

第六章 土壤氧化物分析

6.1 游离氧化物的分析

6.1.1 游离氧化铁的测定

6.1.1.1 分析意义

游离氧化铁是指可为连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法(DCB法)提取出来的氧化铁(常用 Fe_d 表示),其占全铁的百分数称为氧化铁的游离度,可以作为土壤风化度的一个指标。土壤中游离氧化铁的形成与气候条件密切相关。我国各种成土母质上发育的自然土壤,其氧化铁的游离度有自南向北渐减的趋势,反映出一定的地带性特征。

土壤中游离氧化铁的功能是多方面的。它是土壤中可变正电荷和负电荷的主要载体,对某些重金属离子和某些多价的含氧酸根有专性吸附,制约着它们在土壤中的活性。游离氧化铁还是土壤中重要的矿质胶结物质,对土壤结构的形成起桥接或联结的作用。此外,它还是决定土壤颜色的一个重要因素。因此,本项分析是判断土壤基本性状的一个重要方面,也在一定程度上反映了成土条件和环境。

6.1.1.2 方法选择的依据

分离游离氧化铁的方法,从早期的矿质酸溶解,硫化钠或硫化氢还原,葡萄糖还原,镁、铝、锌等金属还原,演变至现在广泛采用的连二亚硫酸钠还原法,经历了70余年。当前在国际上常用的连二亚硫酸钠还原法的分离技术有几种,其中由Mehra和Jackson(1960)提出的方法最受欢迎。这个方法的全称是连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法,简称DCB法。

与其它方法相比较,DCB法的优点是对其他矿物的腐蚀较少,在提取过程中易于防止硫和硫化镁凝胶的生成,而且操作简便,对于试剂的用量也不甚严格,不会影响提取效果。但该方法与其它方法一样存在同样的缺陷,即对某些土壤样本,提取可能不完全,特别是对某些老化程度较高(或晶质较强)的样本,尤其如此。另外,土壤中各种胶粒互相包裹或结合的状态不一,也会影响到游离氧化铁的提取完全。但通常认为,对大多数土壤而言,用连二亚硫酸钠还原法分离土壤中的游离氧化铁还是比较完全的(Mehra和Jackson,1960;Bascomb,1968)。

6.1.1.3 方法原理

用DCB法提取游离氧化铁的主要化学过程,包括高价铁还原为低价铁,以及铁离子与柠檬酸根形成络合物两个作用。由于连二亚硫酸钠的氧化电位随pH的上升而增加,而在提取过程中溶液中是否会发生 FeS 和 S 的沉淀也取决于溶液的pH,因此要求提取液有一个适宜的pH值,并对酸碱有较大的缓冲容量。根据Mehra和Jackson(1960)的资料,pH6.4时对氧化铁的一次提取率最高,但在这一pH条件下 FeS 和 S 也迅速沉淀。他们根据赤铁矿的溶出量随提取液pH的上升而下降的曲线和提取液的氧化电位随pH的上升而增高的曲线找出二者的相交点pH(7.3),作为提取液的适宜pH值。为了避免连二亚硫酸钠加入提取液后pH值的降低,

他们采用了柠檬酸钠-重碳酸钠的缓冲液,以不断提供 OH^- 而使溶液的 pH 保持在 7.3 左右。此外,也有采用柠檬酸钠 [$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] = $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 和柠檬酸 [$\text{C}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$] = $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 缓冲液的,其适宜的 pH 为 4.75,因为 pH 值 < 4.53 时才会发生 S 的沉淀,此法与 Mehra 和 Jackson (1960) 的方法比较,提取铁量极为一致 (Coffin, 1963)。关于连二亚硫酸钠的用量,根据实验结果,要求并不严格。

6.1.1.4 仪器及设备

离心机(最大转速 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$);分光光度计;水浴锅;塑料离心管(50 mL)。

6.1.1.5 试剂

1. 连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 化学纯)

2. 柠檬酸钠溶液 [$c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]: 称取五个结晶水的柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 化学纯) 104.4 g 溶于水,稀释至 1L。

3. 重碳酸钠溶液 [$c(\text{NaHCO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]: 称取 84 g 碳酸氢钠 (NaHCO_3 , 化学纯) 溶于水,稀释至 1 L。

4. 氯化钠溶液 [$c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]: 称取氯化钠 (NaCl , 化学纯) 58.45 g 溶于水,稀释至 1 L。

5. 盐酸羟胺溶液 [$\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]: 称 10 g 化学纯盐酸羟胺溶于水中,定容至 100 mL。

6. 邻啡罗啉显色剂 [$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]: 称 0.1 g 邻啡罗啉溶于 100 mL 水中,若不溶可少许加热。

7. 乙酸钠溶液 [$\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]: 称 10 g 乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中,定容至 100 mL。

8. 铁标准溶液: 称取纯铁丝 (Fe, 光谱纯, 先用盐酸洗去表面氧化物) 或纯金属铁粉 0.1000 g 溶于稀盐酸中,加热溶之,冷却,洗入 1000 mL 容量瓶中,定容后摇匀,即为铁标准液 ($\rho(\text{Fe}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

6.1.1.6 操作步骤

1. 游离氧化铁的分离

称取过 0.25mm 筛(60 目)土壤样品 0.5 g~1.0 g(粘粒 0.1 g~0.3 g),准确至 0.5 mg,置于 50 mL 离心管中。加 20 mL 柠檬酸钠溶液(试剂 2)和 2.5 mL 重碳酸钠溶液(试剂 3),在水浴上热至 80°C ,用骨勺加入连二亚硫酸钠(试剂 1)0.5 g(估计量),不断搅动,维持 15 min。冷却后离心机分离($2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1} \sim 3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。如果分离不清,可加饱和 NaCl 溶液 5 mL,对于含水铝英石的土壤,可再加丙酮 5 mL。将清液倾入 250 mL 容量瓶中,如此重复处理 1 次~2 次。此时离心管中的残渣是浅灰色或灰白色。最后用氯化钠溶液(试剂 4)洗涤离心管中的残渣 2 次~3 次。洗液一并倾入同一容量瓶。定容,供测铁之用,此液也可用于硅和铝的测定,离心管中残渣根据需要保留或弃去。

