

三波长分光光度法 测定土壤中可溶态稀土总量

朱 其 清

中国科学院南京土壤研究所

偶氮氯膦Ⅲ是测定稀土总量的灵敏试剂,已广泛地应用于铸铁、低合金钢中稀土总量的测定。罗庆尧等^{〔1〕}研究并提出了稀土—偶氮氯膦Ⅲ—溴化十六烷基三甲基铵三元络合物体系在强酸条件下测定稀土总量的方法,该法具有更高的灵敏度和选择性,已用于合金钢中微量稀土总量的直接光度测定。冀中忻^①利用该法测定土壤中稀土总量,并用氟化铵掩蔽钛的干扰。但该法钙的允许量仅为2mg,对于石灰性土壤来说,仍不够满意。本文提出的方法利用稀土—偶氮氯膦Ⅲ—溴化十六烷基三甲基铵三元络合物体系直接测定土壤中可溶态稀土总量,采用三波长分光光度法消除钙的干扰,取得满意的结果。

一、试验材料与方法

(一)试剂及其配制

1, 盐酸(1:1):用分析纯盐酸配制; 2, 2.5g/LCTMAB溶液:0.25g溴化十六烷基三甲基铵溶于100ml去离子水中; 3, 950ml/L乙醇(分析纯); 4, 0.5g/LCPAⅢ溶液:0.1g偶氮氯膦Ⅲ溶于200ml去离子水中; 5, 稀土标准溶液:单一稀土标准溶液用光谱纯稀土氧化物配制,浓度为100mg/L。将各稀土标准溶液按下述比例混合成浓度为100mg/L的混合稀土标准溶液:Y:La:Ce:Pr:Nd:Sm:Eu:Gd=4:4:4:2:2:2:1:1。将上述混合稀土标准溶液稀释成5mg/L的标准溶液备用。

(二)仪器

1, 往复式振荡机(180—200次/分); 2, PYE UnicamSP6—350型分光光度计及日立220A型分光光度计, 2cm吸收池。

(三)测定步骤

1, 土壤浸出液的制备:称取10g通过20目筛的风干土于150ml三角瓶中,加入50ml浸提溶液,在往复振荡机上振荡30分钟,过滤,滤液收集于50ml烧杯中。

2, 工作曲线:分别吸取混合稀土标准溶液1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0ml于一系列25ml容量瓶中,各加入6ml盐酸(1:1),摇匀。依次加入2.5g/LCTMAB 1ml, 950ml/L乙醇5ml和0.5g/L CPAⅢ溶液3ml,加水稀释到刻度,摇匀。在SP6—350分光光度计上于波长703、723、743nm处分别测量吸光度 A_{703} 、 A_{723} 、 A_{743} ,按下式计算 ΔA :

$$\Delta A = A_{723} - \frac{A_{703} + A_{743}}{2}$$

① 冀中忻, 稀土—偶氮氯膦Ⅲ—溴化十六烷基三甲基铵三元络合物测定土壤中稀土总量。(内部资料)1982。

以各标准溶液的 ΔA 对其相应的浓度 C 作图。绘制工作曲线(图1)。

3, 样品分析: 吸取5—10ml土壤浸出液(视土壤可溶态稀土含量而定)于25ml容量瓶中, 按作工作曲线的步骤操作, 读取吸光度值并计算 ΔA 值(或用日立220A分光光度计的三波长程序工作, 读取 ΔA 值), 从工作曲线查出并进而计算土壤中可溶态稀土含量。

二、结果与讨论

(一) 各稀土元素的三元络合物吸收曲线

由图2可见, 各稀土元素的三元络合物的吸收曲线相似, 其最大吸收峰值为722—724nm, 混合稀土的吸收峰值为723nm, 极为接近。其克分子吸光度值也极为接近^[1]。

(二) 显色条件 1, 显色酸度: 经试验, 盐酸(1:1)用量为4.5—7.0ml时, 吸光度值稳定, 本法选定为6.0ml; 2, CTMAB用量: 2.5g/L CTMAB用量在0.8—3.2ml时, 吸光度值不变, 本法选定用量为1.0ml; 3, 乙醇用量: 在4—6ml时吸光度值较高, 本法选用950ml/L乙醇5ml; 4, 显色剂用量: CPAⅢ(0.5g/L)用量在2.0—3.5ml时, 吸光度最大, 本法选用0.5g/L CPAⅢ溶液3ml。

(三) 稀土三元络合物的稳定性 稀土三元络合物显色后10—15分钟可稳定, 2小时内不变(表1)。如加入抗坏血酸作掩蔽剂时, 则三元络合物的颜色随时间延长而减退, 但用三波长法测定时, 其 ΔA 值在0.5—1.0小时内可基本稳定。

(四) 干扰离子及消除 根据罗庆尧^[1]、冀中忻^①等的研究, 用RE-CTMAB-CPAⅢ三元络合物测定稀土总量时, 由于体系的酸性较强, 主要的干扰元素为 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{6+} 等。在土壤浸出液中, Ti^{4+} 、 Cr^{6+} 等含量很低, Fe^{3+} 在一般情况下也较低, 对测定无干扰。浸出液中铁含量高时,

