

## 土壤有效硅的测定

### A 0.025mol · L<sup>-1</sup> 柠檬酸浸提—硅钼蓝比色法

#### 1 方法提要

土壤中有有效硅以 0.025 mol · L<sup>-1</sup> 柠檬酸浸提，浸提出的硅酸在一定的酸度条件下可与钼试剂反应生成硅钼酸，用草酸等掩蔽剂去除磷的干扰后，硅钼酸可被抗坏血酸等还原剂还原成硅钼蓝，在一定浓度范围内，蓝色深浅与硅含量成正比，可进行比色测定。

#### 2 适用范围

本方法适用于酸性、中性和微碱性土壤中有有效硅的测定。

#### 3 主要仪器设备

3.1 分光光度计；

3.2 恒温往复或旋转式振荡机，满足 180r/min 的振荡频率或达到相同效果。

#### 4 试剂

4.1 无水碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)；

4.2 柠檬酸溶液 [ $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 5.25 g 柠檬酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) 溶于水中，稀释至 1L；

4.3 硫酸溶液 [ $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：吸取 16.6mL 浓硫酸，缓缓加入到 800mL 水中，冷却后稀释至 1L；

4.4 硫酸溶液 [ $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：量取 166mL 浓硫酸，缓缓加入到 800mL 水中，冷却后稀释至 1L；

4.5 钼酸铵溶液 [ $\rho((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 50.00g 钼酸铵溶于水中，稀释至 1L；

4.6 草酸溶液 [ $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 50.00g 草酸溶于水中，稀释至 1L；

4.7 抗坏血酸溶液 [ $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 1.50g 抗坏血酸（左旋，C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>），用 [ $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] 硫酸溶液溶解并稀释至 100mL。此液需随用随配；

4.8 硅标准储备溶液 [ $\rho(\text{Si}) = 500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ]：称取经 920℃ 灼烧过的二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>, 优级纯) 0.5347g，放入铂坩锅中，另取 4g 无水碳酸钠于一干净容器中，将 3/4 的碳酸钠加

入铂坩锅内，以细圆头玻棒（以防玻棒划伤坩锅）小心搅拌均匀，再用剩余的碳酸钠擦洗玻棒并无损移入坩锅中覆盖在混合物表面。在 920℃ 高温电炉中熔融 30min，取出稍冷，熔块用热水溶解，洗入 500mL 容量瓶中，定容后立即倒入塑料瓶中存放；

4.9 硅（Si）标准溶液[ $\rho(\text{Si})=25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ]：准确吸取硅标准储备溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中，定容后摇匀，于塑料瓶中保存。

## 5 分析步骤

称取过 2mm 孔径筛的风干试样 5.00g 于 200mL 塑料瓶中，加入 50.0mL  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  柠檬酸溶液，塞好瓶盖摇匀，在 25℃~30℃ 的条件下，以 180r/min 的频率连续振荡 2 小时，取出后迅速干过滤于 100mL 塑料器皿中，弃去最初几毫升滤液后，保留滤液待测定用。

吸取上述滤液 1.00mL~5.00 mL（使含硅在  $10 \mu\text{g} \sim 125 \mu\text{g}$  范围内）于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至 20 mL 左右，加入 5 mL [ $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)=0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] 硫酸溶液，在 30℃~35℃ 下放置 15min，加 5 mL  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  钼酸铵溶液，摇匀后放置 5min，再加入 5 mL  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  草酸溶液和 5 mL  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  抗坏血酸溶液，用水定容，摇匀后放置 20min，1.5h 内在分光光度计上 700nm 波长处用 1cm 光径比色皿比色测定。同时做空白试验。以扣除空白后的吸光值查校准曲线或求回归方程得到测定液中硅的质量浓度（ $\rho$ ）。

校准曲线绘制：在试液测定的同时，分别吸取硅标准溶液 0.0、0.5、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 于 50mL 容量瓶中，用水稀释至 20 mL 左右，同样品测试显色、定容。此标准溶液硅的浓度分别为 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。摇匀后放置 20min，1.5h 内在分光光度计上，用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点进行比色，计算回归方程或绘制工作曲线。

## 6 结果计算

$$\text{有效硅 (Si)}, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{m \times 10^3} \times 1000$$

式中：

$\rho$ ——查校准曲线或求回归方程而得测定液中硅的质量浓度， $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ；

V——测定时定容体积，50mL；

D——分取倍数，加入浸提剂体积/浸提液吸取体积，50/（1~5）；

$10^3$  和 1000——分别将  $\mu\text{g}$  换算成 mg 和将 g 换算为 kg；

m——风干试样质量，g。

平行结果用算术平均值表示，保留二位小数。

## 7 精密度

平行测定结果允许相对相差 $\leq 10\%$ 。

不同实验室测定结果允许相对相差 $\leq 15\%$ 。

## 8 注释

8.1 酸度对硅钼黄和硅钼蓝的生成和稳定时间有很大影响，因此要严格控制酸度。

8.2 不同浸提剂浸出土壤有效硅的差别较大。对于我国南方水稻土来说，用 pH4.0 乙酸缓冲液浸提，浸出量多为  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  二氧化硅，用  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  柠檬酸浸提一般可浸提出  $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

8.3 生成的硅钼黄的稳定时间受温度影响很大，因此从加入钼酸铵溶液到加入草酸溶液之间的时间间距应视温度而定。为了保证结果重现性好，统一规定：在加入  $[c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$  硫酸溶液后于  $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$  保温 15min，加入钼酸铵溶液后，摇匀放置 5min。

