

F-HZ-DZ-TR-0114

土壤—全锌的测定—双硫脲光度法

1 范围

本方法适用于土壤中全锌量的测定。

测定范围：质量分数为 100mg/kg~600mg/kg 锌。

2 原理

试样用氢氟酸-硫酸消煮，在柠檬酸盐存在且控制溶液 pH 在 8.2~8.5 的条件下，用双硫脲-四氯化碳(Dz/CCl₄)溶液萃取锌。锌与双硫脲反应生成红色螯合物双硫脲酮型盐，溶于四氯化碳中，使溶液呈现紫红色，在波长 535nm 处测量吸光度。

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 盐酸(ρ 1.19g/mL)；1mol/L；0.02mol/L。

3.5 氢氧化铵(ρ 0.88g/mL)。

3.6 0.1g/L 双硫脲-四氯化碳(C₁₃H₁₂N₄S/CCl₄)溶液：双硫脲常含有金属杂质，配制溶液时应先纯化。将 0.2g 双硫脲溶于 1L 四氯化碳中，放置 15min，不断搅拌使之溶解，移入大分液漏斗中，加 350mL 水(内含 3mL~4mL 氢氧化铵)，摇动分液漏斗萃取，于是双硫脲成可溶的铵盐进入水相，而金属杂质双硫脲盐则留在四氯化碳中，呈紫红色。放置分层后，弃去四氯化碳溶液，加 50mL 四氯化碳反复萃取，直至四氯化碳溶液为绿色为止。再加 500mL 四氯化碳和 50mL 盐酸(1mol/L)，摇动分液漏斗使双硫脲重新进入四氯化碳中，用水反复洗涤三次，弃去水相。用四氯化碳稀释成 2L。贮存在硬质玻璃瓶中，放在暗处或冰箱里。

3.7 柠檬酸铵溶液：将 225g 柠檬酸铵[(NH₄)₃C₆H₅O₇]溶于 1L 水中，移入分液漏斗中，用氨水调节酸度(pH 为 8.5)，加 100mL 双硫脲-四氯化碳溶液萃取金属杂质，并用 100mL 四氯化碳洗涤 2 次。

3.8 二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)溶液：将 2.5g DDTC 钠盐溶于 1L 水中，移入分液漏斗中，加 50mL 四氯化碳萃取，DDTC 溶液贮存在冰箱中。

3.9 锌标准溶液

3.9.1 锌标准贮备溶液：100.0 μ g/mL，称取 0.1000g 高纯锌[预先用盐酸(1+9)洗净表面，然后用水，再用无水乙醇洗，风干后备用]置于 250mL 烧杯中，加入 50mL 水，加 1mL 浓硫酸，盖上表面皿。加热溶解后，冷却，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100.0 μ g 锌。

3.9.2 锌标准溶液：1.00 μ g/mL，吸取锌标准贮备溶液(100 μ g/mL)稀释 100 倍，配制成 1mL 含 1.00 μ g 锌标准溶液。

3.10 酚酞指示剂：0.1g 酚酞溶于 100mL 乙醇[φ (C₂H₅OH)=95%]中。

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。在称样测定时，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 0.50g 风干土样，精确至 0.0001g。置于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中，加 2 滴~3 滴去离子水湿润样品，加 8mL 氢氟酸和 2mL 浓硫酸，先低温(约 100℃)消煮约 1h，接着加温(约 250℃，用调压变压器调节)至消煮液成糊状，并蒸发至冒三氧化硫白烟。加水加热溶解。将坩埚内容物移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。干过滤或放置澄清。

6.2.2 萃取及测量吸光度：吸取一定量清液，使含锌量在 5μg~300μg，移入 125mL 分液漏斗中，漏斗中盛有 5mL 柠檬酸铵溶液，加 2 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化铵，待漏斗中的溶液出现淡红色(pH 为 8.3~8.5)时加 10mL 双硫脲-四氯化碳溶液，摇动 3min 萃取锌。放置分层后将四氯化碳层移入第二个分液漏斗中，漏斗内盛有 50mL 盐酸(0.02mol/L)。在第一个分液漏斗中再加 10mL 双硫脲-四氯化碳溶液萃取锌，分层后将四氯化碳层并入第二个分液漏斗中。假如第二次四氯化碳层为蓝色时，表示双硫脲-四氯化碳剂量过少，应再加 10mL 双硫脲-四氯化碳溶液萃取锌。最后加 5mL 四氯化碳稍加摇动，洗涤水相，将四氯化碳与双硫脲-四氯化碳萃取液合并，弃去水相。将盛有双硫脲-四氯化碳溶液和 50mL 盐酸(0.02mol/L)的第二个分液漏斗摇动 2min 反萃取锌，弃去双硫脲-四氯化碳层，并用少量四氯化碳洗涤盐酸层二次。将 5mL 柠檬酸铵溶液加入第二个分液漏斗中的盐酸溶液中，加 3 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化铵至溶液刚出现红色，再加 10mL DDTc 液，并准确加入 10mL 双硫脲-四氯化碳溶液，摇动 4min，放置分层后，弃去水相。加 50mL 氢氧化铵溶液(0.01mol/L)，摇动 2min，洗涤除去过剩的双硫脲试剂。

注：必须严格控制萃取时溶液的酸度，过高或过低的酸度将导致锌提取不完全。在调节溶液 pH 时最好用 pH 计，不要用酚酞指示剂。

将含锌的四氯化碳溶液移入 25mL 容量瓶中，用四氯化碳稀释至刻度，摇匀。在波长 535nm 处，用 1cm 吸收皿测量吸光度。从工作曲线上查出相应的锌量。

6.3 工作曲线的绘制：吸取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00mL 锌标准溶液(1μg/mL)分别放入 125mL 分液漏斗中，以下按第 6.2.2 条操作步骤进行。并绘制标准曲线。

7 结果计算

按下式计算全锌的含量，以质量分数表示：

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

式中：

w_{Zn} ——锌的质量分数，mg/kg；

ρ ——测定液中锌的质量浓度，μg/mL；

ρ_0 ——试样空白溶液中锌的质量浓度，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，1996，64.