

土壤络合态铁测定中某些问题的探讨

朱韵芬 王振权

(中国科学院南京土壤研究所)

用pH10焦磷酸钠提取土壤样品,以邻菲罗啉比色法测定络合态铁。在提取黄壤、灰化土、草甸土时,由于有机质含量较高的影响,使大多数浸出液呈深褐色。必须将有机质氧化,使待测液清亮无色,才能比色测定。在采用高锰酸钾冷消化处理后^[1],待测液很容易引起沉淀,严重影响比色。另外,使用邻菲罗啉比色法,显色时间冗长(24—32小时),结果重现性较差。针对这些问题,进行了试验,现将结果介绍如下。

一、试验结果与问题讨论

(一)显色酸度试验 通常在有机质含量不高,不需要用高锰酸钾冷消化的情况下,邻菲罗啉的显色酸度范围较宽,一般为pH 2—9^[2],均对结果没有影响。而当溶液中有机质高,需经高锰酸钾冷消化时,待测液的酸度则对显色有明显影响。在酸性条件下,用高锰酸钾氧化有机质的同时也将焦磷酸盐水解成正磷酸盐。这些正磷酸盐在一定酸度条件下与铁、铝和锰等所形成的化合物产生沉淀而影响比色。

为此,我们进行了不同显色酸度对铁标准溶液回收率影响的试验。其方法是在50毫升量瓶中,加入2毫升0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 2 ppm Fe标准液,加5% KMnO_4 3滴和1:1 H_2SO_4 (不同滴数)冷消化,加5毫升10%醋酸钠,20毫升0.1%邻菲罗啉显色,其中除 H_2SO_4 可变,其它都为固定量,最后定容、测定pH及进行比色。空白设有加入标准Fe,其它处理相同(表1)。结果表明,当酸度在pH 4以上时,待测液就产生沉淀,即使是空白也发生混浊现象。而在pH 2—3.5之间,则溶液清亮,铁的回收率符合要求。表中显色酸度对铁回收率的影响,虽然表现为正误差(溶液混浊产生的),但通过对溶液中沉淀的分析测定说明沉淀中有铁存在(在空白的沉淀中有锰)。因此,实际上对铁回收率的影响,在显色液混浊时为正误差,澄清后(沉淀后)为负误差。通过试验,我们认为显色酸度应以pH 2—3.5最为适宜。

[2] Bao Xueming, Ding Changpu, Yu Tianren, Zeitschrift Für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 146: 285—294, 1983.

[3] Stock and Davices, J. Chem. Soc., 1371, 1949.

[4] J. 海洛夫斯基等(汪尔康译), 极谱学基础, 科学出版社, 1966.

表1

显色酸度对磷酸铁、锰沉淀的影响(沸水加热比色法)

酸度处理 (1:1 H ₂ SO ₄ 滴数)	pH (pH计测定)						空白 pH	
	2.13 (7)	2.57 (6)	3.39 (5)	4.28 (4)	4.54 (3)	4.83 (2)	3.39 (5)	4.50 (3)
混浊度	清	清	清	++	+++	+	清	+
透光度	57.0	57.0	56.2	42.0	38.5	48.8	-	-
标准 Fe 回收率 (%)	98.0	98.0	100	155.5	172.5	127.5	-	-

注: “+”表示混浊度;

标准 Fe 回收率 % = (实际测定 Fe ppm 数 + 加入 Fe ppm) × 100; 标准 Fe 回收率超过 100% [者均由混浊度“+”引起, 其它均由测定误差引起。

