

文章编号: 0254-5357(2007)06-0436-05

土壤中钙形态的连续浸提方法

余海^{1,2}, 王世杰^{1*}(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过改进的连续浸提技术, 把土壤钙的赋存形态划分为5个类型: 水溶态、交换态、酸溶态、有机结合态及残渣态, 用原子吸收光谱法测定各形态钙含量及总钙量, 各形态钙的加和值与测得的总钙量基本相符, 且各形态钙8次浸提的相对标准偏差基本在10%以内。探讨了改进的连续浸提方法提取条件(包括浸提剂、水土比、提取时间、离心速率及离心时间等)对提取效果的影响。结果表明, 土壤中各形态钙可以满足生态地球化学土壤样品评价需要。

关键词: 钙形态; 连续浸提; 原子吸收光谱法; 石灰土; 黄壤

中图分类号: O655.6; O614.231; S151.9 文献标识码: A

A New Sequential Extraction of Calcium Species in Soil Samples

YU Hai^{1,2}, WANG Shi-jie^{1*}(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A modified sequential extraction procedure for different forms of calcium in soils was developed. In the procedure, calcium modes in soils were divided into five forms: water soluble, exchangeable, acid soluble, organic compound and residual. The contents of each calcium form and total calcium were determined by atomic absorption spectrometry. The sum of the content for each form of calcium was consistent with total calcium content with precision of less than 10% RSD ($n = 8$). This paper discussed the effects of different extraction parameters on the extraction efficiency, including extraction reagent, mass ratio of water and soil, extraction time, the speed and the time of centrifugal separation. The results show that the method could meet the requirements for evaluation of the eco-geochemical soil samples.

Key words: calcium speciation; sequential extraction; atomic absorption spectrometry; limestone soil; yellow soil

自1979年 Tessier 提出连续提取这一概念以来^[1], 此方法已被国内外广泛应用, 近年来, 更是在地球化学、环境化学及农业科学等领域受到高度重视^[2], 学者们现已对多种金属元素提出了系统

的提取方法^[2-3], 但目前仍没有关于钙的连续浸提技术研究结果报道。钙是植物体内最重要的必需元素之一, 土壤中的钙素状况与植物的生长息息相关。南方酸性土的缺钙问题, 已成为南方农业的重

收稿日期: 2007-04-11; 修订日期: 2007-05-30

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目资助(2006CB403200); 国家自然科学基金项目资助(40672112); 中科院知识创新方向性项目(KZCX2-YW-306)和前沿领域项目资助(IG-04-01)

作者简介: 余海(1980-), 女, 重庆北碚人, 硕士研究生, 从事岩溶环境和表生过程地球化学研究。

通讯作者: 王世杰(1966-), 男, 浙江温岭人, 研究员, 从事表生地球化学研究。E-mail: wangshijie@vip.skleg.cn。

要限制因子之一。钙素丰富的石灰土,近年来也频频出现缺钙报道^[4]。研究土壤中钙素的存在形态,对充分了解其迁移转化机理及解决土壤-植物系统中的钙胁迫问题具有重要意义。本文选用与钙素关联度极大的石灰土和黄壤作为研究对象,从形态的划分、提取剂的选择及提取条件等方面研究土壤中钙的连续浸提技术。

1 实验部分

1.1 仪器

Optima 5100DV 原子吸收光谱仪(AAS,美国 PerkinElmer 公司)、空心阴极灯、恒温水浴振荡机、电热恒温水浴锅、台式离心机(HERAEUS MEGAFUGE 1.0R)。

1.2 标准溶液和主要试剂

钙标准溶液(CaCl_2 溶液,准确浓度为 308.044 mg/L)。

NH_4Ac 、 KCl 、 NaAc 、 AlCl_3 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 HCl 、 NaOH 、 CaCl_2 均为分析纯, HNO_3 优级纯、 HF 分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