2. 铁的测定

(1) 从上述 250 mL 的容量瓶中,取一定体积的提取液(含铁在 0.03 mg~0.2 mg),移入 50 mL 容量瓶中,以少许水冲洗瓶颈,加入 1 mL 盐酸羟胺溶液试剂 5,摇匀,放置数分钟,使高铁全部还原为亚铁。再加 5 mL 乙酸钠溶液试剂 7,使溶液 pH 调至 3~6。而后加 5 mL 邻啡罗啉显色剂(试剂 6),混匀。室温 20°C 时放置 1.5 h,使其充分显色。定容后,在分光光度计上,选

用 520 nm 波长进行比色,读取透光度。

(2)用铁标准溶液稀释制成 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与待测液同样处理显色,然后进行比色,读取透光度,在半对数纸上绘制铁的标准曲线,再以待测液的透光度在标准曲线上查得相应的铁的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

6.1.1.7 结果计算

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\rho \times V \times ts \times 1.43}{m}$$

式中: $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——土壤中游离 Fe_2O_3 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ ——从铁标准曲线上查得的铁的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

m ——土样的质量, g;

V ——显色定容体积, mL;

ts ——分取倍数;

1.43——由铁换算成三氧化二铁的系数。

6.1.1.8 注意事项

1. 连二亚硫酸钠的用量并不十分严格,估计数量即可,对提取铁量无甚影响;

2. 吸取待测液的量应根据含铁量而定,其中含铁量应在 $0.03 \text{ mg} \sim 0.2 \text{ mg}$ 之间,胶体样品不宜多取。

3. 在显色时,所加的试剂不能颠倒加入,必须是先加还原剂,然后加缓冲液,最后加显色剂;另外,所加的试剂量应随比色体积的增减而增减。

4. 干扰物质的限制:五氧化二磷 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氟化物 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,对测定没有干扰,少量氯化物和硫酸盐没有干扰。如有相当量的高氯酸盐,则生成高氯酸邻位二氮菲,发生干扰。

6.1.2 游离氧化铝的测定

6.1.2.1 分析意义

与游离氧化铁一样,分析游离氧化铝对于了解土壤的成土过程及成土环境,判断土壤的一些基本性状如重金属和阴离子的吸附解吸过程具有重要的意义。尤其是对于富含铝氧化物,或水铝英石的热带和亚热带土壤、或火山灰土壤,更是如此。其含量常作为判断这类土壤性状的一个重要依据。

6.1.2.2 方法选择的依据

近年来,参照游离氧化铁的分离方法,在用 DCB 法分离出的氧化铁提取液中也测定铝,并依此将其定名为游离氧化铝。铝的测定可采用铝试剂比色法(Hashimoto 和 Jackson, 1960)或试铁灵铁铝联合比色法(许祖贻和陈家坊, 1980 年),但以后者为佳。

6.1.2.3 方法原理

参见 6.1.1.3 节。

6.1.2.4 仪器及设备

参见 6.1.1.4 节。

6.1.2.5 铝试剂比色法测定提取液中铝

1. 原理

• 62 •

铝试剂(金精二羧酸)在中性或弱酸性溶液中与铝形成的深红色素是一种内络合物,在 pH4 左右时,显色的络合物最为稳定,在一定范围内,其红色的深浅与待测液中铝的含量成正比关系,因此,可借以比色测定铝的含量。

2. 试剂

(1) 铝标准溶液:称取金属铝片(表面氧化物用刀刮去)0.5000 g,加 15 mL HCl(1:1)溶解,稀释至 1 L,铝的浓度为 $\rho(\text{Al})=500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。再稀释至 $\rho(\text{Al})=5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 备用,比色时,铝的色阶可采用 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ …… $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等几级。

(2) pH4.2 缓冲液:60 mL 冰乙酸,用蒸馏水稀释至 900 mL,加 100 mL 氢氧化钠溶液 [$\rho(\text{NaOH})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$],用 pH 计指示调至 pH 为 4.2。

(3) 铝试剂:称取 0.2000g 铝试剂(金精二羧酸),用 100 mL pH4.2 的缓冲液溶解,而后用蒸馏水定容至 500 mL,最好是新鲜配制,有剩余时放在冰箱中保存,一个月内有效。

(4) 抗坏血酸还原剂 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)=10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]:1 g 抗坏血酸溶于 100 mL 蒸馏水中(不能加热),现用现配。

3. 操作步骤

(1) 在 50 mL 容量瓶中,依次加入 pH4.2 缓冲液[试剂(2)]10 mL,抗坏血酸[试剂(4)]2 mL,蒸馏水 15 mL,以及铝试剂[试剂(3)]10 mL(准确),混匀,然后吸取一定量的待测液(6.1.1.6)于容量瓶中,定容混匀(可在沸水浴上加热 10 min~15 min 以加速显色反应,冷却后比色)。25 min 后用 520 nm 波长比色。

(2) 用铝标准溶液稀释制成 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ …… $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (任取 6 点),与待测液同样处理显色,然后进行比色,读取透光度,在半对数纸上绘制铝的标准曲线,再以待测液的透光度在标准曲线上查得相应的铝的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