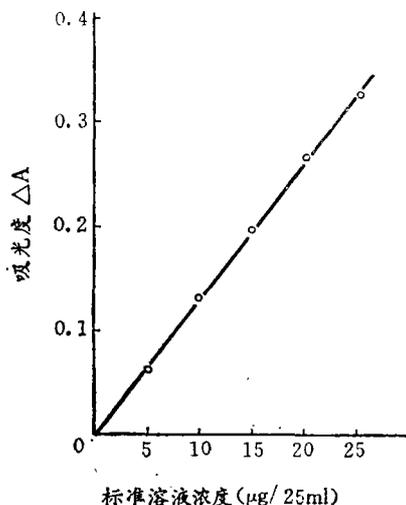


图1 工作曲线

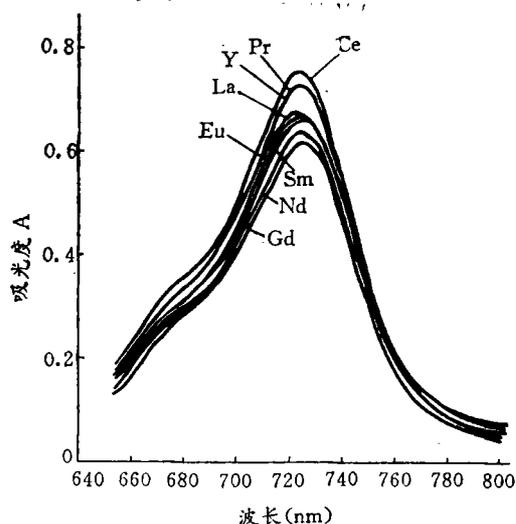


图2 稀土元素的三元络合物吸收曲线

表1 稀土的三元络合物的稳定性

25ml溶液中稀土元素的 μg 数	吸 光 度	
	显色后15分钟	显色后2小时
5.0	0.0613	0.0634
10.0	0.1342	0.1335
15.0	0.1983	0.1958
20.0	0.2654	0.2621
25.0	0.3262	0.3255

① 同前。

可在低酸度下(0.1—0.5mol/L)加入抗坏血酸使 Fe^{3+} 还原,再在高酸度下使稀土显色^[1]。唯钙的容许量较低,在土壤浸出液中钙含量较高时,干扰严重。采用三波长分光光度法^[2],在703、723、743nm三个波长处测定三元络合物的吸光度(图3),计算出 ΔA ,以 ΔA 对浓度作图绘制工作曲线,并在工作曲线上查得试样分析结果。应用此法可有效地消除钙的干扰(表2)。

表2 三波长法消除钙干扰的效果

钙加入量(mg)	吸光度	测得稀土量(μg)	相 对 %
0	0.1319	9.92	100.0
5	0.1328	9.98	100.6
10	0.1371	10.32	104.0
15	0.1310	9.85	99.3
20	0.1317	9.90	99.8

表3 回收试验结果

土号	成土母质	加入稀土量(μg)	测得量(μg)	样品含量(μg)	回收率(%)
1	花岗岩	10	15.4	4.9	105
2	花岗岩	10	18.6	8.6	100
3	红砂岩	10	15.6	5.5	101
4	红砂岩	10	17.7	7.7	100
5	石灰岩	10	12.5	1.5	110
6	石灰岩	10	14.0	3.5	105
7	砂页岩	5	16.1	10.5	112
8	砂页岩	5	16.2	10.9	106
9	砂页岩	5	16.2	11.2	100
10	砂页岩	5	15.9	10.6	106
11	砂页岩	5	16.1	10.6	110
12	第四纪红色粘土	5	20.8	16.2	92
13	第四纪红色粘土	5	20.9	16.4	90
14	河流冲积物	5	15.9	10.4	110

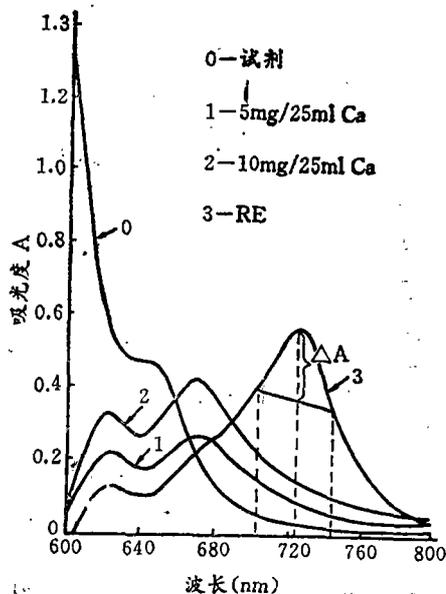


图3 三波长法消除钙的干扰

(五)回收试验及测试精度 用本法进行了回收实验。土壤用 pH4.8 的醋酸钠溶液浸提,土液比为 1:5,振荡时间为半小时。每个土壤浸出液加入 5—10 μg 混合稀土,14组回收试验的平均回收率为 103.4% (表3)。同一试样经 8 次测定,其变异系数为 5.1%。

参 考 文 献

- [1] 罗庆尧、史广昭、曾云鹤,分光光度研究稀土—偶氮胂Ⅲ—溴化十六烷基三甲基胺三元络合物。武汉大学学报(自然科学版),第3期,61页,1981。
 [2] 过乃蓉、罗庆尧、陈震华、曾云鹤,三波长分光光度法的原理和应用。分析化学,第11卷,第6期,第408页,1983。