

F-HZ-DZ-TR-0118

土壤—全铜的测定—铜试剂萃取光度法

1 范围

本方法适用于土壤中全铜量的测定。

测定范围：质量分数为 50mg/kg~250mg/kg 铜。

2 原理

用氢氟酸-硫酸分解试样，残渣溶于酸中，溶液中的铜与铜试剂(DDTC)在 pH4~11 条件下形成棕黄色螯合物，用有机溶剂萃取后光度法测定。

试样的分解视有机质含量高低和有无碳酸钙而选择适用的消煮方法，对于有机质含量低的非石灰性矿质土壤，用氢氟酸-硫酸直接消煮；对于有机质含量高的土壤则在 550℃ 灰化破坏有机质后再用氢氟酸-硫酸消煮；石灰性土壤则应先用酸破坏碳酸盐，而后用氢氟酸-硫酸消煮。

3 试剂

3.1 四氯化碳(CCl₄)。

3.2 氢氟酸(ρ 1.15g/mL)，优级纯。

3.3 硫酸(ρ 1.84g/mL)，优级纯。

3.4 硝酸(ρ 1.42g/mL)，优级纯。

3.5 过氧化氢[ρ (H₂O₂)=30%]。

3.6 柠檬酸钠溶液：[ρ (Na₃C₆H₅O₇)=200g/L]，称取 200g 柠檬酸钠溶于水中，稀释至 1L。用双硫脲-四氯化碳溶液萃取除去金属杂质。

3.7 EDTA 溶液：[ρ (C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂ · 2H₂O)=50g/L]，称取 50g EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)溶于水中，稀释至 1L。

3.8 DDTC-氯化钠混合剂(1+9)：将 1 份 DDTC 钠盐(二乙基二硫代氨基甲酸钠)与 9 份氯化钠在玛瑙研钵中磨细混匀，贮于玻璃塞瓶中。

3.9 氢氧化铵，1+1。

3.10 铜标准溶液

3.10.1 铜标准贮备溶液：100.0 μ g/mL，称取 0.1000g 高纯金属铜片[预先用硝酸(1+9)洗净表面，然后分别用水和无水乙醇洗涤，风干后备用]，溶于 20mL 硝酸(1+1)中，用 0.16mol/L 硝酸移入 1000mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100.0 μ g 铜。

3.10.2 铜标准溶液：1.00 μ g/mL，吸取铜标准溶液，逐级稀释成 1mL 含 1.00 μ g 铜标准溶液。

3.11 酚酞指示剂溶液：称取 0.1g 酚酞溶于乙醇中，稀释至 100mL。

4 仪器

分光光度计。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度应小于 0.147mm。称样测定时，另称一份试样测定吸附水。最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 空白试验：随同试样的分析步骤进行空白试验。

6.2 试样的测定

6.2.1 待测液的制备：称取 1.0g 风干土样，精确至 0.0001g。置于铂坩埚中，先加入 10mL 过氧化氢，在 90℃ 蒸至干，破坏有机物。反复操作，直至加入过氧化氢后不发生气泡为止。加 3 滴浓硫酸和 10mL 氢氟酸，小心加热到 200℃ 左右，蒸发至干。反复上述操作，直到土样完全溶解。然后再继续加热至冒三氧化硫白烟。冷却，加 25mL 水，移入 50mL 容量瓶中，

稀释至刻度，摇匀。放置澄清或干过滤。

有机质土可先在石英坩埚或瓷坩埚中于 550℃ 破坏有机质后，再移入铂坩埚用氢氟酸-硫酸消煮。

石灰性土壤可先加 25mL 去离子水和 2mL 浓硝酸破坏碳酸盐，低温蒸发至干，再加过氧化氢和氢氟酸-硫酸消煮。

6.2.2 测定：吸取 10mL 清液于 125mL 分液漏斗中，加入 10mL 柠檬酸钠溶液和 10mL EDTA 溶液，用氢氧化铵(1+1)调节酸度为 pH8.5(用酚酞指示剂，使溶液刚刚变红为止)。加 0.3g DDTC-氯化钠混合剂，放置约 10min，使反应完全，准确加入 10mL 四氯化碳，摇动 5min。放置分层后，放出四氯化碳层，必要时干过滤或者离心分离后测量吸光度。为了进一步萃取铜，可在第一次萃取后，再准确加入 10mL 四氯化碳再萃取一次，两次萃取液合并后于波长 435nm 处测量吸光度。

注：萃取应在漫射光下进行，避免强光直接照射。

6.3 工作曲线的绘制：吸取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 铜标准溶液(1.00μg/mL)于 125mL 分液漏斗中，以下按第 6.2.2 条操作步骤进行萃取，测量吸光度。并绘制工作曲线。

7 结果计算

按下式计算全铜的含量，以质量分数表示：

$$w_{\text{Cu}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times t_s}{m \times k}$$

式中：

w_{Cu} ——铜的质量分数，mg/kg；

ρ ——测定液中铜的质量浓度，μg/mL；

ρ_0 ——试样空白溶液中铜的质量浓度，μg/mL；

V ——测定液体积，mL；

t_s ——分取倍数；

m ——试样质量，g；

k ——水分系数。

8 参考文献

[1] 孙鸿烈，刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京：中国标准出版社，1996，66.