4. 结果计算

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\rho \times V \times ts \times 1.8895}{m}$$

式中: $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——土壤中游离 Al_2O_3 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ ——从铝标准曲线上查得的铝的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

m ——土样品质量, g;

V ——显色定容体积, mL;

ts ——分取倍数;

1.8895——由铝换算成氧化铝的系数。

5. 注意事项

(1) 待测液应尽快测定,不宜放置过久,以免硅酸铝的形成,导致测定结果偏低。

(2) 铝试剂应尽可能配制新鲜的,测定后如有剩余,应放入冰箱中保存,一个月内有效。

(3) 干扰物质掩蔽:铁对铝的测定干扰较大,可加入还原剂抗坏血酸掩蔽,加巯基乙酸也可消除铁的干扰,但目前较多使用抗坏血酸作铁(Ⅱ)的掩蔽剂。

(4) 显色反应缓慢,室温下须放置 15 min~20 min 显色方完全,因此建议在沸水浴上加热 10 min~15 min,这不仅可加速反应,而且可改善测定的准确性和重现性。

(5) 铝试剂本身有颜色,加入量一定要准确,以免发生误差。

6.1.2.6 试铁灵铁铝联合比色法测定提取液中铝

1. 原理

高铁和铝在乙酸盐缓冲液中,分别与试铁灵(7-碘-8-羟喹啉-5-磺酸)形成相当稳定的络合物。铝-试铁灵络合物在波长 370 nm 时出现吸收,铁-试铁灵络合物则在 600 nm 和 370 nm 时均出现吸收。因此,试铁灵比色法就能在一个显色液中同时测定铁和铝。

2. 试剂

(1) 硝酸溶液 [$c(\text{HNO}_3)=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]: 吸取 63 mL 硝酸($\text{HNO}_3, \rho=1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)稀释至 1 L。

(2) 乙酸钠溶液 [$\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]: 10 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 化学纯), 溶于 100 mL 水, 以 pH 计指示用 NaOH 或冰乙酸调至 pH 5.5;

(3) 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]: 4 g 氢氧化钠(NaOH , 化学纯)溶于水, 稀释至 100 mL;

(4) 试铁灵溶液: 0.2 g 试铁灵试剂溶于 100 mL 水中;

(5) 铁标准溶液: 参见 6.1.1.5 节中试剂(8)的配制;

(6) 铝标准溶液: 参见 6.1.2.5 节中试剂(1)的配制。

3. 操作步骤

(1) 取待测液(6.1.1.6)10 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加 1.0 mL 硝酸溶液[试剂(1)], 再加 pH5.5 的乙酸钠溶液[试剂(2)] 6 mL, 试铁灵溶液[试剂(4)] 2 mL, 最后加 3 mL 氢氧化钠溶液[试剂(3)](此时 pH 约在 5.0~5.5)。每次添加溶液均需摇混均匀。24 h 后在分光光度计上, 分别用波长 600 nm 和 370 nm 读出消光值(E)。

(2) 铁标准曲线绘制 取铁标准液 [$\rho(\text{Fe})=10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 0 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL, 置于 25 mL 容量瓶, 按上述操作显色, 制成含铁(Fe)为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准液, 在分光光度计上分别读取波长为 600 nm 和 370 nm 时的消光值(E)、绘制成铁标准曲线(图 6-1a)

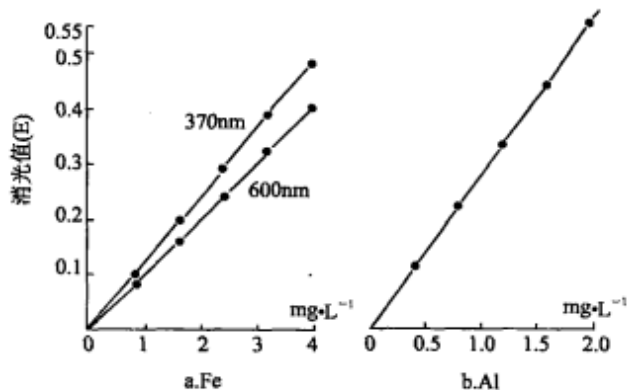


图 6-1 铁铝标准曲线

(3) 铝标准曲线绘制 吸取铝标准液 [$\rho(\text{Al})=10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 0 mL、1 mL、2

mL、3 mL、4 mL、5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 制成含铝(Al) $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铝标准液, 按上述操作显色, 读取波长 370 nm 时的消光值(E), 绘制成铝标准曲线(图 6-1b)。

(4) 铁、铝联测计算举例 设待测液在波长 600 和 370 nm 的消光值分别为 0.15 和 0.38。从图 6-1a 铁标准曲线的 600 nm 标准线上, 查出消光值 0.15 相对应的 Fe 浓度为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即可计算为待测液中的铁量。再从图 6-1a 铁标准曲线的 370 nm 标线上, 反查 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe 的消光值为 0.18。从 370 nm 读得待测液的消光值 0.38 中减去 0.18(等于 0.20), 而后

• 64 •

从图 6-1b 的铝标准曲线中查出消光值为 0.20 时 Al 浓度为 $0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即可计算为待测液的 Al 含量。

4. 结果计算

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\rho \times V \times ts \times 1.8895}{m}$$

式中: $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ —— 土壤中游离 Al_2O_3 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ —— 从铝标准曲线上查得铝的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

V —— 显色定容体积, mL;

ts —— 分取倍数;

m —— 土样质量, g;

