

双波长分光光度法测定植株中稀土总量

常江 竺伟民 孙劲松

(安徽农业大学)

摘 要

植物样品经混酸($\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$)消化,以 DBC-CPA 显色,采用双波长分光光度法直接测定其稀土总量;钙、硅对此法均无干扰;平均回收率为 101.9%;测定值的变异系数为 5-6%。

二溴-氯-偶氮氯膦(以下简称 DBC-CPA)是一种高灵敏度的新稀土显色剂,它的全称为 2-(4-氯-2-磷酸基苯偶氮)-7-(2,6-二溴-4-氯苯偶氮)1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸,已被广泛地应用于有色合金、土壤等稀土的测定^[1,2],但至今尚未见用于测定植株中稀土的报道。许多研究者认为,用该试剂测定稀土最主要的干扰离子是 Ca^{2+} 。利用萃取分离或直接分光光度法很难取得满意的结果,本试验采用混酸($\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$)湿消化、双波长分光光度法直接测定植株中稀土总量,不仅可以有效地消除钙离子的干扰,而且方法简单实用,适应批量和常规分析。

一、试验材料与方法

(一)仪器

1. Beckman Du-7 分光光度计(美国);2. 恒温电热板。

(二)试剂

1. $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ (2:1) 和 HCl (1:1); 用分析纯酸配制;2. 95%乙醇(分析纯);3. 0.1% DBC-CPA 溶液:称取 DBC-CPA (武汉大学产) 1.0000g,溶于 1000ml 蒸馏水中;4. 每毫升 2mg 钙溶液:称取分析纯氯化钙 2.0000g,溶于 1000ml 蒸馏水中;5. 稀土标准溶液:用纯化过的包头混合氧化稀土(纯度为 99.9%)配制成 $6\mu\text{g}/\text{ml}$ 混合稀土标准溶液备用。

(三)测定步骤

1. 样品分析:称取 0.5000-1.0000g 粉碎的植株样品于 30-50ml 塑料坩埚中,加 6ml 混酸,将坩埚置电热板上消煮(温度 220-240),蒸至近干,取下冷却后转移至 10ml 容量瓶中,定容至刻度。取 5-7ml 上清液于 25ml 容量瓶中,依次加入 7.5ml 1:1 HCl , 7.5ml 95%乙醇, 1.2ml DBC-CPA 溶液,用蒸馏水定容至刻度,摇匀。1 小时后在双波长分光光度计上于波长 587.5 和 648nm 处分别测量吸光度 $A_{587.5}$ 和 A_{648} 。按下式计算 ΔA : $\Delta A = A_{648} - A_{587.5}$,根据标准溶液所做的工作曲线或回归方程计算出植株中稀土含量。

2. 工作曲线:分别吸取 $6\mu\text{g}/\text{ml}$ 的混合稀土标准溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5ml 和 1.0ml $2\text{mg}/\text{ml}$ Ca^{2+} 于一系列 25ml 容量瓶中,按上述测定步骤进行显色,其浓度分别为 0, 0+ 2mgCa^{2+} , 3, 6, 9, 12, $15\mu\text{g}/25\text{ml}$ 。比色后计算出 ΔA 值,以 ΔA 为纵坐标,浓度(C)为横坐标作图,可得一直线;或者按一元线性回归原理算出回归方程($C = a + b\Delta A$)和相关系数。

二、结果与讨论

(一) 显色条件

有关 DBC-CPA 体系的显色条件已有较多研究^{(1)①}, 本法中选用的显色条件如下: 1. 显色酸度: 该体系对酸度的适应范围甚广, 本法中选用 1:1HCl 7.5ml; 2. 显色剂用量: 0.1% 显色剂用量在 1.0—2.0ml 范围内, 络合物吸光度恒定, 本法中选用 1.2ml; 3. 乙醇用量: 据研究, 5—8ml95% 的乙醇吸光度值较高, 且有一定的掩蔽 Ca^{2+} 干挠的作用, 本法中选用 7.5ml; 4. 比耳定律范围: 包头混合稀土标液在 0—20 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内服从比耳定律。

(二) 络合物的吸收曲线及干挠离子的消除

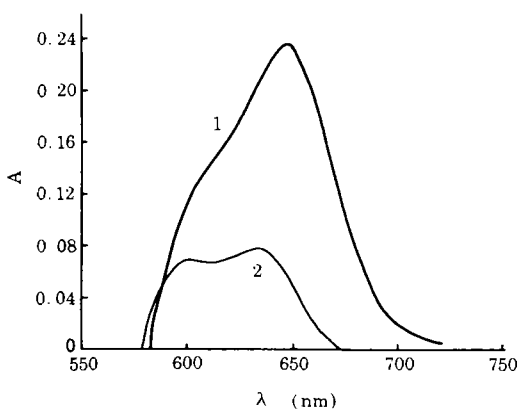
1. 钙干挠的消除: 混合稀土与 DBC-CPA 络合物的吸收曲线的最大吸收峰值在 644—648nm, 试剂的最大吸收峰为 542nm, 钙的吸收曲线则正好套在稀土吸收曲线内 (图 1)。根据两者吸收曲线特性, 利用双波长分析原理, 可以有效地消除钙离子的干挠, 提高测定的灵敏度。