供试样品为贵州清镇山区黑色石灰土(1[#])和黄壤(2[#]),土壤样品经风干、剔除植物残体及石块、研磨过 0.25 mm(60 目)孔径筛后,室温干燥储存。

1.3.2 操作流程

将土壤中的 Ca 选择性的连续提取到 5 个“操作定义”的相态中,如图 1 所示。

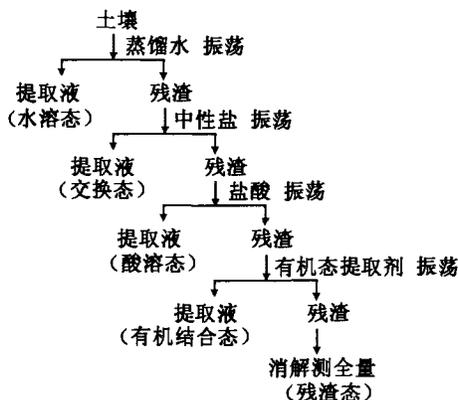


图 1 土壤中钙的连续浸提流程

Fig. 1 Sequential extraction procedure for calcium in soils

(1) 水溶态钙。分别称取 1.000 g 黑色石灰土(1[#])和黄壤(2[#])样品于 50 mL 离心管中,分别加入 15 mL(1[#])、10 mL(2[#])蒸馏水(pH 为 7.0 ±

2),加盖,平放于往复振荡机上,以 200 次/min 在室温下 1[#]样品振荡 2 h,2[#]样品振荡 1 h,以 3000 r/min 离心分离 30 min,取上层清液 1 mL,定容至 5 mL,摇匀,用原子吸收光谱法(AAS)测定。

(2) 交换态钙。在提取水溶态后含有残渣的离心管中,分别加入 25 mL(1[#])、15 mL(2[#]) 1 mol/L AlCl_3 ,以同样的方法室温下振荡 2 h,然后离心分离 30 min。以下同水溶态操作。

(3) 酸溶态钙。在提取交换态后含有残渣的离心管中,加入 30 mL(1[#])、15 mL(2[#]) 3 mol/L HCl ,于恒温水浴中 80 °C 振荡 2 h,以下同水溶态操作。

(4) 有机结合态钙。在提取酸溶态后含有残渣的离心管中,加入 30 mL 0.5 mol/L Na_2SO_4 (pH 7.0),振荡 2 h,放置 24 h(间歇振荡),离心分离。以下同水溶态操作。

(5) 残渣态钙。取出残渣,烘干,重新研磨。以下操作同总 Ca 的测定^[5]。

1.3.3 各形态钙测定的加标回收实验

分别准确移取水溶态、交换态、酸溶态、有机结合态钙各 1 mL 于具塞比色管中,在 1[#]样品中分别加入 0.5、5.0、5.0、0.5 mL 钙标准溶液,在 2[#]样品中分别加入 0.1 mL、1.0 mL、1.0 mL、0.1 mL 钙标准溶液,用 AAS 法测定。

2 结果与讨论

2.1 形态提取

2.1.1 水溶态钙

水溶态钙含量较低,许多文献报道都将此形态包括在交换态中^[2-3],但此类形态的钙与作物关系甚密,是作物最易吸收利用的一类钙,也是最易流失的一类钙,所以很有必要单独作为一种形态类型进行研究。在本试验中,直接选用蒸馏水作为提取剂,比较了不同水土比、不同质量比、不同振荡时间及离心速率对浸出率的影响。

水土比的选择与土壤本身的性质相关。含钙量高的石灰土应选用较大的水土比,以确保提取完全,而钙含量相对较低的黄壤则只需选择较小的水土比。本文选用 5:1、10:1、15:1、20:1 的水土比进行试验。结果表明,当石灰土水土比 $\geq 15:1$ 时,水溶态钙的浸提率趋于稳定(图 2)。由于黄壤本身钙含量相对较低,不同水土比对浸提量的影响不明显,但基本可以确定当水土比 $\geq 10:1$ 时,其浸提量趋于稳定。

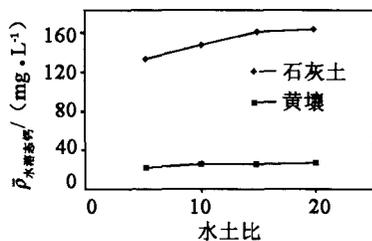


图2 水土比对水溶态钙浸提率的影响

Fig. 2 Effects of the mass ratio of water and soil on extraction rate of water soluble calcium

图中数据均为8个样本的平均值。

浸提是否完全在很大程度上取决于浸提时间。本文分别试验了以200次/min振荡0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h的浸提状况。结果表明,水溶态钙的浸提量随时间的增加而递增(图3)。石灰土的提取时间 ≥ 1.0 h时,其浸提率趋于稳定。而黄壤的变化则非常小,浸提时间从0.5 h增大至1.0 h,浸提量有小幅度的增加,而后则基本没有变化,因此可把1.0 h视为黄壤的稳定浸提时间。本文将石灰土的提取时间设为2.0 h,而黄壤则为1.0 h。

