

277-278

氢氧化铁对土壤水浸液的澄清和 NO₂⁻测定的增敏作用

S 151.93

S 153.5

龙小玲 李 霞 张 华

(成都理工学院应用化学系 成都 610059)

摘 要 本文对浑浊的土壤水浸液必须使用的澄清剂进行了选择确定。对于澄清液在 NO₂⁻ - 对氨基苯磺酸- α 茶胺显色体系中所表现出来的增敏作用做出较全面的深入研究。 ϵ 值由 4.60×10^4 提高到 1.28×10^5 , 应用于样品分析, SRD=1.34。

关键词 土壤; 亚硝酸盐; 澄清; 增敏; 铁

氢氧化铁, NO₂⁻

NO₂⁻ 极易被氧化成 NO₃⁻, 其中的氮既是生命元素, 又是污染因子。在土壤的迁移或转化过程中, 其含量受到农业、生态环境等方面的密切关注。土壤中 NO₂⁻ 的测定方面报导甚少^[1-2], 主要缘为对土壤中的 NO₂⁻ 进行水浸溶时, 浸取液呈浑浊状态无法过滤澄清^[3]。作者在解决这一难点的同时, 意外地发现, 氢氧化铁的形成不仅可以对浑浊的土壤水浸液起到迅速澄清的作用, 而且对其后的 NO₂⁻ 显色体系具有一定的增感增敏作用。旋即对此现象进行了全面深入的实验研究并对增敏机理做出了合理解释。将方法应用到土壤中 NO₂⁻ 的测定, 获得令人满意的分析结果。

1 主要试剂、仪器及测定条件

(1) 主要试剂 NO₂⁻ 标准溶液, 称取 120℃ 干燥后的 NaNO₂ 1.5000g, 用二次煮沸冷却后的蒸馏水溶解并定容于 100mL 容量瓶, 此液含 NO₂⁻ 1.0000mg/mL, 用时稀释为 10 μ g/mL; 混合显色剂, 分别称取 α 茶胺 0.67g, 对氨基苯磺酸 2.50g, 数滴冰乙酸溶解, 12% 乙酸溶液定容于两只 500mL 容量瓶中, 使用时再将两液进行等体积混合; Fe³⁺ 澄清剂, 用 Fe₂O₃·HCl 溶解后配制成含 Fe³⁺ 10mg/mL, 其余所使用的 HCl、HAc、NH₄OH 等试剂均为分析纯。

(2) 主要仪器 721 分光光度计(四川分析仪器厂); PXJ-1B 数字式离子计(江苏电分析仪器厂); 50mL 比色管若干。

(3) 测定条件 实验表明, 对 2 μ g/50mL 的 NO₂⁻, 混合显色剂用量 3.5mL, 显色时间 30min 以后, 在 525nm 处具有最大吸收峰, 且在 0~8 μ g/50mL 范围内呈现良好的线性关系。

2 澄清剂的选择及浸样条件

(1) 澄清剂的选择 对于非常浑浊的土壤 NO₂⁻ 水浸液进行了三种澄清剂的对比试验, 结果见表 1。当在 NO₂⁻ 水浸液中加入一定量的 Fe³⁺, 由于溶液显微酸性(pH 1-2), 即用极稀的 NH₄OH 或 NaOH 溶液小心中和(pH=5-6), 立即可见棕红色的 Fe(OH)₃ 沉淀, 浑浊的 NO₂⁻

水浸液迅速变得清澈透明,且极易过滤。实验同时表明,Fe³⁺澄清剂使用量在5—50mg范围内,对其后的NO₂⁻显色体系中的增敏作用趋为一致。

表1 NO₂⁻水浸液澄清剂选择

澄清剂	石英砂	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃
实验现象及结果	过滤速度快,但水浸液仍然浑浊,无法比色测定。	过滤速度极慢,且水浸液浑浊,无法比色测定。	水浸液迅速澄清,且过滤速度极快,可进行NO ₂ ⁻ 比色测定。

(2) 浸样条件 分别对土壤粒度、浸取体积及时间进行了实验条件的选择确定,结果表明:土壤粒度为180目、1克样品,水体积为20mL,浸溶3h,NO₂⁻浸出量最大。

3 Fe(OH)₃对NO₂⁻显色体系的增敏影响及结果讨论

(1) 实验方法 在多只小烧杯中,每次加入2μgNO₂⁻,20mL H₂O、10mgFe³⁺,稀NH₄OH调节不同pH值,过滤到50mL比色管,按1.3节各条件测定NO₂⁻吸光度。

(2) Fe(OH)₃对NO₂⁻的增敏率 结果表明(表2),经过Fe³⁺处理后的吸收值,比未经Fe³⁺处理而直接显色的吸收值存在相当明显的增感增敏作用。且随着显色后放置时间的增长,增敏率呈逐渐上升的趋势,最高达到177.50%,3h后,A值趋于平缓并下降。初步表明,此增敏现象与Fe(OH)₃的形成及放置时间的长短密切相关。