(二)显色温度和显色时间 在有焦磷酸钠和高锰酸钾存在的溶液中, 铁的显色速度很慢, 且要求在室温 25℃ 下放置 24 小时, 实验条件比较苛刻。为了摸索较为易行的显色温度和时间, 我们做了五种处理: 1. 铁标准溶液 (1—5 ppm Fe) 中不加焦磷酸钠和高锰酸钾, 加 1:1 H₂SO₄ 5 滴, pH 控制在 3.4, 室温下显色(图 1, 曲线 A); 2. 铁标准溶液中加入焦磷酸钠, 不加高锰酸钾, 不经过冷消化, 其它试剂与处理 1 同, 室温 22℃ 放置显色 24 小时(图 1, 曲线 B); 3. 同处理 2, 放置显色时间延长至 32 小时(图 1, 曲线 C); 4. 铁标准溶液中加入焦磷酸钠, 加高锰酸钾冷消化(与富含有机质的标本同样处理), 室温 22℃ 放置显色 32 小时(图 1, 曲线 D); 5. 同处理 4, 沸水浴加热显色 3 分钟(图 1, 曲线 E)。以上五种处理的显色酸度都控制在 pH 3.4 左右(加 1:1 H₂SO₄ 5 滴)。第一种处理是通常使用的方法, 由于没有干扰因素, 所以其铁的回收率符合标准, 我们将它作为基准曲线。

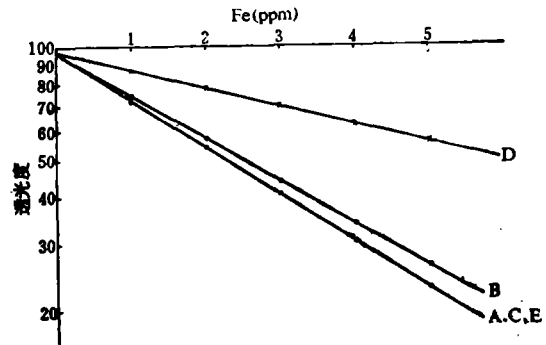


图 1 处理方法不同对 Fe 标准曲线的影响

试验证明, 焦磷酸钠和高锰酸钾在溶液中对铁的显色有明显的干扰作用, 尤其是高锰酸钾的影响更为明显。主要表现在显色延缓和不完全。而通过沸水浴加热显色 3 分钟, 便可以使铁显色完全(曲线 E 和曲线 A 相重合)。曲线 C 虽然也达到了显色完全的目的(也与 E 重合), 但未加高锰酸钾冷消化, 与标本处理不同, 可比性差, 且显色时间冗长, 受室温波动影响较大。再从标准铁的回收率来看, 我们将各曲线与基准曲线 A 对比, B 曲线的回收率为 91%, C 和 E 曲线的回收率均为 100%, D 为 37—38%。沸水浴加热显色可以缩短显色时间和促进显色完全, 且在加热时间较短的过程中对邻菲罗啉无破坏作用。此外, 我们应用此方法测定, 标准曲线一定要与样品同样处理, 否则将 D 曲线的处理当作待测液的处理, 而把 C 曲线的处理作为标准曲线, 那末在 D 曲线中 5 ppm Fe 在 C 曲线上查出时, 则下降到 1.86 ppm, 相当于原来浓度的 37.2%, 由此而产生错误的测定结果。

(三)待测液的混浊现象 调正酸度以后待测液经过冷消化, 有时会有一些混浊现象。这主要是待测液经过酸化(加 1:1 H₂SO₄ 和 5% 高锰酸钾)后引起硅酸脱水和半脱水而造成的, 采用过滤法即可得到解决。

表2 改进方法后 Fe 的回收率试验

标 本 号	样 品 中 Fe 含 量 (ppm)	样 品 中 加 入 标 准 Fe (ppm)	加 标 准 Fe 后 测 得 值 (Fe ppm)	Fe 回 收 率 (%)
海 东, 018—5	3.45	1	4.50	105
海 东, 018—6	3.93	1	5.01	108
广 东 鼎, 54—176	2.20	2	4.13	96.5
广 东 鼎, 54—177	1.61	2	3.60	99.5
广 东 鼎, 54—178	0.72	2	2.67	97.5
海 东, 020—9	2.55	1	3.58	103
海 东, 020—10	2.66	1	3.65	99
$\bar{X} \pm S$				101.2 \pm 4.23
C.V%				4.18

(四)邻菲啰啉显色剂的用量 将显色剂由原来的10毫升增加至20毫升,其显色深度明显加强(2 ppm Fe的透光度由原来的77.6变为57.0),从而说明了增加络合显色剂量后增进了络合能力。

