

用火焰原子吸收法测定土壤、 植株中的铜、锌、铁、锰

张 树 人 孙 敬 华

(吉林省农业科学院土肥所土壤测试中心)

铜、锌、铁、锰是动物、植物生长发育必需的微量元素。目前,国内外对微量元素在农业、畜牧业中的研究和应用都十分重视。因为土壤中铜、锌、铁、锰等微量元素过高,则会引起农作物中毒。缺乏某种微量元素,农作物也会引起某种生理疾病,使产量明显下降。因此,测定土壤、植株中的这些微量元素,对防止农作物微量元素营养缺乏和防止污染均有重要意义。对农业和畜牧业中正确的使用微量元素增加产量将起指导作用。

原子吸收分光光度法可以快速、准确的测定土壤、植株中的各种微量元素的含量。并且具有克服干扰能力强,不需要大量预处理等优点。

测定土壤中的有效态的铜、锌、铁、锰等常用的浸出剂有0.05M EDTA(乙二胺四乙酸二钠)0.1N HCl,0.025N H₂SO₄+0.055N HCl和25%醋酸等。我们选用目前国内通用的0.05M EDTA为浸出剂。

一、试 样 处 理

1、试 剂:

硝 酸: 特纯

高氯酸: 特纯

盐 酸: 优级纯

0.05M EDTA(乙二胺四乙酸二钠)(A、R级)

称取EDTA18.6克,用去离子水溶解,用氨水调节PH至7.0左右,移入1000毫升容量瓶中,用去离子水稀释至刻度。

2、处理方法:

(1)土 壤:

土壤风干后用木棒压碎,过1mm尼龙筛(18号尼龙筛),称取土样5克于150毫升三角瓶中加入25毫升EDTA,往复振荡机振荡一小时后过滤,滤液供测定用。

(2)植 株:

用分析天平准确称取烘干植株样品2.000克,放入凯氏瓶中,加浓硝酸25毫升,高

氯酸5毫升，轻轻摇动凯氏瓶，放置稍久，然后放在电炉上小火微微加热，使黄棕色烟（NO₂）慢慢跑掉，再适当提高温度继续消化，大约一小时再使温度适当降低，这时消化液呈白色透明状，约有2毫升时取下，均匀蒸干，冷却后用热无离子水冲洗凯氏瓶。定容于100毫升容量瓶中，过滤于150毫升代塞三角瓶中。

吸取植株备测液10毫升，放入25毫升容量瓶中，加入无离子水稀释至刻度，待测。

二、测定方法

1、仪器

P—E公司703型原子吸收分光光度计，100mm单缝燃烧器，乙炔—空气火焰（贫焰），铜、锌光谱通带0.7nm，铁、锰光谱通带为0.2nm。铜、锌、铁、锰空心阴极灯。

2、标准溶液的配制

①配制每毫升含锌500微克标准贮备液。称取金属锌0.5000克，先溶解在少量体积盐酸中，用1%（V/V）盐酸稀释至刻度。在塑料瓶中贮藏。

②配制每毫升含铜1000微克的标准贮备液。准确称取CuSO₄·5H₂O 0.3929克，溶解在0.1N硝酸中，用0.1N硝酸定容到100毫升容量瓶中，贮于塑料瓶中保藏。

③配制每毫升含铁1000微克的标准贮备液。在50毫升（1+1）硝酸中溶解铁丝1.0000克，用去离子水稀释至一升。贮藏于塑料瓶中。

④配制每毫升含锰1000微克的标准贮备液。

准确称取MnCl₂·4H₂O 0.3602克，用0.1N盐酸稀释和定容到100毫升容量瓶中，贮藏于塑料瓶中。

3、仪器条件的选择

P—E 703型原子吸收分光光度计测定铜、锌、铁、锰条件的选择见表1。

表1 铜、锌、铁、锰703型原子吸收测定条件

项 目	Cu	Zn	Fe	Mn
波长 nm	324.8	213.9	248.3	279.5
狭缝	4 (0.7nm)	4 (0.7nm)	3 (0.2nm)	3 (0.2nm)
光源	Cu空心阴极灯	Zn空心阴极灯	Fe空心阴极灯	Mn空心阴极灯
灯电流	6 mA	8 mA	12mA	10mA
燃烧器高度	6.3	6.3	6.3	6.3
乙炔流量	32格	32格	32格	32格
空心流量	55格	55格	55格	55格
火焰型	空气—乙炔火焰 氧化型（贫、兰色）	”	”	”

