

比浊法测定土壤中的有效硫^①

屈明华^① 朱磊^a 倪张林

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所 浙江省富阳市大桥路 73 号 311400)

^a(国家林业局华东林业调查规划设计院 浙江省金华市人民西路 383 号 321001)

摘要 主要探索了采用比浊法测定土壤有效硫最佳的比浊时间;采用最小二乘法拟合校准曲线时,由于低浓度灵敏度低,不成直线,校准曲线达不到技术要求,测试结果准确度低,本文通过实验摸索和定量分析研究,采用多项式回归方程绘制校准曲线相关性要明显优于直线回归方程绘制的校准曲线,回收率达到 96.4%,多项式方程定量测定结果的准确度明显高于直线方程拟和计算的结果测试结果更加可靠。

关键词 土壤;有效硫;比浊法;直线回归方程;多项式回归方程

中图分类号:O657.39

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2011)04-1845-04

1 引言

森林土壤、农业土壤有效硫的测定均采用硫酸钡比浊法^[1,2],两种方法在加入氯化钡晶粒后比浊时间不同,分别是 5—30min 和 5—10min,通过实验发现,比浊时间的选取直接影响线性相关性和测定的准确度。另,低浓度一端不成直线,而采用在样品溶液和标准系列中添加等量的硫,使浓度提高的做法,也不能改善线性的相关性^[1]。采用多项式拟合校准曲线相关性明显优于最小二乘法拟合校准曲线的相关性;用多项式方程定量测定结果的准确度明显高于直线方程拟和计算的结果;使用二次拟合进行加标试验,加标回收率在 90% 以上。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

BaCl₂·2H₂O(分析纯)晶粒研细,筛取 0.25—0.5mm 部分。过氧化氢(分析纯,30%),1:4 盐酸(分析纯),2.5g/L 阿拉伯胶水溶液;浸提剂:2.04g Ca(H₂PO₄)₂·H₂O(分析纯)溶于 1L 2mol/L HOAC(分析纯)中。实验用水为 Millipore-Q 装置处理的纯水。

称取硫酸钾(优级纯)0.5436g 溶于水,用水定容至 1L,即为含硫(s)100mg/L 的标准贮备液。10μg/mL 硫标准使用液:吸取 10.00mL 硫标准贮备溶液于 100mL 容量瓶中,用水定容。

HY-6(双层)调速多用振荡器(常州国华电器公司);IKA C-MAG HP 10 电热板(德国 IKA 公司);723N 分光光度计(上海精科仪器技术有限公司);IKA RHbasic 1 电磁搅拌器(德国 IKA 公司)。

2.2 实验方法

称取通过 2mm 筛的风干土样 10.00g,加 50mL 浸提剂,25℃ 下振荡 1h,过滤后吸取滤液 5mL

① 联系人,电话:(0571)63122616(办);传真:(0571)63122616;手机:(0)13868167453;E-mail:quminghua2002@yahoo.com.cn

作者简介:屈明华(1978—),女,内蒙古扎兰屯市人,实验师,硕士,主要从事光谱分析工作。

收稿日期:2011-03-07;接受日期:2011-04-12

于 100mL 三角瓶中, 电热板加热, 滴加 H_2O_2 3—5 滴, 待有机物分解完全后, 煮沸, 除尽过剩的 H_2O_2 , 加入 1mL 1 : 4 HCl。将溶液定量转入 25mL 容量瓶中, 加入 2mL 2.5g/L 阿拉伯胶水溶液, 用水定容。转入 50mL 烧杯中, 加 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0g, 于电磁搅拌器上搅拌 1min。静置 20min 后立即取浊液于 3cm 比色杯 440nm 处比浊。吸取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硫标准使用液 0, 1, 3, 5, 8, 10, 12mL 分别于 25mL 容量瓶中, 加入 1mL 1 : 4 HCl 和 2mL 2.5g/L 阿拉伯胶, 水定容, 得到 0, 0.4, 1.2, 2, 3.2, 4.0, 4.8, 6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硫的标准系列。同上测定步骤比浊。

3 结果与讨论

3.1 比浊时间选择

比浊方法中时间的控制对测定结果有很重要的影响, 这跟混浊体系的稳定性有关^[3]。由表 1 看出, 随着比浊时间的延长, 硫酸钡浊液在低浓度趋于稳定, 静置 20min 后比浊, 低浓度 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 达到最大吸光度值, 随着比浊时间的延长, 硫酸钡浊液开始沉降, 低浓度浊液吸光度值开始下降, 由实验分析 20min 比浊时间低浓度硫稳定性最好, 高浓度硫稳定时间较宽; 由曲线拟合图 1—图 6 中可以看出, 二次线性拟合方程的相关性要优于一次拟合, 20min 比浊时间的多项式线性相关性最优, 因此, 本实验比浊时间选择 20min, 线性拟合选取多项式拟合。

