

测定土壤氧化铁方法的某些改进

解美珍 杨青萍 李朝玲 虞桃香 熊春贵 吴爱娥 吴继恒

(江西省红壤研究所)

摘 要

实验室的试验结果初步表明:(1)提取土壤无定形铁、络合态铁的适宜温度为25-27℃;(2)提取液放置一周不致影响游离铁、无定形铁和络合态铁的测定结果;(3)比色测定中,游离铁、无定形铁25℃下的显色时间均以24小时较好,也可用沸水浴显色(加热3分钟);络合态铁提取液用 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 处理去除有机质后直接显色优于冷消化后,过滤,再显色的方法。

有关土壤中氧化铁的分离及其测定,已有很多报道^[1-3]。本文主要对无定形铁、络合态铁的提取温度;游离铁、无定形铁、络合态铁提取液的放置时间;比色分析中,游离铁、无定形铁的显色条件、络合态铁提取液有机质干扰的去除等问题进行了一些探讨。

一、方 法

供试土壤为江西省主要类型土壤(表1),土样的分析方法除文中具体说明外,游离铁(以下简称游Fe)用连=亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取,邻菲罗啉比色法测定^[1];无定形铁(以下简称活Fe)用草酸铵缓冲液提取、邻菲罗啉比色法测定^[1];络合态铁(以下简称络Fe)用焦磷酸钠提取^[1]原子吸收法测定。

二、结果和讨论

(一) 提取温度

温度对活Fe、络Fe提取量的影响很大,只有在相同温度条件下进行提取,其结果才具有可比性。通常定为25℃。为进一步探求其允许变幅,我们分别于20℃、23℃、25℃、27℃、30℃等5种温度下进行了活Fe、络Fe提取量的比较。测定结果(表2,3):提取量随提取温度的升高而增加。对各处理间的活Fe和络Fe提取量进行方差分析,F值为27.18和77.99,分别大于相应的极显著临界值3.50和3.79。表明温度对提取量的影响极为显著。进而用新复全距价法^[6]将25℃与其他处理的平均提取量相互成对比较,算出25—30℃的增量小于20—25℃的增量。27℃与25℃之间的差异未达到显著水准,其SR值为2.36和2.78,分别小于相应的SR_{0.05}值2.81和2.86。其余各对都有显著差异,其SR值均大于相应的SR_{0.05}值。亦即仅27℃与25℃的提取量无明显差异。由此可初步认为,活Fe、络Fe的提取温度均以25—27℃为宜,否则,其提取量与25℃时有明显差异。

表 1

供 试 土 壤 概 况

土 壤 代 号	采 样 地 点	土 壤 名 称	母 质	采 样 深 度
1	井 岗 山	黄红壤	花岗岩	0—20cm
2	永 丰	红壤	第四纪红粘土	表层
3	彭 泽	红壤	石英岩	表层
4	怀 玉 山	红壤	玄武岩	0—10cm
5	遂 川	红壤	千枚岩	0—15cm
6	怀 玉 山	黄壤	花岗岩	12—20cm
7	九 连 山	黄壤	砂质岩	0—14cm
8	峡 江	黄泥土	泥质岩	0—12cm
9	武 夷 山	山地黄棕壤	花岗岩	3—18cm
10	庐 山	山地黄棕壤	变质岩	表层
11	九 江	石灰土	石灰岩	0—13cm
12	武 夷 山	山地草甸土	花岗岩	0—10cm
13	余 干	草甸土	河湖沉积物	0—11cm
14	莲 塘	潜育性水稻土	砂质岩	耕层
15	萍 乡	潜育性水稻土	石灰岩	0—12cm
16	萍 乡	潜育性水稻土	紫泥岩	耕层
17	宜 春	潜育性水稻土	石灰岩	0—17cm
18	宜 春	潜育性水稻土	石灰岩	0—15cm
19	进 贤	潜育性水稻土	河流冲积物	耕层
20	鹰 潭	潜育性水稻土	紫砂岩	耕层
21	鹰 潭	潜育性水稻土	紫砂岩	耕层
22	鹰 潭	潜育性水稻土	紫砂岩	耕层
23	省红壤所	潜育性水稻土	第四纪红粘土	0—20cm
24	省红壤所	潜育性水稻土	第四纪红粘土	20—40cm
25	省红壤所	潜育性水稻土	第四纪红粘土	40—60cm
26	省红壤所	潜育性水稻土	第四纪红粘土	0—20cm
27	省红壤所	潜育性水稻土	第四纪红粘土	20—40cm
29	省红壤所	潜育性水稻土	第四纪红粘土	40—60cm
29	波 阳	潜育性水稻土	河湖沉积物	15—22cm
30	都 昌	潜育性水稻土	千枚岩	0—11cm