仪器扫描显示, 在 648 和 587.5nm 处钙为等吸收值, 因此, 在稀土和钙的混合溶液中, 利用上对波长的吸收值之差 (ΔA) 来表示稀土浓度, 便可消除钙的干挠。

2. 硅干挠的消除: 根据中国科技大学尹香莲等人的研究^①, DBC-CPA 体系中硅的允许量为 1mg。在测定植株样品时, 尤其是水稻植株样品, 含硅量较高, 往往会干挠测定, 本法中用 $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4$ 混酸消化, 蒸至近干, 使大部分硅脱去, 可较好地消除干挠。

(三) 络合物的稳定性与显色温度

在不同温度下显色、不同时间内取样测定, 络合物均在 1 小时后达到稳定, 至少 24 小时内不变 (表 1)。温度对 ΔA 值有一定的影响, 温度较低 (25 $^{\circ}\text{C}$) ΔA 降低, 35 $^{\circ}\text{C}$ —45 $^{\circ}\text{C}$ ΔA 值几乎不变。



1—混合稀土 6 $\mu\text{g}/25\text{ml}$
2— Ca^{2+} 2mg/25ml

图 1 混合稀土、钙的吸收曲线

表 1 显色温度与时间对络合物 ΔA 值的影响

显色温度 ($^{\circ}\text{C}$)	稀土含量 ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	显色时间 (h)					
		0.5	1	2	3	5	24
25	6	0.071	0.061	0.060	0.062	0.061	0.061
	9	0.100	0.096	0.096	0.096	0.097	0.096
35	6	0.090	0.089	0.072	0.073	0.073	0.073
	9	0.109	0.122	0.110	0.104	0.104	0.103
45	6	0.079	0.074	0.072	0.073	0.072	0.074
	9	0.111	0.106	0.108	0.104	0.105	0.106

(下转封 3)

① 尹香莲等, 新稀土显色剂 DBC-偶氮氟磷与轻稀土元素显色反应的研究及应用, 中国科学技术大学稀土研究资料汇编, 1986。

滨海盐土有效硼含量与作物产量 黄兆山 刘荣根 陆凤鸣 吴梅菊 王伯奎 房金钺(279)
 粘土矿物对土壤腐殖质化学特征的影响 叶 炜 文启孝(封3)

第 6 期

我国红壤的退化问题 赵其国(281)
 土壤积累态磷研究 I. 鲁如坤 时正元 顾益初(286)
 棕壤和褐土的持水性及供水能力 依艳丽 冯永军 刘孝义(290)
 红壤的氧化硅吸附和溶解特性以及与表面性质的关系 何 群 邵宗臣 王维君(295)
 棕壤和草甸土水分扩散率的研究 肖千明 王廷松 张玉龙 陈维新(301)
 碳酸钙与物理粘粒固磷特性的研究 李祖荫 吕家珑(304)
 施肥对红壤有机-无机复合体活性的影响 甘海华 徐盛荣(311)
 砂姜黑土区旱作物灌溉效益分析 朱祥明 孙怀文(314)
 种植作物对耕层土壤水盐动态的影响 孟繁华(319)
 蔬菜的需水性与产量关系 林长英 徐富安 汪仁真(324)
 土壤曲折系数的主要影响因素 徐明岗 张一平 刘渭宁(327)
 灌溉方式对稻田生态系统某些功能的影响 杨茂成 李辉信 胡 锋(330)
 双波长分光光度法测定植株中稀土总量 常 江 竺伟民 孙劲松(333)

(上接第 334 页)

(四)回收试验

吸取 6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ RE 标准溶液 1ml 于塑料坩锅中,按前述实验步骤进行消煮、显色、测定(每 25ml 容量瓶中含 RE3 μg),平均回收率 101.9%,变异系数为 3.5%(表 2)。

表 2 回收试验结果

重 复	I	II	III	平均
测得量($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	2.96	3.17	3.04	3.06 \pm 0.11
回收率(%)	98.7	105.7	101.3	101.9

(五)精密度试验

植株样品中加入不同量的混合稀土标液,同一样品测定 6 次。测定值的变异系数,水稻样品的为 5.3%,小麦样品的为 6.3%(表 3)。

表 3 精 密 度 试 验 结 果

作 物	加入稀土量 ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	测得量 (μg)	样品含量 (μg)	平均 (μg)	CV(%)
水 稻	0	4.30	4.30	4.23	5.3
	3	6.98	3.98		
	4.5	8.91	4.41		
小 麦	0	4.43	4.43	4.39	6.3
	3	7.09	4.09		
	4.5	9.14	4.64		

上述结果表明,该方法测定植株中稀土含量不仅回收率较高,而且具有较高的精密度。

参 考 文 献

- [1] 任英等,DBC-偶氮氯磷与稀土元素显色反应的研究及分析应用,分析化学,第 9 期,1987。
 [2] 章力干等,土壤中可溶态稀土总量的双波长分光光度法测定,土壤通报,第 3 期,1994。