



水，加氢氧化铵至碱性，充分振荡，此时 Dz 转入水相，静置分层后，弃去四氯化碳相，再每次加入 10mL 四氯化碳，洗涤水相数次，至四氯化碳相几近无色。加入 200mL 四氯化碳，并加盐酸使溶液呈酸性，充分振荡，此时 Dz 重新转入四氯化碳相，静置分层后，将四氯化碳相放入一洁净的 500mL 分液漏斗中，加入 100mL 水洗涤四氯化碳相，必要时洗涤数次。最后将四氯化碳相用干滤纸去水滴，用四氯化碳稀释至 400mL。贮于硬质玻璃瓶中备用。

### 3.7 锌标准溶液

3.7.1 锌标准贮备溶液：100.0 $\mu$ g/mL，称取 0.1000g 高纯锌[预先用盐酸(1+9)洗净表面，然后用水，再用无水乙醇洗净，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 $\mu$ g 锌。

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

3.8 酚酞指示剂：0.1g 酚酞溶于 100mL 乙醇[ $\varphi$ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)=95%]中。

## 4 仪器

分光光度计。

## 5 试样制备

土壤用塑料棒在塑料板上压碎，试样粒度应小于 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：酸性土壤和中性土壤称取 10.0g 风干试样，精确至 0.01g。石灰性土壤称取 25.0g 风干试样，精确至 0.01g。

酸性土壤和中性土壤用 0.1mol/L 盐酸浸提有效锌。将称取的风干土壤放入 150mL~180mL 塑料瓶中，加 50.0mL 盐酸(0.1mol/L)，用振荡机振荡 1.5h，干过滤得清液。

石灰性土壤用 DTPA 浸提剂浸提有效锌。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，干过滤得清液。

6.2.2 萃取分离及测定：吸取部分土壤浸出液(含锌 1 $\mu$ g~12 $\mu$ g)[DTPA 浸出液须先将溶液蒸干，并在高温炉中于 450℃灰化后用 2mL 盐酸(1+1)溶解灰分]移入 125mL 分液漏斗中。加 5mL 柠檬酸铵溶液(400g/L)，加水至约 50mL。加 2 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化铵至溶液刚出现淡红色(pH8.3~8.5)。加入 10mL 0.05g/L 双硫脲-四氯化碳溶液，振荡 3min 萃取锌。此时锌和其他能生成双硫脲盐的金属均进入四氯化碳层。静置分层后，将四氯化碳层放入第二个分液漏斗中，其中盛有 50mL 0.02mol/L 盐酸。在第一个分液漏斗中再加 10mL 双硫脲-四氯化碳溶液作第二次萃取，将四氯化碳层并入第二个分液漏斗中。若第二次萃取时四氯化碳层仍呈明显的紫红色，表明加入的双硫脲-四氯化碳溶液不足，此时应再加 5mL~10mL 双硫脲-四氯化碳溶液进行第三次萃取。最后用 5mL 四氯化碳洗涤水溶液，将四氯化碳与双硫脲-四氯化碳萃取液合并，其中含有全部锌和其他双硫脲金属。弃去水溶液。

将盛有双硫脲-四氯化碳萃取液和 50mL 0.02mol/L 盐酸的第二个分液漏斗振荡 3min 进行反萃取，锌及少数其他金属进入盐酸层。分层后弃去四氯化碳相，用少量四氯化碳洗涤盐酸层两次。

在第二个分液漏斗中加 5mL 400g/L 柠檬酸铵溶液和 2 滴酚酞指示剂，加氢氧化铵调节 pH 至溶液刚呈红色(pH8.3~8.5)，加入约 0.3g DDTC-氯化钠混合粉剂，摇匀后准确地加入 10.00mL 双硫脲-四氯化碳溶液，振荡 5min，此时锌已定量地被萃取到四氯化碳层。弃去水层。加 50mL 0.01mol/L 氢氧化铵，振荡 2min 除去过剩的双硫脲，静置分层。

将四氯化碳层用干滤纸滤入 1cm 吸收皿中，在分光光度计上于波长 535nm 处测量吸光度。从工作曲线上查出相应的锌量。

注 1：双硫脲光度法测定锌必须小心操作，注意防止污染或损失锌。所用的玻璃器皿均应选用不含锌的硬质玻璃制品。

测定过程所用的试剂，都应经过提纯，除去所含的微量锌。普通蒸馏水中含锌，应用不含锌的硬质玻璃蒸馏器重蒸馏，或用离子交换纯水器提纯。所有玻璃器皿除按一般方法洗净外，还应用 6mol/L 盐洗涤一次，并随即用纯水彻底洗去盐酸后使用。

注 2：用 0.1mol/L 盐酸，特别是用 DTPA 浸提土壤是一个非平衡体系。因此影响土壤与浸提剂间的反应速率的因子，都会影响所浸提出的锌、铜等的浓度，因而提取条件必须标准化。例如土壤粉碎程度、振荡时间、振荡强度、提取液的酸度、提取时的温度等都应固定一致，否则测定结果不能与习用的评价标准进行比较。DTPA 浸提法所要求的条件：土壤用塑料棒在塑料板上压碎，通过 2mm 孔的尼龙筛；土壤盛在 150mL 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。

注 3：必须严格控制萃取时溶液的酸度，使之在 pH8.3~8.5，过高或过低的酸度将导致锌萃取不完全。为了准确控制萃取时溶液的酸度，在调节溶液 pH 时最好使用 pH 计而不用酚酞指示剂。

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(1.00μg/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。绘制工作曲线。

## 7 结果计算

按下式计算有效锌的含量，以质量分数表示：

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

式中：

$w_{\text{有效 Zn}}$ ——有效锌的质量分数，μg/g 或 mg/kg；

$\rho$ ——由工作曲线查得测定液中锌的质量浓度，μg/mL；

$\rho_0$ ——由工作曲线查得试样空白溶液中锌的质量浓度，μg/mL；

$V$ ——显色液体积，10mL；

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

$m$ ——试样质量，g。

## 8 参考文献

[1] GB7880-87. 森林土壤有效锌的测定[S]. 北京：中国标准出版社，1987.