表2 温度对无定形铁提取量 (Fe₂O₃%) 的影响

提取温度	6	1	9	7	14	2	4	10	17	5	32	13	15	33	16	21	20	25	24	23	8	26	29
20℃	1.48	0.35	1.00	0.96	0.64	0.29	0.28	0.68	0.31	0.17	1.60	0.39	0.54	0.64	0.47	0.86	0.30	0.32	0.30	0.40	0.81	0.74	0.82
23℃	1.50	0.35	1.04	0.97	0.66	0.30	0.29	0.68	0.32	0.17	1.61	0.49	0.54	0.67	0.48	0.67	0.29	0.32	0.46	0.42	0.81	0.74	0.85
25℃	1.52	0.36	1.04	0.98	0.68	0.32	0.30	0.71	0.33	0.18	1.68	0.51	0.56	0.68	0.49	0.67	0.31	0.33	0.46	0.43	0.83	0.76	0.85
27℃	1.52	0.38	1.04	0.98	0.70	0.34	0.30	0.72	0.33	0.18	1.71	0.52	0.57	0.68	0.50	0.68	0.32	0.33	0.48	0.43	0.86	0.79	0.85
30℃	1.57	0.38	1.04	1.01	0.70	0.34	0.30	0.72	0.33	0.19	1.71	0.54	0.56	0.72	0.51	0.67	0.32	0.34	0.49	0.45	0.88	0.79	0.88

表3 温度对络合态铁提取量 (Fe mg/100g土) 的影响

提取温度	1	9	7	14	2	10	32	33	16	21	20	29
20℃	346	525	591	258	164	321	146	34.1	22.8	82.3	28.9	46.8
23℃	429	600	700	299	189	372	170	43.6	33.9	101	36.4	57.3
25℃	436	614	739	307	227	390	182	44.3	34.1	109	38.5	62.0
27℃	439	620	745	311	230	398	185	45.5	35.6	113	40.0	64.1
30℃	461	629	767	317	261	426	211	56.1	43.8	128	45.0	72.1

表4 游离铁浸提液放置时间对测定值(Fe₂O₃%) 的影响

样号	当天	第二天	第三天	第五天	第七天	平均值	标准差	变异系数(%)
18	1.29	1.29	1.35	1.34	1.32	1.32	0.028	2.1
19	1.80	1.76	1.83	1.82	1.78	1.80	0.029	1.6
26	3.17	3.19	3.21	3.21	3.22	3.20	0.020	0.6
29	3.31	3.23	3.24	3.24	3.28	3.26	0.034	1.0
31	3.31	3.30	3.37	3.37	3.36	3.34	0.034	1.0
28	3.25	3.19	3.10	3.25	3.22	3.20	0.062	1.9
27	3.58	3.52	3.55	3.57	3.59	3.56	0.028	0.8
30	3.87	3.78	3.92	3.92	3.85	3.87	0.058	1.5
2	4.05	4.15	4.11	4.08	4.14	4.11	0.042	1.0
3	4.70	4.75	4.72	4.63	4.68	4.70	0.045	1.0

表 5 无定形铁浸提液放置的时间对测定值($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$)的影响

样号	当天	第二天	第三天	第五天	第七天	平均值	标准差	变异系数(%)
28	0.23	0.21	0.23	0.21	0.23	0.22	0.011	5.0
27	0.37	0.35	0.37	0.36	0.37	0.36	0.009	2.5
31	0.40	0.38	0.39	0.38	0.40	0.39	0.010	2.6
18	0.41	0.40	0.41	0.38	0.41	0.40	0.013	3.3
30	0.55	0.53	0.54	0.53	0.54	0.54	0.008	1.5
19	0.67	0.66	0.67	0.64	0.66	0.66	0.012	1.8
26	0.76	0.75	0.75	0.76	0.75	0.75	0.005	0.7
29	0.85	0.87	0.86	0.84	0.86	0.86	0.011	1.3
7	0.98	0.99	1.00	0.98	0.98	0.99	0.009	0.9
6	1.52	1.53	1.54	1.51	1.53	1.53	0.011	0.7
32	1.68	1.67	1.68	1.67	1.68	1.68	0.005	0.3