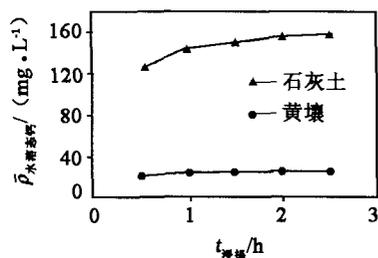


图3 浸提时间对水溶态钙浸提率的影响

Fig. 3 Effects of extraction time on extraction rate of water soluble calcium

图中数据均为8个样本的平均值。

离心速率及离心时间对浸提率是否有影响?本文分别试验了离心速率2000 r/min、3000 r/min、3500 r/min及离心时间15 min、30 min、45 min、60 min对浸提量的影响,结果显示,浸提量随离心状况变化的曲线没有明显的转折点,也就是说离心条件的不同对浸提量没有明显的影响。建议选用离心速率为3000 r/min,离心时间30 min。

2.1.2 交换态钙

交换态钙是指与土壤表面负电荷以库仑力作用结合的钙,它处于胶体表面双电层扩散层的扩散离

子群中,成为扩散层中的离子组成部分,对土壤溶液而言,交换态钙是可以自由移动的,可用阳离子交换作用促使其解吸。传统方法采用的交换性阳离子多为 Na^+ 、 K^+ 及 NH_4^+ ,由离子本性来看,这3种离子水合半径依次为0.790 nm、0.537 nm、0.532 nm^[6],因而其在胶体表面的吸附亲和力顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。换言之,交换土壤吸附性 Ca^{2+} 的能力 $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。而交换能力的强弱除了与离子水合半径相关,更大程度上取决于交换离子的电荷数,因此本实验除选择NaAc、KCl、 NH_4Ac 三种试剂进行实验,还添加了 AlCl_3 以试验高价态的 Al^{3+} 对 Ca^{2+} 的交换能力,从而筛选出浸提效果最好的提取剂。如图4所示,NaAc和KCl的浸提量明显低于 NH_4Ac 和 AlCl_3 ,可见,用Na盐和K盐作为浸提剂提取交换态钙的效果明显不如其他两种试剂,这与周卫等^[4]的研究结果是一致的,他们认为 K^+ 和 Na^+ 的存在抑制了交换态钙的解吸。图4显示 NH_4Ac 和 AlCl_3 的浸提量相当,原则上价态高的 Al^{3+} 交换能力应大于价态低的 NH_4^+ ,推论其原因可能是因为1 mol/L NH_4Ac (pH 7)对石灰质溶解太强^[7],其测量值偏高主要是因为土壤中碳酸钙发生溶解,因而测定值中应包含了一部分酸溶钙。综上所述,本文在测定土壤中交换态钙时选用 AlCl_3 作为浸提剂。

因土壤中交换态钙含量远大于水溶态钙,本实验选择25:1(1[#])、15:1(2[#])的水土比测定交换态钙含量。

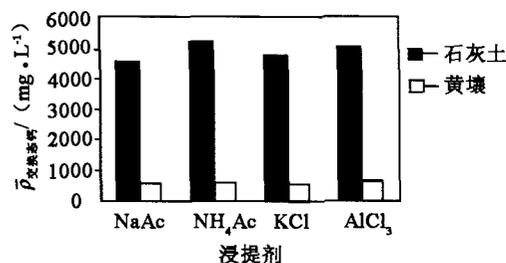


图4 浸提剂对交换态钙浸提率的影响

Fig. 4 Effects of extraction reagent on extraction rate of exchangeable calcium

2.1.3 酸溶态钙

土壤中的酸溶态钙主要包括与碳酸盐、硫酸盐及铁、锰氧化物结合的钙。实验选择的酸溶剂为HCl,其浓度直接影响到碳酸盐和铁、锰氧化物的溶解。本文选用3种不同浓度的HCl(0.5、1、3

mol/L)进行对比实验,结果显示,HCl浓度从0.5 mol/L增至1 mol/L时,酸溶态钙浸提量明显增加;而HCl浓度从1 mol/L增至3 mol/L时的变化则非常小,基本可视为无变化。