表 1 标准系列比浊时间与吸光度值的关系

t/min	$C(\mu\text{g}/\text{mL})$							
	0	0.4	1.2	2.0	3.2	4.0	4.8	6.0
5	0.000	-0.002	0.039	0.065	0.150	0.245	0.324	0.454
10	0.000	0.001	0.042	0.072	0.141	0.247	0.319	0.461
15	0.000	0.005	0.045	0.075	0.146	0.237	0.318	0.455
20	0.000	0.012	0.047	0.077	0.156	0.240	0.327	0.460
25	0.000	0.008	0.044	0.080	0.155	0.244	0.320	0.447
30	0.000	0.011	0.039	0.074	0.151	0.244	0.323	0.453

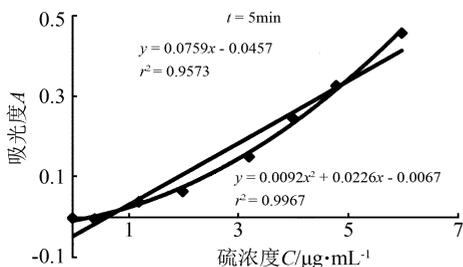


图 1 静置时间对标准系列吸光度值的影响

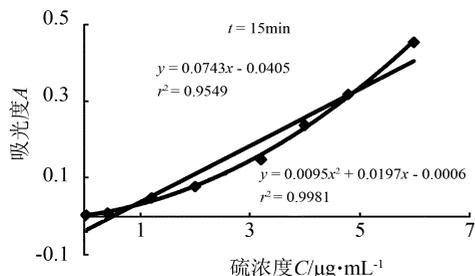


图 3 静置时间对标准系列吸光度值的影响

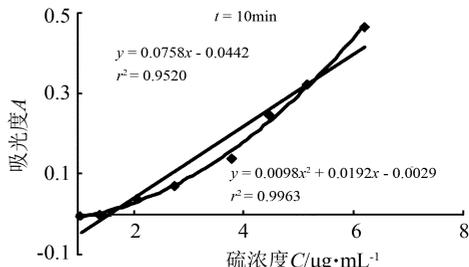


图 2 静置时间对标准系列吸光度值的影响

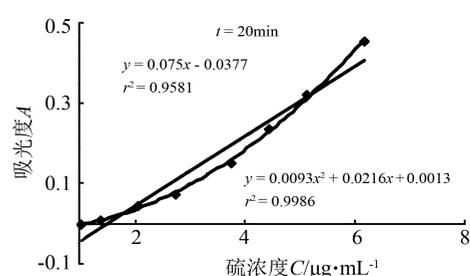


图 4 静置时间对标准系列吸光度值的影响

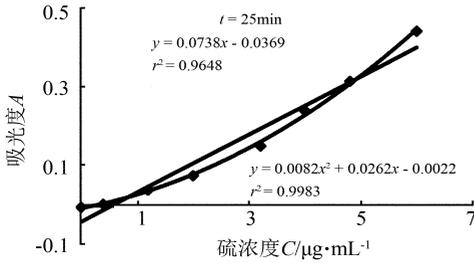


图 5 静置时间对标准系列吸光度值的影响

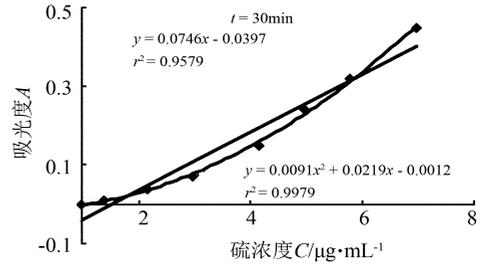


图 6 静置时间对标准系列吸光度值的影响

3.2 标准系列添加等量硫

林业土壤标准中建议: 校准曲线在浓度低端不成直线, 为提高测定的可靠性, 可在样品溶液和标准系列中都添加等量的硫, 使浓度提高。实验分别向 0, 0.4, 1.2, 2, 3.2, 4, 4.8, 6 μg/mL 的标准系列溶液中添加等量的硫 1 μg/mL, 加入 1 mL 1 : 4 HCl 和 2 mL 2.5 g/L 阿拉伯胶溶液, 定容至 25 mL。同 2.2 比浊。测试结果见表 2, 相关性见图 7。通过向标准系列中添加等量的硫以改善校准曲线的相关性, 提高测定的可靠性的做法由图 7 分析得出: 不能改善线性的相关性。

表 2 标准系列添加等量硫测试结果

C (μg/mL)	标准添加 C (μg/mL)	A
0	1	0.052
0.4	1	0.083
1.2	1	0.135
2	1	0.184
3.2	1	0.241
4	1	0.305
4.8	1	0.453
6	1	0.568