表 6 络合态铁浸提液放置时间对测定值($\text{Fe mg}/100\text{g土}$)的影响

样号	当天	第二天	第三天	第五天	第七天	平均值	标准差	变异系数(%)
6	947	949	928	940	951	943	9.28	1.0
7	739	756	738	754	729	743	11.3	1.5
10	391	386	388	391	388	389	2.05	0.5
14	307	301	305	309	306	306	2.87	0.9
2	227	227	223	225	226	226	1.57	0.7
32	182	183	180	183	181	182	1.15	0.6
21	109	108	103	108	107	107	2.31	2.2
29	62.0	60.6	62.6	66.4	62.0	62.2	2.17	2.2
20	38.5	38.3	37.9	36.4	37.4	37.7	0.84	2.2
16	34.1	35.0	34.2	33.4	34.6	34.3	0.30	0.9

(二)提取液的放置时间

有资料介绍,氧化铁提取分离后,应于当天测定其含量。为进一步探明提取液的稳定程度,分别于提取分离后的当天、第二天、第三天、第五天,第七天测定各氧化铁的含量(见表4,5,6),结果表明,变异系数均未超出5%,大多小于2%。可见,在本实验条件下,游Fe、活Fe提取分离后,只要在一星期内测定,对结果无显著影响。

(三)测定条件

游Fe、活Fe、络Fe提取液的测定用原子吸收法或邻菲罗啉比色法。

用原子吸收法测定,先分别吸取一定体积的待测液(游Fe 5 ml,活Fe 2—5 ml,络Fe-0.5—10 ml)于50 ml量瓶中,再加入3% SrCl_2 5 ml,摇匀后,游Fe可直接定容、待测;但活Fe、络Fe提取液则因加 SrCl_2 而呈现大量乳白色沉淀,需用HCl促其溶解,即先逐滴加入1:1 HCl,边加边摇,到沉淀明显减少时,改用0.5N HCl,使待测液澄清后再定容。标准系列溶液要加

表7 显色时间对游离铁测定值(Fe, ppm)的影响

样号	1.5时	3时	6时	12时	24时
26	1.77	1.77	1.79	1.78	1.79
29	1.84	1.88	1.82	1.83	1.84
3	2.98	3.05	3.08	3.11	3.10
28	4.20	4.18	4.28	4.40	4.49
27	4.47	4.57	4.76	4.93	4.94
30	5.00	5.13	5.23	5.45	5.48
31	5.03	5.18	5.19	5.48	5.50
2	5.50	5.67	5.88	5.97	5.98

入与待测液等体积的提取剂, 和待测液作相同处理, 同在原子吸收分光光度计上测定其吸收值。此法简便、快速、准确(有关精密度实验数据从略)。本实验用作参比方法, 着重探讨邻菲罗啉比色测定中的某些条件。

1. 显色时间 充分显色是比色分析的关键。通常是在提取液中依次加入盐酸羟胺、醋酸钠、邻菲罗啉溶液后, 放置一定时间, 至红色不再加深为止。一般认为室温 20℃下, 活 Fe、络 Fe 应放置 24 小时, 而游 Fe 放置 1.5 小时即可。但我们在实践中发现, 当待测液

游 Fe 浓度超过 3 ppm 时, 放置 1.5 小时显色不完全, 测定结果偏低, 因而作了游 Fe 显色时间的实验: 将依次加入上述溶液后的待测液和标准系列溶液于 25℃ 恒温下, 分别放置 1.5 小时、3 小时、6 小时、12 小时、24 小时、再定容, 比色, 测定其相应的浓度值(表 7)。由不同显色时间的标准系列溶液的浓度(x)与吸收值(y)计算所得的相应的相关系数(r), 剩余标准差($S_{y/x}$)及误差限(S_x)列入表 8。从表 7、8 看出, 在显色时间 1.5—24 小时范围内, 测定值随显色时间的延长而增加, 但在 12 小时后, 增加缓慢, 显色趋于完全。同时, r 由 0.9932 逐渐提高到 0.9999, $S_{y/x}$ 和 S_x 分别由 0.0155 和 0.8793 (ppm) 逐渐降低到 0.0008 和 0.0114 (ppm), 即比色精度随时间的延长而提高, 当达到 24 小时后, 完全能满足分析要求。因此, 25℃ 下, 游 Fe 显色时间以 24 小时为宜。