1.8895 —— 由铝换算成氧化铝的系数。

6.2 非晶质氧化物的分析

6.2.1 非晶质氧化铁的测定

6.2.1.1 分析意义

非晶质(无定形)氧化物是指不产生 X 射线衍射谱的胶体氧化物。

非晶质氧化铁(Fe_o)是游离氧化铁中活性较高的一部分, 又叫活性铁, 具有很大的表面积, 对土壤的各项理化性质尤其是对阴、阳离子的专性吸附以及稳定土壤结构起着十分重要的作用。它与游离氧化铁(Fe_d)的比值(Fe_o/Fe_d)或百分比称为氧化铁的活化度, $[1 - (\text{Fe}_o/\text{Fe}_d)]$ 则表示老化的程度, 可以作为鉴别灰化土的 B 层或土壤发生特征的指标, 此外, 它还能反映某些成土环境对土壤产生的影响。因此, 该项分析对于了解土壤的基本理化性状及成土条件和环境极为有用。

6.2.1.2 方法选择的依据

非晶质氧化物的分离方法可以归结为两类, 一为用酸或碱进行溶解而使其成为离子态进入溶液, 如硫酸 [$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]、盐酸 [$\varphi(\text{HCl}) = 2\%$ 和 $c(\text{HCl}) = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 及氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 等; 另一种为用有机酸的盐作为提取剂, 通过络合作用或还原作用(或两者兼有), 使非晶质物质成为水溶性络(螯)合物而进入提取液。如草酸铵缓冲液及其他有机酸盐, 包括柠檬酸、酒石酸、甲酸、乙酸等, 此外, 还有应用人工合成的络合剂的, 如 EDTA、试钛灵(Tiron)和乙酰丙酮等。但这些方法的共同缺点均为选择性差, 或多或少地要溶蚀其他矿物。迄今为止, 所有的提取方法均处于经验性阶段, 现今广泛采用的酸性草酸铵溶液提取法, 因其相对而言具有以下一些优点而被长期采用: ①对水合氧化铁、铝具有较好的选择性, 对层状硅酸盐的溶蚀也较轻; ②大量土壤分析结果表明, 草酸铵溶液所提取的铁量与连二亚硫酸钠还原法提取的铁量之间无相关性, 表明草酸铵溶液具有一定的选择性; ③草酸铵溶液提取的铁量与提取时间的曲线特征表明溶出物在质上的一致性; ④铁锈斑、结核、风化壳和淀积层土壤等 50 余个试样的测定表明, 提取后的残渣用 X 射线衍射法和差热分析测定的针铁矿含量与试样的 $(\text{Fe}_d - \text{Fe}_o)$ 值呈良好的正相关, 这说明 $(\text{Fe}_d - \text{Fe}_o)$ 的差值代表晶质的, 也即证明了 Fe_o 是非晶质的。此外, Fe_o 的含量常与试样的比表面等有良好的正相关。而且, 如果

在提取过程中严格掌握溶液与土壤的作用时间并控制温度,测定结果仍然可以说明某些土壤化学问题,有时还可作为土壤发生分类的一项指标。

6.2.1.3 方法原理

利用酸性草酸铵缓冲液(pH3.0~pH3.2)中草酸根的络合能力,将非晶质氧化铁中的铁络合成为水溶性的络合物,进入提取液。

6.2.1.4 仪器及设备

振荡机(带有恒温装置);离心机(最高转速 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$);分光光度计;离心管(100 mL)。

6.2.1.5 试剂

1. 草酸铵缓冲液(pH3.0~pH3.2) $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\}$:称取草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$,化学纯]62.1 g 及草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,化学纯)31.5 g,溶于 2.5 L 蒸馏水中,此时溶液 pH3.2 左右,必要时可用氢氧化铵或草酸调节。

2. 盐酸羟胺溶液 $[\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$:称 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,化学纯)溶于水中,定容至 100 mL。

3. 邻啡罗啉显色剂 $[\rho(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})=1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$:称 0.1 g 邻啡罗啉溶于 100 mL 水中,若不溶可少许加热。

4. 乙酸钠溶液 $[\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$:称 10 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,化学纯)溶于水中,定容至 100 mL。

5. 铁标准溶液:参见 6.1.1.5 节中试剂(8)的配制。

6.2.1.6 操作步骤

1. 非晶质氧化铁的提取

称取过 0.25 mm 筛(60 目)的土样 2 g~5 g(准至 0.01 g),置于三角瓶中,将瓶装入里红外黑的双层布袋,按土液比为 1:50,加入草酸铵缓冲液(试剂 1),加塞,包扎好袋口,以便遮光,防止光化学效应。振荡 2 h 后(恒温在 25℃左右),立即倾入离心管分离,将澄清液倾入另一三角瓶,加塞备用。应强调指出,从溶液加入三角瓶直到离心分离,整个过程应连续进行,不要间歇,以免因土壤与溶液作用时间不同而影响提取量。此外,提取宜在 25℃左右进行。

2. 提取液中铁的测定

吸取一定量提取液使稀释倍数在 10 倍以上,而后按 6.1.1.6 节中铁的测定步骤(操作步骤 2),显色 24 h 后比色。

6.2.1.7 结果计算

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)=\frac{\rho \times V \times ts \times 1.43}{m}$$

式中: $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——土壤中非晶质 Fe_2O_3 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ ——从铁标准曲线上查得的铁的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——显色时定容体积, mL;

ts ——分取倍数;

m ——土样质量, g;

1.43——由铁换算成三氧化二铁的系数。

6.2.1.8 注意事项

• 66 •

1. 应严格控制提取条件。

(1) 提取过程中需遮光以防止光化学效应。

(2) 提取时间一般为 2 h, 以便于各项操作一气呵成。但应注意, 每批提取的试样不宜过多, 否则第一个试样与草酸铵溶液接触的时间可能与最后一个试样相差很大, 致使先后的重复性较差或不易再现。此外, 如把振荡时间规定为 4 h, 一次提取, 也是可行的。