## B. 乙酸缓冲液浸提—硅钼蓝比色法

### 1 方法提要

经 pH4.0 乙酸—乙酸钠缓冲液浸提出的硅酸，在一定的酸度条件下可与钼试剂反应生成硅钼酸，用草酸等掩蔽剂去除磷的干扰后，硅钼酸可被抗坏血酸等还原剂还原成硅钼蓝，在一定浓度范围内，蓝色深浅与硅含量成正比，可进行比色测定。

### 2 适用范围

本方法适用于水稻土有效硅的测定，其它中性、酸性及微碱性土壤也可参照使用。

### 3 主要仪器设备

3.1 分光光度计；

3.2 恒温培养箱（控温在  $60^\circ\text{C}$  以内）；

3.3 塑料瓶：200mL。

### 4 试剂

- 4.1 pH4.0 乙酸-乙酸钠缓冲液：量取 49.2mL 冰乙酸，加 14.0g 乙酸钠，加水溶解，稀释至 1L。用  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸及  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠调至 pH4.0；
- 4.2 硫酸溶液 [ $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：吸取 16.6mL 浓硫酸，缓缓加入到 800mL 水中，冷却后稀释至 1L；
- 4.3 硫酸溶液 [ $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：量取 166mL 浓硫酸，缓缓加入到 800mL 水中，冷却后稀释至 1L；
- 4.4 钼酸铵溶液 [ $\rho((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})=50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 50.00g 钼酸铵溶于水中，稀释至 1L；
- 4.5 草酸溶液 [ $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 50.00g 草酸溶于水中，稀释至 1L；
- 4.6 抗坏血酸溶液 [ $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)=15\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]：称取 1.50g 抗坏血酸（左旋， $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ），用 [ $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] 硫酸溶液溶解并稀释至 100mL。此液需随用随配；
- 4.7 硅标准储备溶液 [ $\rho(\text{Si})=500\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ]：准确称取经 920℃ 灼烧过的二氧化硅（ $\text{SiO}_2$ ，优级纯）0.5347g，放入铂坩锅中，另取 4g 无水碳酸钠于一干净容器中，将 3/4 的碳酸钠加入铂坩锅内，以细圆头玻棒（以防玻棒划伤坩锅）小心搅拌均匀，再用剩余的碳酸钠擦洗玻棒并无损移入坩锅中覆盖在混合物表面。在 920℃ 高温电炉中熔融 30min，取出稍冷，熔块用热水溶解，洗入 500mL 容量瓶中，定容后立即倒入塑料瓶中存放；
- 4.8 硅（Si）标准溶液 [ $\rho(\text{Si})=25\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ]：准确吸取硅标准储备溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中，定容后摇匀，于塑料瓶中保存。

## 5 分析步骤

称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 10.00g 于 200mL 塑料瓶中，加入 100mL 乙酸-乙酸钠缓冲液，塞好瓶塞，摇匀，置于预先调节至 40℃ 的恒温箱中保温平衡 5h，每隔 1h 摇动一次。取出，干过滤于三角瓶中，弃去最初滤液。

取滤液 5.00mL（含二氧化硅  $25\mu\text{g} \sim 250\mu\text{g}$ ）于 50mL 容量瓶中，用水稀释至 20mL 左右，加入 5 mL [ $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] 硫酸溶液，在 30℃~35℃ 下放置 15min，加 5mL  $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  钼酸铵溶液，摇匀后放置 5min，再加入 5 mL  $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  草酸溶液和 5mL  $15\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  抗坏血酸溶液，加水定容，摇匀后放置 20min，1.5h 内在分光光度计上 700nm 波长处用 1cm 光径比色皿比色测定。同时做空白试验。以扣除空白后的吸光值查校准曲线或求回归方程得到测定液中硅的质量浓度（ $\rho$ ）。

校准曲线绘制：在试液测定的同时，分别吸取硅标准溶液 0.0、0.5、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 于 50mL 容量瓶中，用水稀释至 20mL 左右，同样品测试显色、定容。此标准溶液硅的浓度分别为 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。摇匀后放置 20min，1.5h 内在分光光度计上，用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点进行比色，计算回归方程或绘制校准曲线。

## 6 结果计算

$$\text{有效硅 (Si)}, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{m \times 10^3} \times 1000$$

式中：

$\rho$ ——查校准曲线或求回归方程而得测定液中硅的质量浓度， $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ；

$V$ ——测定时定容体积，50mL；

$D$ ——分取倍数，加入浸提剂体积/浸提液吸取体积，100/5；

$10^3$  和 1000——分别将  $\mu\text{g}$  换算成  $\text{mg}$  和将  $\text{g}$  换算为  $\text{kg}$ ；

$m$ ——风干试样质量， $\text{g}$ 。

## 7 精密度

平行测定结果允许相对相差  $\leq 10\%$ 。

## 8 注释

8.1 酸度对硅钼黄和硅钼蓝的生成和稳定时间有很大影响，因此要严格控制酸度。

8.2 浸提温度和时间对浸出的硅酸量有很大影响，要求浸提温度稳定在  $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ，浸提时间为 5h。

8.3 生成的硅钼黄的稳定时间受温度影响很大，因此从加入钼酸铵溶液到加入草酸溶液之间的时间间距应视温度而定。为了保证结果重现性好，统一规定：在加入  $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$  硫酸溶液后于  $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$  保温 15min，加入钼酸铵溶液后，摇匀放置 5min。