表8 显色时间对游离铁比色精度的影响

项 目	1.5时		3时		6时		12时		24时		
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	
编 号	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2	1	0.073	1	0.072	1	0.071	1	0.076	1	0.073
	3	2	0.136	2	0.138	2	0.140	2	0.144	2	0.140
	4	3	0.197	3	0.209	3	0.207	3	0.215	3	0.208
	5	4	0.240	4	0.272	4	0.272	4	0.283	4	0.274
	6	6	0.328	6	0.387	6	0.389	6	0.409	6	0.409
r	0.9932		0.9989		0.9991		0.9995		0.9999		
$S_{y/x}$	0.0155		0.0082		0.0060		0.0044		0.0008		
S_x	0.8793		0.1264		0.0925		0.0649		0.0114		

为缩短比色分析的进程, 笔者引用朱韵芬、王振权^[3]将络合态铁的室温放置显色改为沸水浴显色的成功经验, 对 27 个土样进行了活 Fe、游 Fe 煮沸与室温显色的对比实验。即在提取液和标准系列溶液加入邻菲罗啉后, 分别作如下处理: (1) 沸水浴中显色 3 分钟; (2) 25℃ 恒温下显色 24 小时; 然后分别冷却定容, 并以原子吸收法作参比, 进行对比测定(测定值数据从略), 再用 t 检验法检验各处理与参比法测定值之间的差异(表 9), 表明统计量 t 值均小于查表所得的 $t_{0.05}$ 值, 即各测定值之间不存在显著差异。故游 Fe 和活 Fe 的比色分析, 不论采用 25℃ 下显色 24 小时或沸水浴中显色 3 分钟, 均能获得满意结果。

2. 有机质干扰的去除 络合态铁提取液因含少量有机质而呈不同程度的黄棕色。当土

表 9

不同处理与原子吸收法测定值差异的 t 检验

处 理	游 离 铁				无 定 形 铁			
	\bar{d}	Sd	t	$t_{0.05,27}$	\bar{d}	Sd	t	$t_{0.05,27}$
沸水浴显色 3 分钟	0.000444	0.0503	0.46	2.05	0.000741	0.0186	0.21	2.05
恒温 25℃ 显色 24 小时	0.00889	0.0473	0.98	2.05	0.000222	0.0160	0.72	2.05

表 10 不同处理方法对络合铁测定值的影响

样 号	络合铁测定值(Fe mg/100g±)				有机质含量(%)
	原子吸收法	冷消化过滤	冷消化不过滤	活性炭脱色	
09	614	561	626	281	12.6
06	947	893	1005	538	11.5
14	307	315	395	223	9.71
10	390	322	389	208	8.41
02	227	143	175	86.3	6.87
04	382	191	250	115	6.58
19	93.4	89.8	88.5	81.4	5.34
21	109	109	105	111	4.02
23	97.3	97.0	95.3	81.8	4.2
32	182	179	184	181	3.52
25	65.0	64.8	63.9	59.6	3.26
29	62.0	61.9	58.9	53.1	3.03

壤有机质大于 3% 时, 对比色测定有干扰。为去除干扰, 根据有关报道, 对提取液分别作如下处理: (1) 用 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 冷消化后, 过滤; (2) 用 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 冷消化后, 不过滤; (3) 用活性炭脱色后, 过滤。

分别吸取经上述不同处理的一定体积待测液, 于 50ml 量瓶中, 依次加入 10% 盐酸羟胺 2ml, (摇匀放置数分钟), 10% 醋酸钠 5 ml, 0.1% 邻菲罗啉 20ml, 显色定容。各处理的显色酸度都控制在 3.4 左右^[3]。标准系列溶液与待测液同样处理, 一同比色, 并以原子吸收法为参比, 测出相应的络 Fe 含量(表 10), 进而计算各处理之间及其与土样本有机质含量、原子吸收法测定值的相关系数, 并进行相关显著性检验, 表明各处理中

以处理(1)与有机质含量、原子吸收法测定值的相关性最显著, 似乎说明络 Fe 提取液经 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 冷消化后, 过滤(去混浊), 再显色的方法, 反而不得冷消化后, 不过滤而直接显色的方法, 后者不仅省工, 而且结果更为可靠。此外, 用活性炭脱色的处理与其他各项的相关性虽也很显著但测定结果明显偏低, 用此法去除有机质干扰似嫌不足。

参 考 文 献

- [1] 熊毅等编著, 土壤胶体研究法(土壤胶体第二册), 1985年。
- [2] 何群、陈家坊, 土壤中游离铁和络合态铁的测定, 土壤 15:6, 1983。
- [3] 朱韵芬, 王振权, 土壤络合态铁测定中某些问题的探讨。土壤 17 卷 5 期, 1985 年。
- [4] 范源编著, 农业试验统计方法。河南科学技术出版社, 1983。