由于P—E703型原子吸收分光光度计带有微处理机，可用3个标准进行校准，使样品自动直读浓度值。测定Cu、Zn、Fe、Mn选择在直线范围内可用一个标准进行校准，标准分别为锌1.0微克/毫升，铜5微克/毫升，铁5微克/毫升，锰3微克/毫升。

4、样品分析

土壤浸提液和植株浸提液中的铜、锌一般可直接喷入空气—乙炔火焰中测定，铁、锰需要稀释5~20倍，或者将燃烧器转一定的角度进行测定，并加大标准的浓度。

三、共存元素的干扰

在标准溶液中加入100微克/毫升的Ca⁺⁺、Fe⁺⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Na⁺、Mn⁺⁺、Zn⁺⁺及10微克/毫升的Pb⁺⁺、Ba⁺⁺、Cd⁺⁺、Cr⁶⁺、Cu⁺⁺分别对1.0微克/毫升的Cu 0.6微克/毫升Zn 1.0微克/毫升Fe 1.0微克/毫升的锰无明显的干扰。硅对铁、锰也无明显的干扰，这和美国Perkin—Elmer公司介绍的方法是一致的，见文献〔1〕。

四、样品回收试验

土壤浸出液回收结果见表2。

表2 0.05M EDTA浸出土壤中Cu Zn Fe Mn的回收结果

元 素 加入量 μg/ml	Cu			Zn			Fe			Mn		
	0.30			0.20			2.00			1.00		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
土壤样品号												
1	0.83	1.14	103	0.34	0.54	100	0.51	2.51	100	0.32	1.32	100
2	0.66	0.96	100	0.20	0.41	105	0.44	2.43	99.5	0.25	1.25	100
3	0.64	0.94	100	0.17	0.37	100	0.54	2.55	101	0.23	1.32	100
4	0.57	0.86	97	0.15	0.35	100	0.52	2.52	100	1.27	2.28	101
5	0.93	1.23	100									

A—土壤浸出液稀释后的初始浓度(μg/ml) B—加入标准后测得的浓度μg/ml C—回收率(%)

五、分析精度与检出限

分别用0.5微克/毫升的Cu, 0.4微克/毫升的Zn, 0.5微克/毫升的Mn, 1.0微克/毫升的Fe标准溶液进10次测定的吸光度。P—E703型能自动计算10次测定吸光度的平均值和标准偏差(S、D)及精密密度(即变动系数CV)。从而可计算出检出限(D、L)(二倍噪声)。其结果见表3。

表3 分析精度与检出限

元 素	$\bar{E}(10)$	标准偏差(SD)	精密密度(CV)(%)	检出限(D、L)
Cu	0.021	0.0002	0.80	0.01
Zn	0.117	0.001	0.81	0.002
Fe	0.043	0.0004	0.85	0.01
Mn	0.046	0.0002	0.51	0.005

六、结果与讨论

目前，对测定土壤中有效态的铜、锌、铁、锰没有一个统一的方法，我国大都是用

EDTA做为浸提剂，土壤与EDTA是一个非平衡体系，影响EDTA与土壤的反应速率的因子，都会影响所浸提的Cu、Zn、Fe、Mn离子的浓度，因而提取的条件都应统一起来。例如，振荡机的类型，振荡时间，水土比例，称样重量，粉碎程度，浸提温度等等都应固定下来，否则测定结果就无法比较。为此我们在选用标准条件上做些初步试验，提供讨论，共同商榷测定有效态各种微量元素的标准条件。

选用振荡机的种类不同，测定结果也不相同，用旋转式和往复式振荡机测定结果见表4。最好使用往复振荡机，每分钟往返180次。

浸提时间长短对测定结果也有较大的影响，不同浸提时间对测定铜、锌、铁、锰的结果的影响见图1。从图1中可以看出，铜、锌在浸提15分钟以后到2小时之间，结果没有

表4 振荡机类型对测定结果的影响

土 壤	旋 转 式	往 复 式	旋 转 式	往 复 式
	Cu (PPm)		Zn (PPm)	
1	3.85	4.00	1.30	1.00
2	4.10	3.75	1.10	0.90
3	3.65	3.50	0.95	0.85
平均	3.87	3.75	1.12	0.91
	Fe (PPm)		Mn (PPm)	
1	85.0	84.5	126.0	123.0
2	85.5	86.0	128.0	120.0
3	81.5	80.5	120.0	120.0
平均	84.0	83.7	124.7	121.0

