

土壤有效硫的测定

磷酸盐—乙酸或氯化钙浸提——硫酸钡比浊法

1 方法提要

酸性土壤用磷酸盐—乙酸溶液浸提，石灰性土壤用氯化钙溶液浸提，浸出液中的少量有机质用过氧化氢消除，浸出的 SO_4^{2-} 用硫酸钡比浊法测定。

2 适用范围

本方法用于各类土壤中有效硫含量的测定。

3 主要仪器和设备

- 3.1 往复式或旋转式振荡机，满足 $180\text{r/min} \pm 20\text{r/min}$ 的振荡频率或达到相同效果；
- 3.2 电热板或砂浴；
- 3.3 分光光度计；
- 3.4 电磁搅拌器；
- 3.5 塑料瓶，250mL。

4 试剂

- 4.1 氯化钡晶粒：将氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 研细，通过 0.5mm 孔径筛；
- 4.2 过氧化氢 ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$)；
- 4.3 乙酸溶液 [$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]：量取 118mL 冰醋酸用水定容至 1L；
- 4.4 磷酸盐—乙酸浸提剂：称取 2.04g 磷酸二氢钙 [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 溶于 1L $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸溶液中；
- 4.4 氯化钙浸提剂（用于石灰性土壤）：称取氯化钙 (CaCl_2) 1.50g 溶于水，稀释至 1L。
- 4.6 盐酸溶液 (1: 4)；
- 4.7 阿拉伯胶溶液 ($2.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)：称取 0.25g 阿拉伯胶溶于 100mL 水中，必要时过滤；
- 4.8 硫标准贮备液 [$\rho(\text{S}) = 100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]：称取 0.5436g 硫酸钾 (K_2SO_4 ，优级纯) 溶于水，用水稀释至 1L；
- 4.9 硫标准溶液 [$\rho(\text{S}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]：吸取 10.00mL 硫标准贮备溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

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，加磷酸盐—乙酸浸提剂（中性和酸性土壤用）或氯化钙浸提剂（石灰性土壤用）50.00mL，盖紧瓶盖，摇匀，在 $20^\circ\text{C} \sim$

25℃下，于振荡器上振荡 1h（振荡频率 180r/min±20r/min），干过滤。

吸取 25.00mL 滤液于 100mL 三角瓶中，在电热板或砂浴上加热，加 3~5 滴过氧化氢氧化有机物。待有机物分解完全后，继续煮沸，除尽过剩的过氧化氢。加入 1mL（1：4）盐酸溶液，得到清亮的溶液。将溶液无损移入 25mL 具塞比色管中，加 2mL 阿拉伯胶水溶液，用水稀释至刻度，摇匀后转入 150mL 烧杯中，加 1.0g 氯化钡晶粒，用电磁搅拌器搅拌 1min。在 5min~30min 内在分光光度计上波长 440nm 处、用 3cm 光径比色皿比浊，读取吸光度。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硫的质量浓度（ ρ ）。

绘制校准曲线：分别吸取 0、1.00、3.00、5.00、8.00、10.00、12.00mL 含硫（ $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）标准溶液于 25mL 比色管中，加 1mL（1：4）盐酸溶液和 2mL 阿拉伯胶水溶液，用水稀释至刻度，摇匀，即为含硫（S）0.00、0.40、1.20、2.00、3.20、4.00、4.80 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准系列溶液。将溶液转入 150mL 烧杯中，同样品测定操作步骤，用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点，与试样溶液同条件比浊测定，读取吸光度。建立回归方程或绘制校准曲线。

6 结果计算：

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

式中：

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

V——测定溶液体积，25mL；

D——分取倍数，50/25=2；

10^3 和 1000——分别将 μg 换算成 mg 和将 g 换算为 kg；

m——风干试样质量，g。

平行测定结果以算术平均值表示，保留两位小数。

7 精密度

平行试验结果允许相对相差≤10%。

8 注释

1) 石灰性土壤用氯化钙溶液浸提时，其土液比、振荡时间、浸提温度及其他操作与磷酸盐—乙酸提取一样。

2) 校准曲线在浓度低的一端不成直线。为了提高测定的可靠性，可在样品溶液和标准系列中都添加等量的 SO_4^{2-} -S，使浓度提高 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 硫（S）（加入 2.5 mL $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 硫（S）标准溶液）。