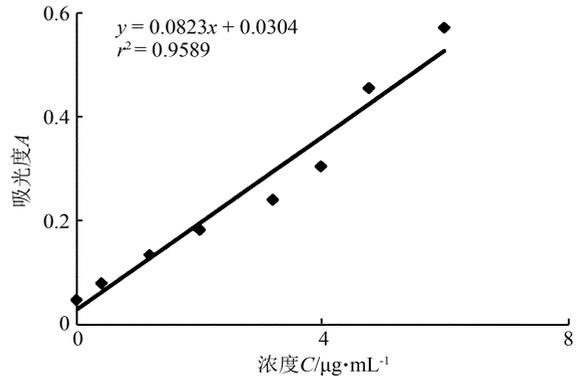


图 7 标准添加硫一次拟和线性相关性

3.3 定量标准溶液直线方程和多项式测定结果比较

定量标准溶液直线拟和和多项式拟和测试结果见表 3, 分析得出: 用多项式方程测试定量测定结果的准确度明显高于直线方程拟和和计算的结果。这一结论与张玉珠^[4]等实验结论一致。

表 3 不同拟合定量分析结果

定量标准溶液浓度(μg/mL)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
A	0.015	0.034	0.054	0.078	0.119	0.147	0.235	0.341
直线方程拟合结果(μg/mL)	0.70	0.96	1.22	1.54	2.09	2.46	3.64	5.05
多项式方程拟合结果(μg/mL)	0.52	1.04	1.49	1.94	2.58	2.96	3.98	4.99

3.4 样品及加标测试结果

土壤样品以 2.2 实验方法浸提后比浊, 静置 20 min 后测定吸光度值, 结果采用图 4 中二次拟合 $y = 0.0093x^2 + 0.0216x + 0.0013$ 进行土壤有效硫定量, 测定结果的加标回收率为 96.4%, 数据结果见表 4。

4 结论

土壤有效硫的测定方法可改进为:

(1) 比浊稳定时间不应该为时间段, 应严格控制比浊稳定时间, 本实验摸索为稳定 20 min 后立

即比浊。

(2) 线性拟和采用多项式拟和, 线性相关性较直线方程拟合相关性优, 实验结果更准确。

表 4 样品回收率测定

($n=3$)

土壤有效硫含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)	回收率 (%)
53.2	50	101.4	96.4

参考文献

- [1] 中华人民共和国林业行业标准. 森林土壤有效硫的测定[S]. LY/T 1265-1999. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [2] 中华人民共和国农业行业标准. 土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定[S]. NY/T 1121. 4-2006. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 曾壁容. 土壤有效硫比浊测定法的改进[J]. 土壤, 1997, 29(4): 218—220.
- [4] 张玉珠, 陈丽芝, 王艳辉等. 土壤有效硫测定时校准曲线绘制方法的研究[J]. 内蒙古农业科技, 2008, (6): 64—65, 72.

Determination of Available Sulfur in Soil by Nephelometry

QU Ming-Hua ZHU Lei^a NI Zhang-Lin

(Research Institute of Subtropical Forestry, The Chinese Academy of Forestry, Fuyang, Zhejiang 311400, P. R. China)

^a(East China Institute of Forest Planning and Design, State Forestry Administration, Jinhua, Zhejiang 321001, P. R. China)

Abstract The best time for nephelometry to determine available sulfur in soil was studied. The calibration curve fitted by least square method was not linear, for the low concentration resulted in a low accuracy, so calibration curve can't achieved technical requirements and the results was in a low accuracy. By way of experiment study and quantitative analysis, the results showed that the correlation of calibration curve plotted by multiple regression equation was better than of the linear regression equation with recovery of 96.4%, and the results of which were more accurate.

Key words Soil; Available Sulfur; Nephelometry; Linear Regression Equation; Multiple Regression Equation

关于赠送作者样刊、发放稿酬和购买书刊的通知

各有关作者:

本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本, 用挂号印刷品邮件, 按稿件中标明的作者联系人姓名和地址邮出。样刊是赠品, 一次性的, 遗失不再补赠。若遗失或作者还有需要, 请在出版之日起 2 个月之内汇款购买(2011 年, 60 元/本, 免收邮寄费), 逾期不再办理。欲购买者, 请通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 最迟请在接到《发表通知》的电子邮件后, 3 日内预交特快专递费(30 元/件), 过时不候。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 在发表之日后约 20 日左右汇出。请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领[或作者联系人地址不确(如挂名的、摆设的)、姓名有误], 被邮局退回, 本刊不再补发。

由于联系人是作者签署的《论文著作权转让书》确认的, 因而变更联系人必须另签“变更《论文著作权转让书》的承诺”。

光谱实验室编辑部