

土壤全量铜、锌、铁、锰、钙、镁测定方法

(盐酸硝酸高氯酸消解法 原子吸收分光光度计)

一、方法原理

土壤样品必要时经 HNO_3 (或 H_2O_2) 预处理, 除去碳酸盐或有机质, 继用 H_2SO_4 -HF 分解样品, 破坏硅酸盐, 再用 HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4 溶解残留物, 经定容稀释得到定量待测滤液。待测液中铜、锌、铁、锰、钙、镁、镉、铬、铅用原子吸收分光光度法测定。

二、主要仪器

50mL 聚四氟乙烯坩埚、电砂浴、原子吸收分光光度计、10 mL 塑料注射器、塑料烧杯。

三、试剂

1. 过氧化氢[ω (H_2O_2) $\approx 30\%$, 分析纯]。
2. 氢氟酸[ω (HF) $\approx 48\%$, 分析纯]。
3. 浓 HNO_3 (优级纯) 。
4. 浓 H_2SO_4 (优级纯) 。

四、操作步骤

称取 0.5~1.0000 g 通过 0.15 mm 筛的土样 (风干或经 105℃ 烘干) 置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中。如果样品是石灰性土壤, 加水 25 mL 和浓 HNO_3 溶液 2 mL, 置于水浴上蒸干, 以除去碳酸盐; 泥炭或腐殖土, 加 H_2O_2 10 mL 在 90℃ 水浴上蒸发至近干, 反复用 H_2O_2 处理, 直至不发生大量泡沫为止, 以除去有机质^(注2)。加浓 H_2SO_4 3 滴和 HF 10 mL (用塑料注射器加入) 放在砂浴上, 逐渐升高温度至 200℃, 蒸发溶液至干。用 H_2SO_4 -HF 重复再处理 1 次。加浓 HNO_3 15 mL、浓 H_2SO_4 2

mL 和 HClO_4 5 mL, 继续加热至白烟产生为止。冷却, 用水 25 mL 洗涤容器内壁, 用聚丙烯棒搅拌, 使 Cu、Zn 等都溶于溶液中, 将溶液移入 50 mL 容量瓶中, 用去离子水定容。在样品消化的同时, 作空白试验。

待测溶液、空白消化溶液和标准系列溶液用原子吸收光谱法测定铜、锌、铁、锰、钙、镁、镉、铬、铅。

五、钙、镁的测定

1. $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 钙标准溶液: 称取碳酸钙 (CaCO_3 , 分析纯, 经 110°C 烘干 4 h) 2.4972 g 溶于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中, 煮沸赶走二氧化碳, 用水洗入 1 L 容量瓶中, 定容。将此溶液用水稀释 10 倍, 即为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 钙标准溶液。

2. $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 镁标准溶液: 称取金属镁 (光谱纯) 0.1000 g 溶于少量 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, 用水洗入 1 L 容量瓶中, 定容。再稀释成 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Mg。

3. $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化锶或氯化镧溶液: 称 15.20 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 水中, 此为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 锶 (Sr) 溶液。或称 $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 13.40 g 溶于 100 mL 水中, 此为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 镧溶液。

4. $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl: 即把浓 HCl 稀释 10 倍。

5. 标准曲线制作: 分别吸取 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 钙标准溶液和 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 镁标准溶液 0、1、2、3、4、5 mL, 分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中, 然后分别加入与吸取待测滤液相同体积的空白溶液 (即 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 约 20 mL 的稀释液)^(注 2), 再各加入 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化锶或氯化镧溶液 1 mL, 用水定容, 即得 0、2、4、6、8、10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Ca 和 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Mg 混合标准系列溶液。与样品在同一条件下用原子吸收分光光度计测定吸光度, 绘制钙和镁的标准曲线。

6、结果计算

$$\text{Ca 或 Mg (g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \rho \times V \times ts \times 10^{-3} / m$$

式中: ρ ——标准曲线查得的 Ca 或 Mg 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$);

V ——测定时定容体积 (mL);

ts ——分取倍数, 待测液定容体积 (mL) / 吸取待测滤液体积 (mL);

m ——干样品质量 (g) ;

10^{-3} ——将 mg 换算成 g。

六、铁、锰的测定

1. $500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Fe}$ 标准溶液: 溶解 0.5000 g 纯铁粉 (优级纯) 于 1:1 HCl 50 mL 中, 用去离子水定容至 1 L。

2. $500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Mn}$ 标准溶液: 称取无水 MnSO_4 (优级纯) 1.3745 g 溶于水中, 加浓 H_2SO_4 1 mL, 用水定容至 1 L。

3、标准曲线的制作: 取 7 只 50 mL 容量瓶, 按下表加入混合标准溶液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL, 再加入与待测溶液相同量的硝酸或盐酸 (1:1 硝酸或盐酸 5 mL), 用水定容。在样品测定的同时, 在完全相同的条件下, 测定其吸收值, 制作标准曲线。

50 mL 容量瓶编号	0	1	2	3	4	5	6
混合标准液 (mL)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Fe、Mn ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

4.结果计算

$$\text{Fe (或 Mn) 含量 (mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \rho \times V/m$$

式中: ρ ——从标准曲线查得 Fe (或 Mn) 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) ;

V ——灰化溶解后定容体积 (mL) ;

m ——干样品质量 (g) 。

七、铜、锌的测定

1、 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Cu}$ 标准溶液: 溶解纯铜 0.1000 g 于 1:1 HNO_3 50 mL 溶液中, 用去离子水稀释定容至 1L。

2、 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Zn}$ 标准溶液: 溶解纯金属锌 0.1000 g 于 1:1 HCl 50 mL 溶

液中，用去离子水稀释定容至 1 L。

3、标准 Cu、Zn 系列溶液：将 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Cu}$ 和 Zn 标准溶液用去离子水稀释 10 倍，即为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Cu}$ 、Zn 混合标准溶液，分别吸取 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Cu}$ 、Zn 混合标准溶液 0、1、2、3、4、5 mL 置于 50 mL 容量瓶中，加 1:1 HNO_3 5 mL，用去离子水定容，即得 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Cu、Zn 标准系列。

标准曲线的制作：用与样品测定同样的操作参数，将 Cu、Zn 标准系列溶液在原子吸收光谱仪上测定其吸收值 (A)，制作浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) —吸收值 (A) 标准曲线或求得直线回归方程。

4、结果计算

$$\text{土壤全 Cu (或 Zn) 含量 (mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = (\rho - \rho_0) \times V / m$$

式中： ρ ——标准曲线查得待测液中 Cu 或 Zn 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)；

ρ_0 ——标准曲线查得空白消化液 Cu 或 Zn 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)；

V ——消化后定容体积 (mL)；

m ——烘干土样质量 (g)。