资料显示^[8],加热可增强HCl对铁、锰氧化物的溶解能力。试验了1 mol/L HCl水浴加热的浸提效果,其浸提量只有轻微上升,基本与3 mol/L HCl的提取量相同。所以实验选用3 mol/L HCl,恒温水浴(80℃)以缩短浸提时间及确保完全提取。石灰土的水土比为30:1;黄壤的水土比为15:1。

2.1.4 有机结合态钙

有机结合态钙是指与土壤腐殖质络合在一起的那部分钙,其原理是腐殖质中的活性功能基取代阳离子水化圈中的一些水分子与金属离子结合形成螯合复合体,金属离子也可以通过充当黏土矿物和腐殖质之间的键桥形成有机无机复合体。它不包括因腐殖质带负电荷而吸附的那一部分钙。分解有机复合的金属离子一般采用Na₄P₂O₇和NaOH^[2-3,9]作为提取剂,其对有机复合体的很多金属键(如铁键和铝键)有强大的分离能力,因为Al³⁺和Fe³⁺通常属于非电荷结合,形成内圈配合物,难于被取代,需要强氧化、强碱性的浸提剂提取,而Ca²⁺是较弱的阳离子键桥,形成的是外圈配合物,容易被取代,可选择中性的Na₂SO₄作为浸提剂^[10]。实验结果显示,Na₂SO₄提取的交换态钙含量略大于NaOH和Na₄P₂O₇的浸提量,可见Na₂SO₄溶液能有效地分离土壤中与有机质结合的钙,对钙键的分离能力大于Na₄P₂O₇和NaOH,本实验提取交换态钙的浸提剂选用Na₂SO₄。浸提程序为:0.5 mol/L Na₂SO₄(pH 7.0)30 mL,振荡2 h,放置24 h(间歇振荡),离心分离后,用AAS法测定。

2.1.5 残渣态钙

残渣态钙取决于矿物的天然组成,主要包括处于硅酸盐矿物中的钙,如钙斜长石[w(CaO)为20.2%]以及与其他矿物共生的钙如与磷共生等,这些钙在自然条件下极难释放利用。实验选用HNO₃+HF消化浸提残留态钙,操作程序同总钙的测定^[5]。

2.2 精密度及加和准确性

按上述选定的条件进行平行测定,测定结果见表1。各形态钙浸提的相对标准偏差(RSD)基本在10%以内。各形态钙的加和与测得的总钙量基本相符,总回收率(各形态钙的加和值与总钙的比

值)>92%。因此,改进的连续浸提技术测定土壤中钙形态的分析方法是可靠的。

表1 土壤样品中钙形态的分析结果

Table 1 Analytical results of calcium speciation in soil samples

样重 品次	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$						回收率 R/%
	水溶态	交换态	酸溶态	有机 结合态	残渣态	加和值	
1*	155.38	5549.08	7355.24	567.25		21422	
2	144.51	5424.32	7355.24	826.87		21709	
3	161.60	5691.67	7070.06	855.88		21511	
4	166.26	5067.85	7246.41	644.60		20930	
5	149.17	4461.85	7497.83	705.22		20471	
6	160.28	5032.84	8246.41	736.59		21772	
7	158.46	4527.39	7653.29	652.47		20250	
8	155.36	4825.96	7304.96	838.69		20451	
平均	156.38	5072.62	7466.18	728.45	7640.9	21065	22823.0 92.29
RSD%	4.1	8.4	4.4	13.5		2.7	
2*	25.64	609.83	298.46	45.57		1840	
2	23.31	597.06	267.69	55.96		1875	
3	27.97	641.76	279.99	60.28		1861	
4	26.41	605.04	273.84	58.65		1862	
5	26.12	666.22	310.76	49.33		1959	
6	26.30	583.77	307.69	54.33		1905	
7	25.88	709.88	283.07	60.85		1989	
8	25.76	632.85	230.77	53.18		1853	
平均	25.93	630.80	281.53	54.77	900.05	1893	2045.1 92.57
RSD%	4.6	6.1	8.5	9.1		2.6	