(3) 提取时宜在 25 ℃ 恒温环境下进行, 不固定室温条件, 测定结果是很难重现的。

2. 用邻啡罗啉比色法测定铁时, 提取液中的草酸盐对显色略有影响。但如果显色时间为 24 h, 只有当稀释倍数小于 8.3 倍, 铁量大于 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 草酸盐才有干扰。显然, 在实际测定中, 稀释倍数总在 10 倍以上, 因此, 仅测定无定形铁时, 可以省去破坏草酸盐这一操作。

3. 其它注意事项参见 6.1.1.8 节。

6.2.2 非晶质氧化铝的测定

6.2.2.1 分析意义

土壤中常见的非晶质(无定形)氧化铝是羟基铝及其聚合物 $[\text{Al}_n(\text{OH})_n]^{3(n-n)+}$, 存在于粘土矿物表面的吸附点上及膨胀性粘土矿物的层间, 是土壤可变电荷的主要载体之一, 此外, 与有机质结合的铝亦为非晶质物质。非晶质氧化铝具有巨大的活性表面积, 因而对土壤的各项理化性状有深远的影响, 尤其是对于阴、阳离子的专性吸附性能, 同时, 也在一定程度上反映了成土条件和成土环境, 因此, 有时也可作为土壤发生分类的一项指标。

6.2.2.2 方法选择的依据

土壤中非晶质氧化铝的化学区分法, 迄今尚不成系统。用于区分非晶质氧化铁的酸性草酸铵缓冲液, 常被沿用用于非晶质氧化铝的区分, 但选择性却不甚理想, 但鉴于其提取液中所提出的铝量, 还能与一些成土条件或土壤性质相关, 故仍有人沿用此法。此外, 原先被认为宜于非晶质氧化硅提取的热碱溶法 [$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$], 长期以来也用于非晶质氧化铝或活性铝的提取。据试验, 水铝英石中绝大部分铝和三水铝矿中部分铝, 以及埃洛石和弱晶质高岭土中部分铝, 都可以为氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 所溶出 (Hashimoto 和 Jackson, 1960)。但该法缺点是对其它矿物具有溶蚀作用。如果溶提时间短促 (2.5 min), 使作用于层状矿物之前就完成提取过程, 则可降低溶蚀。因而, 热碱溶法也常被用于非晶质氧化铝的提取。

6.2.2.3 方法原理

酸性草酸铵缓冲液 (pH3.0~pH3.2) 的作用原理参见前 6.2.1.3 节。碱溶法为用氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 溶解非晶质氧化铝, 其溶解速率较快且比较完全, 但溶解时间应尽可能短, 以免溶蚀其他矿物而使测定结果偏高。

6.2.2.4 仪器及设备

分光光度计; 离心机 (最高转速 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$); 恒温往返式振荡机; 控温电炉; 不锈钢 (或镍质) 蒸发皿; 离心管 (100 mL)。

6.2.2.5 试剂

1. 草酸铵缓冲液 (pH3.0~pH3.2) [$c[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]; 参见 6.2.1.5 节中试剂 (1) 的配制;

2. 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]; 称取氢氧化钠 (NaOH, 化学纯) 20g 溶于水

中,稀释至 1 L;

3. 饱和 NaCl 溶液;

4. 盐酸羟胺溶液 $[\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$;参见 6.2.1.5 节中试剂 2 的配制;

5. 邻啡罗啉显色剂 $[\rho(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})=1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$;参见 6.2.1.5 节中试剂 3 的配制;

6. 乙酸钠溶液 $[\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$;参见 6.2.1.5 节中试剂 4 的配制;

7. pH4.2 缓冲液;参见 6.1.2.5 节中试剂(2)的配制;

8. 铝试剂;参见 6.1.2.5 节中试剂(3)的配制;

9. 硝酸溶液 $[c(\text{HNO}_3)=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$;参见 6.1.2.6 节中试剂(1)的配制;

10. 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$;称取氢氧化钠(NaOH,化学纯)40 g 溶于水中,稀释至 1 L;

11. 试铁灵溶液:0.2 g 试铁灵试剂溶于 100 mL 水中;

12. 铁标准溶液:参见 6.1.1.5 节中试剂 8 的配制;

13. 铝标准溶液:参见 6.1.2.5 节中试剂(1)的配制。

6.2.2.6 草酸铵缓冲液提取法

1. 非晶质氧化铝的提取

提取方法与用草酸铵缓冲液提取非晶质氧化铁一样(参见 6.2.1.6 节)。

2. 提取液中铝的测定

(1) 提取液中草酸盐的去除 取一定量提取液于硬质烧杯中,在水浴上蒸干,放置电炉上烧灼至不冒白烟并保持数分钟为止,此时杯底呈锈斑状,而后用少量热盐酸溶解,转入 100 mL (或 50 mL)容量瓶中,定容摇匀,供测定铁铝用。

