍数;

m ——样品质量, g;

1.8895——将铝换算成三氧化二铝的常数。

6.2.4 允许偏差

按 LY/T 1253—1999 表 1 规定。

7 钛的测定

7.1 变色酸比色法

用三酸消化的待测液 3.1.3.2, 参照 LY/T 1253—1999 中第 7 章钛的测定 7.1 法。Ti 含量用 g/kg 表示。

7.2 二安替比林甲烷比色法

用三酸消化的待测液 3.1.3.2, 参照 LY/T 1253—1999 中第 7 章, 钛的测定 7.2 法。Ti 含量用 g/kg 表示。

8 锰的测定

8.1 高碘酸钾比色法

8.1.1 试剂

8.1.1.1 锰标准溶液:准确称取金属锰(光谱纯)0.500 0 g溶于稀硝酸中,煮沸除去一氧化氮(NO),稀释至1 L,即含500 $\mu\text{g/mL}$ 的锰,再从中吸50 mL,定容至1 000 mL,即为25 $\mu\text{g/mL}$ 的锰标准液。

8.1.1.2 高碘酸钾固体粉末(KIO_4 ,化学纯)。

8.1.2 主要仪器

分光光度计等。

8.1.3 测定步骤

8.1.3.1 吸取3.1.3.2 三酸消化待测液20 mL于25 mL量瓶中,加浓硫酸1 mL和浓磷酸(H_3PO_4)1 mL,再加0.2 g左右高碘酸钾(KIO_4),摇匀后在沸水浴中煮沸1 h,显色,冷却至室温,用水定容,在分光光度计上用波长530 nm比色,同时作空白试验。

8.1.3.2 锰标准系列溶液配制0.1,3,5,7,9 $\mu\text{g/mL}$,与待测液一样处理,进行显色比色,并绘制锰的工作标准曲线。在曲线上查得待测液中锰的浓度($\mu\text{g/mL}$),或者用回归统计方法求得。

8.1.4 结果计算

$$W_{\text{MnO}} = \frac{c \times V \times t_s \times 1.29}{m \times 10^5} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$W_{\text{Mn}} = W_{\text{MnO}} \times 0.774\,4 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: W_{MnO} ——氧化锰含量,kg/kg;

W_{Mn} ——锰含量,kg/kg;

c ——从工作曲线上查得锰的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——测读液体积,mL;

t_s ——分取倍数;

m ——烘干土样品质量,g;

1.29——由锰换算成氧化锰的系数;

0.774 4——将氧化锰换算成锰的系数。

8.1.5 允许偏差

按LY/T 1253—1999表1规定。

注

1 显色时,溶液中不应有氯化物和氟化物。

2 如果遇到含有碳酸盐的样品,会出现混浊现象,必须过滤后才能显色。

3 显色时控制酸度在2~3 mol/L $\frac{1}{2}$ 硫酸之间。待测液中的 Mn^{2+} 用高碘酸钾氧化剂氧化成 Mn^{3+} (MnO_4^-),利用 Mn^{3+} 呈现紫红色进行比色测定, Fe^{3+} 的颜色对比色有干扰,加磷酸生成无色 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 络合离子,从而消除干扰。

8.2 原子吸收光谱法

用三酸消化的待测液3.1.3.2,参照LY/T 1253—1999中第8章,锰的测定8.2法。Mn含量用g/kg表示。

9 钾、钠的测定

采用火焰光度法。

用三酸消化的待测液3.1.3.2,参照LY/T 1254—1999中钾、钠的方法测定。K和Na含量用g/kg表示。

10 钙、镁的测定

10.1 EDTA络合滴定法

用三酸消化的待测液3.2.3.2,参照LY/T 1253—1999中第9章钙、镁的测定9.1法。Ca和Mg含

量用 g/kg 表示。

10.2 原子吸收分光光度法

用三酸消化的待测液 3.2.3.2, 参照 LY/T 1253—1999 中第 9 章钙、镁的测定 9.2 法。钙和镁含量用 g/kg 表示。

11 磷的测定

采用钼锑抗比色法。

用三酸消化的待测液 3.1.3.2, 参照 LY/T 1253—1999 中第 10 章磷的测定。磷含量用 g/kg 表示。

注: 细土(<2 mm)用浓强酸消化后, 依次以热 HCl 和 NaOH 溶提被分解的各种元素, 使土壤中次生产物与原生残留物(主要是石英)分开, 通过测定稀 HCl 溶提液中 Al、Fe、Ti、Mn、Ca、Mg、K、Na 及 P 和稀 NaOH 溶提液中 Si, 计算细土中上述各元素的含量。以各元素氧化物含量的总和为基础再计算细土部分强酸消化物的化学组成, 可反映土壤中矿物风化程度和元素淋溶淀积或迁移积累特点, 揭示成土作用机制和作为土壤类型鉴定的依据。特别是对热带、亚热带地区风化作用较强的土壤, 它具有与粘粒化学组成相似的分析意义。本测定方法无需分离提取粘粒, 也无需昂贵的铂金器皿。