3 加标回收试验

对各形态钙的测定做加标回收试验,结果见表2。从结果来看,各形态钙的回收率(R)为91.8%~109.7%,说明测定方法可靠。

表2 各形态钙的加标回收测定

Table 2 Recovery test of the method for calcium speciation analysis

形态	样品	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$			回收率 ^① R/%
		测定值	加入量	加标后测定值	
水溶态钙	1*	155.36	154.02	322.09	104.1
	2*	26.41	30.80	58.31	101.9
交换态钙	1*	4825.96	1540.20	6616.03	103.9
	2*	709.88	308.04	934.39	91.8
酸溶态钙	1*	7304.96	1540.20	9701.21	109.7
	2*	283.07	308.04	640.22	108.3
有机结合态钙	1*	838.69	154.02	1065.47	107.3
	2*	60.85	30.80	95.63	104.3

① 回收率 = [加标后测定值 / (测定值 + 加入量)] × 100。

4 结语

(1) 土壤钙的形态只是“操作定义上的形态”,各形态之间很难严格区分,但其精度已足以将其应用于生态地球化学的研究,对于解决各种因钙而引发的生态环境问题有重要意义。

(2) 实验结果显示,石灰土各形态钙:水溶态、交换态、酸溶态、有机结合态及残渣态钙含量分别占全量的 0.6%、22.3%、32.8%、3.2%、33.5%,黄壤各组分分别占全量的 1.2%、30.9%、13.8%、2.7%、44.1%,规律基本一致,说明土壤中钙的赋存形态主要为交换态和残渣态,其在总量中所占的比重最大,含量最低的钙形态则是水溶态。有机质含量较高的石灰土较黄壤而言有相对较多的有机结合态钙。酸溶态钙含量显然石灰土远大于黄壤。简言之,石灰土各形态钙含量依次为:残渣态 > 酸溶态 > 交换态 > 有机结合态 > 水溶态;而黄壤为:残渣态 > 交换态 > 酸溶态 > 有机结合态 > 水溶态。

(3) 该实验形态划分、提取剂选择合理,处理方法和选择条件适用,方法的精密性、准确度能够满足生态地球化学土壤样品评价需要,该法具有结果稳定、简单易行、数据可靠、可重复性强的优点。

(4) 此方法还需进一步完善,尤其是在对浸提剂 pH 控制、浸提环境温度控制、消除形态之间的交叉影响、缩小误差、缩短时间提高工作效率等方面需进一步研究。

5 参考文献

- [1] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 54: 844 - 851.
- [2] 刘文长, 马玲, 刘洪青, 等. 生态地球化学土壤样品元素形态分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2005, 24(3): 181 - 188.
- [3] 朱燕婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 21(3): 163 - 166.
- [4] 周卫, 林葆. 土壤中钙的化学行为与生物有效性研究进展[J]. 土壤肥料, 1996(5): 19 - 22.
- [5] GB 7873—87, 森林土壤矿质全量(二氧化硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷)分析方法[S].
- [6] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 162 - 163.
- [7] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 169 - 170.
- [8] 吴少尉, 池泉, 陈文武, 等. 土壤中硒的形态连续浸提方法的研究[J]. 土壤, 2004, 36(1): 92 - 95.
- [9] 石元值, 康孟利, 马立锋, 等. 茶园土壤中铅形态的连续浸提测定方法研究[J]. 茶叶科学, 2005, 25(1): 23 - 29.
- [10] 徐建民, 候惠珍, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究[J]. 土壤学报, 1998, 35(4): 468 - 474.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》

国内刊号: CN 44 - 1318/TH

国际标准刊号: ISSN 1004 - 4957

国外代号: BM 6013

国际刊名代码 CODEN: FCEXES

邮发代号: 46 - 104

广告经营许可证: 粤 010029

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登电子显微学、质谱学、光谱学、色谱学、波谱学及电化学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在医药、化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、大专院校、医学、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

本刊入选美国化学文摘千种表、俄罗斯《文摘杂志》、《日本科技文献速报》、英国皇家化学学会《分析文摘》(AA)、《质谱公报》(MBS)等。本刊为中文核心期刊,中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、“中国科技期刊精品数据库”收录期刊、《中国科学引文数据库》来源期刊、《中国科技期刊数据库》来源期刊、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国期刊网》全文收录期刊等。

本刊自 2008 年起变更为月刊,国内外公开发行。大 16 开,单价:12.00 元/册,全年 144 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订,并写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期)。

补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部 (邮编: 510070)

电话: (020)87684776 或 37656606

E-mail: fxcsxb@china.com