(2) 铝的测定 参见 6.1.2.5 节及 6.1.2.6 节中铝的测定,采用铝试剂比色法或试铁灵铁铝联合比色法,其结果计算及注意事项相同。

6.2.2.7 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 提取法

1. 非晶质氧化铝的提取

称取土壤试样 2.00 g(粘粒称 0.100 g),置于不锈钢(或镍质)蒸发皿中,先加几滴氢氧化钠溶液(试剂 2),用带橡皮头的玻棒磨成糊状,再加入事先在不锈钢(或镍质)蒸发皿中煮沸的氢氧化钠溶液(试剂 2)100 mL(粘粒加 50 mL),加盖迅速加热煮沸并保持 2.5 min,总的加热时间控制在 5 min 之内。立即拿下放在冷水浴中迅速冷却至室温。洗入离心管中离心分离,清液倾入 250 mL 容量瓶中,离心管的残渣用蒸馏水(加 10 滴饱和 NaCl 溶液以防止分散)洗一次,离心后的清液并入上述容量瓶中,定容。如用比色法测硅和铝的量,则从容量瓶中吸取 25 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入盐酸 $[c(\text{HCl})=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 5 mL,定容,此溶液供测定铝和硅之用。待测液不宜放置过久,应尽快测定硅铝,以免硅酸铝的形成,而使测定结果偏低。

2. 铝的测定——铝试剂比色法

在 50 mL 容量瓶中,依次加入 pH4.2 的缓冲液(试剂 7)10 mL,蒸馏水 15 mL,以及铝试剂(试剂 8)10 mL(准确)。混匀,而后吸取一定量的待测液于容量瓶中,定容混匀,放置 25 min 后,用 520 nm 光比色。

3. 结果计算

• 68 •

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\rho \times V \times ts \times 1.8895}{m}$$

式中: $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——土壤中非晶质 Al_2O_3 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ ——从铝标准曲线上查得的铝的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——显色液体积, mL ;

ts ——分取倍数;

m ——土样质量, g ;

1.8895——由铝换算成三氧化二铝的系数。

4 注意事项

(1) 也有用硫酸、高氯酸、硝酸、过氧化氢等氧化法去除草酸盐,但灼烧法较为方便。

(2) 提取液中铝和硅测定应在提取结束后尽快进行,以免放置过久后形成硅酸铝,从而使测定结果偏低。

(3) 用热碱液加热煮沸的溶提时间尽可能短促,一般 2.5 min 即可,以减少对层状铝硅酸盐矿物的溶蚀。

(4) 测定铝时的注意事项参见 6.1.2.5 节。

6.2.3 非晶质氧化硅的测定

6.2.3.1 分析意义

土壤中无定形氧化硅以蛋白石为主,也包括氧化硅的水凝胶和干凝胶等,广泛存在于各种土壤中。非晶质氧化硅活性较高,具有一定的羟基化表面,在 pH 值 > 3.5 时,可以吸附阳离子和极性物质,也能接受带氢键的基和带正电荷的溶胶。此外,它能明显影响土壤的物理性质,改善土壤持水性能,因此,该项分析对于了解土壤的理化性状具有一定的帮助。

6.2.3.2 方法选择的依据

土壤中非晶质氧化硅用碳酸钠溶液 [$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$] 提取由来已久(Drosdoff, 1935),但近年来,氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 提取法(Hashimoto 和 Jackson, 1960; Jackson, 1965)的应用相对而言更为广泛。该方法虽可溶解蛋白石,但也会溶蚀其他物质,提取出来物质的化学组成变化很大,其硅铝率在 2.4~22 之间,可见,碱溶法对蛋白石的专性较差。但浸出物质的比重和折光率均变化不大,且与蛋白石颇为接近。另一方面,氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 溶解试验表明,某些粘土矿物溶解前后的阳离子交换量和比表面无明显差异,经 X 射线和差热分析等鉴定,也未发现碱液对这些矿物的影响。因此,碱溶法提取非晶质氧化硅,应用较为广泛。但该法缺点是加热煮沸过程难以掌握,时间不能太长,否则有可能对层状硅酸盐矿物产生溶蚀作用。

6.2.3.3 方法原理

非晶物质因具有很大的表面,所以在碱溶液中溶解的速率是很快的。样品在氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 中煮沸 2.5 min,其中大部分的水铝英石和游离的氧化硅和氧化铝都能溶解出来,而层状硅酸盐矿物的溶解度是很低的。但煮沸时间要严格控制,否则会引起过多的晶体矿物溶解。用氢氧化钾溶液 [$c(\text{KOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 代替氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 测定非晶物质也可得到类似的结果。

6.2.3.4 仪器及设备

离心机(最高转速为 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$);分光光度计;控温电炉、高温电炉;铂坩埚;镍质(或不锈钢)蒸发皿;离心管(100 mL)。

6.2.3.5 试剂

1. 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]:称 20.00 g 氢氧化钠(NaOH ,化学纯)溶于水中,稀释至 1 L。

2. 饱和 NaCl 溶液。

3. 硅标准溶液:称取石英(SiO_2 ,分析纯)0.1070 g,置于铂坩埚中,加无水碳酸钠 0.75 g,混匀,其上再覆盖 Na_2CO_3 0.25 g。将坩埚放在高温电炉中加热至 1000°C ,熔融 15 min。取出冷却后,熔块用蒸馏水溶解,并定容至 1 L,此时溶液中硅的浓度为 $\rho(\text{Si}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。再稀释至 $\rho(\text{Si}) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 备用。硅的色阶可分为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等五级。

4. 钼酸铵溶液 [$\rho[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]:50 g 钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,化学纯]溶于 800 mL 蒸馏水中,用氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]调至 pH7.0,定容至 1 L。

5. 还原剂的制备:25 g 重亚硫酸钠(NaHSO_3 ,化学纯)溶于 200 mL 蒸馏水中,另溶 2 g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3 ,化学纯)和 0.4 g 氨基萘酚磺酸(1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid)溶于 25 mL 蒸馏水中,然后将此两溶液混合,并稀释至 250 mL。低温保存,有效期约为一个月。

6. 酒石酸溶液 [$\rho(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$]:20 g 酒石酸溶于 100 mL 水中。

