

## F-HZ-DZ-TR-0120

### 土壤—有效铜的测定—铜试剂萃取光度法

#### 1 范围

本方法适用于土壤和森林土壤中有效铜量的测定。

测定范围：质量分数为 8mg/kg~100mg/kg 铜。

#### 2 原理

土壤有效铜包括水溶性铜和交换性铜。

酸性土壤或中性土壤常用 0.1mol/L 盐酸浸提，石灰性土壤常用 EDTA 或 DTPA 溶液浸提。浸出液中的铜用铜试剂萃取光度法测定有效铜。

在 pH4~11，铜试剂(DDTC)与  $\text{Cu}^{2+}$  形成棕黄色络合物，用有机溶剂萃取后光度法测定。在三氯甲烷或四氯化碳溶液中，此络合物的最大吸收峰在波长 435nm~440nm 处。使用 DDTC 的钠盐时，选择性较差，铁、锰、钴、镍等元素干扰铜的测定。三价铁与铜试剂生成棕黑色化合物或沉淀，可加入柠檬酸掩蔽铁。但大于 5mg 铁应分离除去。在柠檬酸盐存在下，加入掩蔽剂 EDTA 能消除铁、锰、钴、镍的干扰，但应注意控制溶液的酸度，使 pH 保持 8.0~8.8。pH>9 时，EDTA 将使铜萃取不完全。Cu-DDTC 络合物对光敏感，在强光下在 30min 内稳定，在漫射光下则可在数小时内稳定。

#### 3 试剂

3.1 四氯化碳。

3.2 盐酸，0.1mol/L。

3.3 DTPA 浸提剂(pH7.30)(0.005mol/L DTPA-0.01mol/L  $\text{CaCl}_2$ -0.1mol/L TEA)：1.967g DTPA (二乙基胺五乙酸， $[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{NCH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  溶于 13.3mL TEA[三乙醇胺  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}]$ 和少量水中；再将 1.47g 氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于水中，一并转入 1L 容量瓶中，加水至约 950mL，在 pH 计上用 6mol/L 盐酸调节 pH 至 7.30(每升浸提剂约需加 8.5mL 6mol/L 盐酸)，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于塑料瓶中，几个月内不会变质。

3.4 柠檬酸铵溶液：200g/L，用双硫脲-四氯化碳萃取，除去金属杂质，萃取时溶液用柠檬酸调节至 pH2.5。

3.5 EDTA 二钠盐溶液，50g/L。

3.6 铜试剂-氯化钠混合粉剂(1+9)：1 份铜试剂(DDTC)与 9 份氯化钠在玛瑙研钵中磨细混匀。贮于带玻璃塞瓶中。

#### 3.7 铜标准溶液

3.7.1 铜标准贮备溶液：100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  铜，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 $\mu\text{g}$  铜。

3.7.2 铜标准溶液：10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$  铜，吸取铜标准贮备溶液(100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，用水稀释 10 倍，配制成 1mL 含 10.00 $\mu\text{g}$  铜标准溶液。

3.8 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 2mm。

#### 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：酸性土壤或中性土壤称取 10.0g 风干土壤，精确至 0.01g。石灰性土壤称取 25.0g 风干土壤，精确至 0.01g。

酸性土壤或中性土壤用 0.1mol/L 盐酸浸提。将称取的风干土壤放入 150mL~180mL 塑料瓶中，加 50.0mL 0.1mol/L 盐酸，用振荡机振荡 1.5h，干过滤。

石灰性土壤用 DTPA 浸提剂浸提。将称取的风干土壤放入 150mL~180mL 塑料瓶中，加 50.0mL DTPA 浸提剂，在 25℃ 时用振荡机振荡 2h，干过滤。

注：用 DTPA 溶液浸提石灰性土壤中有效铜时，浸提条件必须标准化：即土壤盛在 150mL~180mL 塑料瓶中，使用往复振荡机，每分钟往复振荡 180 次，浸提时室温应保持在 25℃，浸提剂的 pH 值应为 7.30，浸提时间为 2h，都要严格遵守。

6.2.2 测定：吸取 25.0mL 清液(含铜 50μg 以下)于 50mL 硬质烧杯中，在电热板上蒸干。移入高温电炉中，在 450℃ 灰化，冷却后用 6mol/L 盐酸溶解残渣。将全部灰分溶液转移到 125mL 分液漏斗中。加 10mL 柠檬酸铵(200g/L)溶液，加 10mL EDTA(50g/L)溶液和 3 滴酚酞指示剂，加氢氧化铵使溶液颜色刚刚开始变红。加 0.3g DDTC-氯化钠混合粉剂，稍加摇动使完全溶解，约 10min 后反应完全。准确加入 10.0mL 四氯化碳，振荡 5min，放置分层后，放出四氯化碳层。干过滤于 10mL 带塞比色管中。于波长 435nm 处测量吸光度。从工作曲线查出相应的铜量。

注：萃取工作应在漫射光下进行，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(10.0μg/mL)分别放入分液漏斗中，以下按第 6.2.2 条操作步骤进行，并绘制工作曲线。

## 7 结果计算

按下式计算有效铜的含量，以质量分数表示：

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

式中：

$w_{\text{有效Cu}}$ ——有效铜的质量分数，mg/kg 或 μg/g；

$\rho$ ——测定液中有效铜的质量浓度，μg/mL；

$\rho_0$ ——试样空白溶液中有效铜的质量浓度，μg/mL；

$V$ ——显色液体积，10mL；

$t_s$ ——分取倍数， $t_s = \text{浸提时所用浸提剂体积(mL)} / \text{测定时吸取浸出液体积(mL)} = 50/25$ ；

$m$ ——试样质量，g。

## 8 参考文献

[1] GB7879-87. 森林土壤有效铜的测定[S]. 北京：中国标准出版社，1987.