(五)Fe回收率试验 改进法在样品测定中标准Fe回收率的试验见表2。

从表2铁的回收率看,平均值为101.2,标准差为4.23,变异系数为4.18,说明改进后的方法是较稳定的。

二、改进方法和步骤

根据上述试验结果,现将方法确定如下。

(一)试剂制备

1. 0.1M焦磷酸钠溶液(pH10): 称取焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 44.6克,溶于1升4%硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶液中,用10% NaOH和1:4 H_3PO_4 调至pH10,作为提取剂(使用期两天,为了防止产生正磷酸盐,最好现配现用)。

2. 邻菲啰啉溶液: 称1克邻菲啰啉试剂溶于1升蒸馏水中(内含0.1N HCl5毫升)。

3. 铁标准溶液: 称纯铁丝1.000克加167毫升1:1HCl加热溶解,冷却定容至1000毫升,内含1N HCl,为1000ppm Fe标准液。

4. 10%盐酸羟胺溶液。 5. 1:1 H_2SO_4 溶液。 6. 5% KMnO_4 溶液。

7. 10%醋酸钠溶液: 称10克醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中定容至100毫升。

(二)操作步骤

1. 称取2克土样放于100毫升三角瓶中,加0.1M焦磷酸钠溶液50毫升(土液比为1:25—50),加塞后在振荡机(约25℃)中保温振荡2小时。

2. 将其倒入100毫升离心管中,用离心机(5000—6000转/分)沉降分离,上部清液倾出备用。

3. 当天吸取待测液1—2毫升,放在25毫升烧杯中,加5滴1:1 H_2SO_4 ,然后滴加5% KMnO_4 直至溶液保持紫红色不褪为止,放置过夜。

4. 第二天再加2毫升盐酸羟胺,还原过剩的 KMnO_4 及将三价铁还原为低价铁。

5. 将其过滤于50毫升量瓶中,用热蒸馏水洗涤5—6次,加5毫升10%醋酸钠调节pH,

再加20毫升0.1%邻菲罗啉显色剂。

6. 浸入沸腾的水浴中加热3分钟(至红色不再加深为止), 冷却定容, 在721型分光光度计上, 用3厘米比色杯及568或566nm波长比色。

7. 铁的标准曲线的绘制。将1000ppm Fe标准溶液逐级稀释为25ppm Fe, 然后吸取2、4、6、8、10毫升分别放于50毫升量瓶中(即为1, 2, 3, 4, 5 ppm Fe)与待测液同样处理比色测定。

三、结 束 语

改进后的络合态铁比色法简便快速, 适应性强, 待测液的显色不受室内温度变化的影响, 测定结果的变异系数小, 并有良好的再现性。

焦磷酸钠、磷酸盐和 $KMnO_4$ 对比色测定有干扰。其消除的途径如下: (1)将室温显色改为沸水加热显色法, 目的是提高邻菲罗啉的络合能力, 缩短显色时间(由32小时缩为3分钟)。(2)将显色液的酸度由过去pH 2—9进一步限定为pH 2—3.5, 可以防止磷酸铁、铝、锰产生沉淀。(3)加大0.1M邻菲罗啉显色剂的用量, 增强其对络合态铁的络合能力。

用过滤法可以去除由于冷消化引起硅酸脱水的混浊现象, 使测定结果的重现性更好。应再次强调标准溶液与待测液同样处理的重要意义。

参 考 文 献

〔1〕何群、陈家坊, 土壤中游离铁和络合态铁的测定。土壤, 第15卷第6期, 242—244页, 1983。

〔2〕中国科学院土壤研究所, 土壤理化分析, 253—254页, 上海科技出版社, 1978。

《中国农业科学》1986年征订启事

《中国农业科学》是中国农业科学院主办的综合性农牧业科学学术性刊物。主要报道我国农牧业科学在基础理论和应用技术研究方面的学术论文, 重要科研成果的专题报告, 各学科研究的新进展和综述等。读者对象是国内外农牧业科技工作者和院校师生, 农业生产战线上的干部等。

本刊为双月刊, 每册16开本96页, 另附图版2—4页。国内发行每册定价0.80元, 全年4.80元。全国各地邮局办理订阅, 代号: 2—138。1985年11月份开始收订1986年各期, 请勿错过。

国外发行由中国国际书店承办, 代号: BM 43。

〈中国农业科学〉编辑部