6.2.3.6 操作步骤

1. 非晶质氧化硅的提取

称取土壤样品 2.00 g(粘粒即称 0.100 g),置于镍质(或不锈钢)蒸发皿中,先加数滴氢氧化钠溶液(试剂 1),用带橡皮头的玻棒磨成糊状,再加入 100 mL 煮沸的氢氧化钠溶液(试剂 1),盖上表面皿迅速加热,并煮沸 2.5 min(总的加热时间不超过 5 min),立即拿下放在冷水浴中冷却至室温。洗入离心管中离心后,清液倾入 250 mL 容量瓶中,离心管中的残余物用水洗一次(如离不清可加数滴饱和 NaCl 溶液),清液也倾入上述容量瓶中,定容。如用比色法测定硅和铝,则从容量瓶中吸取 25 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸 [$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$],定容。此溶液供测硅和铝之用。待测液应尽快测定,不宜放置过久,以免硅酸铝的形成,导致测定结果偏低。

2. 硅的测定——硅钼蓝比色法

(1) 自 100 mL 容量瓶中吸取一定量的待测液(对含硅量甚低的试样,可直接从 250 mL 的容量瓶中吸待测液),置于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 硫酸 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$],再加 10 mL 钼酸铵溶液(试剂 4),混匀,2 min 后加 5 mL 酒石酸(试剂 6),再加 1 mL 还原剂(试剂 5),混匀并定容。放置 30 min 后,用 650nm 波长进行比色。

(2) 硅标准曲线制作:用硅标准溶液,分别稀释而配制成 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 色阶的标准溶液,再按上述操作步骤进行显色、比色,得到硅的标准曲线。

6.2.3.7 结果计算

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{\rho \times V \times t_s \times 2.143}{m}$$

• 70 •

式中: $\omega(\text{SiO}_2)$ ——土壤中非晶质氧化硅的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ ——从硅的标准曲线中查得的硅的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——显色定容体积, mL ;

t_s ——分取倍数;

m ——土样质量, g ;

2.143——由硅换算成氧化硅的系数。

6.3 络合态铁、铝的分析

6.3.1 分析意义

与有机质结合的铁铝络合物,也是非晶质物质,它们广泛存在于各种土壤中。在相同土壤类型中,其含量常与土壤有机质的含量呈正相关。土壤中金属—有机质络合物的形成,是引起金属离子,特别是铁铝离子在土壤中移动的重要原因之一,因而在土壤剖面的发生和土壤肥力中具有极重要的作用。络合态铁铝常被用作鉴别过渡层和灰化层的指标之一。此外,它们在土壤有机矿质复合体的形成过程中起着极为重要的作用,因而对土壤有机质的组成、性质及其在土壤中的转化产生深远的影响。因此,该项分析有助于了解土壤发生过程的实质及土壤的肥力特性。

6.3.2 方法选择的依据

在测定土壤中与有机质结合的络合态铁的方法中,焦磷酸钠提取法是较为成熟的(Alexandrova, 1960),应用得也较广泛。它对络合态铁具有较高的专性(Mckeague 等, 1967; A 等, 1972),而对各种含铁矿物的溶蚀较轻。但在提取络合态铝时,却缺乏选择性,它能同时自氢氧化铝的溶胶和凝胶及磷酸铝中溶出数量较为可观的铝,从而使测定结果偏高,不过,在通常情况下,土壤中这些物质的含量不高,故仍可用焦磷酸钠提取络合态铝。焦磷酸钠的选择性通常受两个因素制约,即溶液的 pH 值和络合态铁铝的性质,因此,一般采用 pH 8.5 的焦磷酸钠溶液作为提取剂,能较好地克服上述缺点。此外,由于不同的 Fe/C 或 Al/C 原子比对选择性有影响,因而,提取剂在不同土壤中的应用效果也不尽相同,但迄今为止,尚未有更好的办法解决此问题。

至于其他的一些提取方法,不外乎用各种络合剂作为提取剂,如 EDTA、乙酰丙酮-苯(体积比为 5:95)、DTPA、NaF、 Na_2CO_3 等,其缺点要么是选择性差,要么是提取能力弱,或者改变了提取物的组成与性质而使其应用受到限制。因此,相对而言,焦磷酸钠提取法因其高效、选择性较强、操作较为简便而得到了广泛的应用。

6.3.3 方法原理

在碱性介质中,焦磷酸钠与土壤相互作用时,腐殖质及其铁铝衍生物与焦磷酸钠发生不可逆交换,腐殖质以可溶性钠盐形态进入溶液,而铁铝则以焦磷酸盐形态进入溶液(Bremner 等, 1946)。

6.3.4 仪器及设备

振荡机;离心机;可控电炉;分光光度计;离心管(100mL)

6.3.5 试剂

1. 焦磷酸钠溶液 [$c(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] (pH 8.5, 内含 $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 称取焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 化学纯) 44.6 g, 溶于 1 L 硫酸钠溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 中, 而后用氢氧化钠溶液 [$\rho(\text{NaOH}) = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$] 和 1:4 H_3PO_4 调 pH 至 8.5 左右。该提取液应新鲜制备。

2. 浓硫酸和硝酸混合液 (1:2)

3. HCl (1:3)

6.3.6 操作步骤

1. 络合态铁、铝的提取分离

称过 0.25 mm 筛 (60 目) 土壤样品 2.00 g~5.00 g, 置于三角瓶中, 按土液比为 1:20, 加入新配制的焦磷酸钠溶液 (试剂 1) 振荡 2 h 或放置过夜。然后用离心机分离 (离心力 2000 g), 将清液转入另一干燥的三角瓶中, 加塞备用。此液供测定铁铝用。