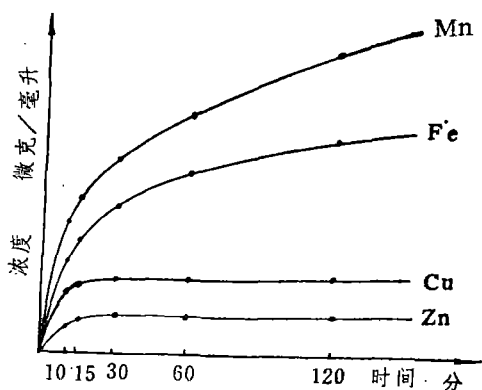


图1 不同浸提时间对测定结果的影响

发生多大变化，因此，仅测Cu、Zn时可用15分钟的浸提时间。如果一个浸提液同时测定Cu、Zn、Fe、Mn等元素，浸提时间至少用1个小时或2个小时，如果浸提时间太长，一是费时间，另外测定的结果是否是有效态的铁、锰的数量也值得研究。同时要求在过滤或离心过程中尽快迅速进行，不然也会影响测定结果。

不同的称样量对测定的结果也

有明显的影晌，影响的程度见表5。从表中看出称样量愈少，测定结果偏高，一般可称5克试样为宜。

不同的水土比也对测定结果有影响，影响的程度见表6。从表6看出，在称样量5克条件下，不同的水土比对测定结果有影响，但影响程度不明显。一般可认为3~5倍的水土比较为适当。

表 5

不同称样量对测定结果的影响

土壤称样重(克)	Cu (PPm)	Zn (PPm)	Fe (PPm)	Mn (PPm)
1	5.75	1.50	150.0	295.0
2	5.13	1.75	142.5	320.5
3	4.33	1.29	128.7	285.0
4	4.16	1.31	114.0	287.5
5	3.85	1.30	100.0	248.5
6	2.76	1.00	38.75	125.0

表 6

水土比对测定结果的影响

土 壤	Cu (PPm)					Zn (PPm)				
	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
1	3.50	3.66	3.40	3.55	3.60	0.80	0.60	0.72	0.60	0.66
2	3.52	3.72	3.48	3.60	3.48	0.72	0.57	0.76	0.70	0.72
3	3.54	3.69	3.52	3.40	3.48	0.78	0.54	0.72	0.75	0.84
平均	3.52	3.69	3.47	3.48	3.52	0.77	0.57	0.74	0.68	0.74

	Fe (PPm)					Mn (PPm)				
	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
1	101.2	108.0	118.0	108.0	106.2	112.0	116.4	122.4	122.0	110.4
2	101.4	106.2	112.8	108.5	116.8	112.8	117.0	118.4	118.0	114.0
3	98.0	105.3	109.2	107.0	103.2	111.2	118.2	116.0	110.0	112.8
平均	100.2	106.4	113.3	107.8	108.4	112.0	117.2	118.9	116.7	112.4

不同的粉碎程度对测定结果也有较大的影响,对Cu、Zn的影响程度见表7。从表7

表 7

土 壤	Cu			Zn		
	1.00mm (18号)	0.25mm (60号)	0.149mm (100号)	1.00mm (18号)	0.25mm (60号)	0.149mm (100号)
1	4.40	4.50	5.20	2.55	2.80	4.40
2	4.25	4.50	5.40	2.65	2.75	4.75
3	4.25	4.60	5.35	2.65	2.75	4.40
平均	4.36	4.53	5.32	2.62	2.77	4.52

看出铜、锌,随着粉碎程度的增加而结果明显偏高。一般可选用1.00mm筛孔较为适宜。以上是我们初步试验结果,对其他条件的影响还有待进一步的研究。

参 考 文 献

- (1) Perkin—Elmer Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Agriculture 1967
- (2) 中国科学院林业土壤研究所 内部资料 水、粮食、土壤中Cu、Zn、Fe、Mn的原子吸收测定 1977
- (3) 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著,土壤和植物中微量元素分析方法.科学出版社 1976
- (4) 西北水土保持生物土壤研究所.分析化学 1978, 6 (541—454)
- (5) 中国农业科学院测试组内部资料 土壤、植株中微量元素的测定1977