2. 提取液的消化

因提取液中常含有有机质而使溶液带有不同程度的深颜色, 从而妨碍了铁铝的比色测定, 此时用酸消化 (McKeague, 1967) 以去除有机质是十分必要的。具体操作步骤如下: 吸取一定量提取液于烧杯中, 加浓硫酸和硝酸混合酸 (试剂 2) 2 mL~3 mL, 在可控电炉上消化, 待红棕色气体消失后, 可提高温度以去除剩余的硫酸, 至无白烟为止。取下烧杯, 冷却, 用 HCl (1:3) 1 mL~2 mL 溶解杯中残渣, 洗入 50 mL 容量瓶中, 定容, 该溶液供测定络合态铁铝 (比色法)。但应注意控制待测液的酸度, 否则将影响比色测定。

3. 铁铝的比色测定

(1) 邻啡罗啉法测铁 吸取一定量的上述消化液于 50 mL 容量瓶中, 按 6.1.1.6 节所述步骤 (步骤 2) 进行比色测定。如提取液中有机质含量不高, 可直接吸取一定量提取液 (或经稀释后吸取) 用同样方法进行显色, 但需注意的是在焦磷酸钠溶液中, 邻啡罗啉显色缓慢, 通常要放置 24 h 才能显色完全。

(2) 试铁灵铁铝联合比色法测定铁铝 吸取一定量上述消化液于 25 mL 容量瓶中, 按 6.1.2.6 节中试铁灵铁铝联合比色法所述步骤进行比色测定。

6.3.7 结果计算

$$\omega(\text{Fe}) \text{ 或 } \omega(\text{Al}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m}$$

式中: $\omega(\text{Fe})$ 或 $\omega(\text{Al})$ ——土壤中络合态铁或铝的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ ——从标准曲线上查得的铁或铝的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

V ——显色定容体积, mL;

m ——土样质量, g

ts ——分取倍数。

6.3.8 注意事项

1. 焦磷酸钠溶液 [$c(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 应新鲜配制的, 并力求在一、二

• 72 •

天内应用。

2. 用酸消化提取液时,应注意控制待测液的酸度,否则将影响比色测定。

3. 用 H_2SO_4 和 KMnO_4 冷消化也能得到比较满意的结果。操作步骤如下:取待测液 5 mL ~10 mL,加 H_2SO_4 (1:1) 2 滴~3 滴,使成为强酸性,再加高锰酸钾溶液 [$\rho(\text{KMnO}_4)=50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$] 1 滴~3 滴,使溶液保持紫色。如溶液出现棕色,可再加 H_2SO_4 (1:1) 和 KMnO_4 各 1 滴~2 滴。放置暗处 2 h~12 h (时间长短视溶液中有机质多少而定)。而后加盐酸羟胺 [$\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$] 1 滴~3 滴,使剩余的 KMnO_4 还原,溶液成为无色。若溶液仍显黄色,表示消化不完全,应再滴加 KMnO_4 至溶液保持紫色为止,继续静置暗处若干时,在这个方法中,由于氧化时焦磷酸钠可水解成正磷酸盐,易于出现磷酸铁的沉淀,导致显色不完全。因此当用 KMnO_4 冷消化法去除有机质时,测铁时最好在 100℃ 的水浴上进行显色,这样可使结果的重现性良好。

4. 其它注意事项参见铁铝的比色测定方法。

参 考 文 献

- 于天仁,王振权主编,1988,《土壤分析化学》,337 页~363 页,科学出版社。
- 中国科学院南京土壤研究所,1978,《土壤理化分析》,253 页~254 页,371 页~372 页,上海科学技术出版社。
- 朱韵芬,王振权,1985. 土壤络合铁测定中某些问题的探讨. 土壤. 18(5):269 页~272 页。
- 许祖贻,陈家坊,1980. 土壤中无定形氧化铁的测定. 土壤通报. 第 6 期,32 页~34 页。
- 栾兆坤,1987. 水中铝的形态及其形态研究方法. 环境化学. 6(1):46 页~55 页。
- 熊毅等编著,1983,《土壤胶体第一册,土壤胶体的物质基础》,132 页~2275 页,科学出版社。
- 熊毅等编著,1985,《土壤胶体第二册,土壤胶体研究法》,241 页~2303 页,科学出版社。
- Alexandrova, L. N., 1960. On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil. 7th Intern. Cong. Soil Sci. 1, 74~81
- Arshad, M. A., R. J. Arnaud and P. M. Huang, 1972. Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium-dithionite-citrate-bicarbonate and potassium pyrophosphate. Canad. J. Soil Sci., 52:19~26.
- Bascomb, C. L., 1968. Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. J. Soil Sci., 19:251~268.
- Bremner, L. M. et al., 1946. Metallo-organic complexes in soil. Nature, 158:790~791.
- Coffin, D. E., 1963. A method for the determination of free iron in soils and clays. Canad. J. Soil Sci. 43, 7~17
- Drosdoff, M., 1935. the separation and identification of the mineral constituents of colloidal clay. Soil Sci. 39, 463~478
- Hashimoto, I. and M. L. Jackson, 1960. Rapid dissolution of allophane and kaolinite halloysite after dehydration. Clays and Clay Minerals, 7:102~113.
- Jackson, M. L., 1965. Free oxides, hydroxides, and amorphous alumino-silicates, in "Method of soil analysis" C. A. Black (ed.), Vol. 1, pp578-603. Am. Soc. Agron., Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, U. S. A.
- McKeague, J. A., 1967. An evaluation of 0. 1M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. Canad. J. Soil Sci., 47:95~99.
- Mehra, O. P. and M. L. Jackson, 1960. Iron oxide removed from soils and clays by a Dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Minerals, 7:317~329.