表2 Fe(OH)₃对NO₂⁻显色的增敏率

处理方式	直接显色		经Fe ³⁺ 处理后显色			
显色放置时间(min)	30	5	15	30	60	90
吸光度(A)	0.080	0.183	0.198	0.204	0.215	0.222
A值增敏率(%)	0.00	128.75	147.50	155.00	168.75	177.50

(3) Fe³⁺残余量 在NO₂⁻显色前采用磺基水杨酸比色法测定10mgFe³⁺经沉淀过滤后的残余量,结果统计于表3。可知,10mgFe³⁺在pH=5时沉淀并不十分完全,且随着沉淀放置时间增长,还存在一定的“解沉”作用,导致滤液中Fe³⁺含量逐渐增多,同时对1克土壤样所含水溶性铁进行测试,累计含铁量可高达117μg/50mL,该微克级含铁量对NO₂⁻显色体系颜色并无影响,但确有明显的增敏作用。

表3 10mgFe³⁺沉淀后的残余量

沉淀放置时间(min)	5	10	15	30	60	90
Fe ³⁺ 残余量(μg/50mL)	2.25	3.10	6.50	8.28	10.88	41.20

(4) Cl⁻、NH₄⁺对显色体系的负影响 试验了除Fe³⁺以外人为引入的Cl⁻、NH₄⁺对NO₂⁻显色体系的增敏影响,结果表明,两者均对显色体系产生负值作用。当NH₄⁺含量在4—20μg/50mL时,吸光度下降率从8.57%降至37.14%;当Cl⁻含量在15—5000μg/50mL时,吸光度下降率从15.38%降至61.54%。除此之外,Ac⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的小量存在也同样表现出负效应。参考表2结果,可进一步说明,Fe³⁺对NO₂⁻显色体系的正效应是在抵消了Cl⁻、NH₄⁺、Ac⁻等离子产生的负效应情况下还具有177.50%的增敏率,其增敏作用极其明显。

(5) 沉淀酸度对增敏率的影响 试验了在不同pH条件下Fe(OH)₃的形成对NO₂⁻显色体系的增敏影响,结果归纳于表4。可知,沉淀酸度在pH=3时,溶液中残留的铁量最高,增敏率最大。当pH<3时,Fe(OH)₃形成不完全,土壤水浸液仍呈浑浊状,无法比色。当pH>3时,随着Fe(OH)₃沉淀完全,溶液中残留的铁量越来越少,对NO₂⁻显色体系的增敏率也越来越

弱。当 $\text{pH} > 6$ 时, 溶液中 Fe^{3+} 残留量与 Fe^{3+} 加入量多少已经无关, Fe^{3+} 由 5mg 增加至 100mg 时, 其残留铁量仅在 2.5—3 μg 之间变化, 此时对 NO_2^- 显色体系起增敏作用的作者认为主要是土壤中水溶性铁。

表4 沉淀酸度对 NO_2^- 增敏率影响

沉淀酸度(pH)	未经沉淀	3.0	3.5	4.0	4.5	>6
残余铁量($\mu\text{g}/50\text{mL}$)	/	35.75	21.17	16.31	4.25	2.50
吸光度(A)	0.070	0.105	0.100	0.098	0.095	0.091
增敏率(%)	0.00	50.00	42.86	40.00	35.71	30.00

(6) 对增敏机理的认识 NO_2^- - 对氨基苯磺酸 - α 萘胺这一红色基团先以分散状态存在于溶液中吸收 525nm 处的光子并不强烈, 故灵敏度一定 ($\epsilon = 4.60 \times 10^4$)。在 $\text{pH} = 3$ 时, 未被沉淀完全的 Fe^{3+} 以及土壤中水溶性 Fe^{3+} 在弱醋酸环境中形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体并稳定存在, 该胶体可分别吸附溶液中的 NH_4^+ 、 Cl^- 或 Ac^- , 使其成为亲水性胶体, 此时, 染料分子迅速以磺酸基接近胶束表面, 与胶束外层的阴离子 (Cl^- 或 Ac^-) 交换, 从而导致染料分子在胶束表面发生“定向浓集”作用^[4,5], 故使显色分子的有效生色面积大大增加, 颜色加深, 灵敏度提高至 $\epsilon = 1.28 \times 10^5$ 。

4 样品分析

(1) 方法 称取 -180 目土壤样 1 克于小烧杯中, 用 20mL 二次蒸馏水浸溶 NO_2^- 3h, 不断搅拌。加入 10mg Fe^{3+} 澄清剂, 稀 NH_4OH 或 NaOH 调节 $\text{pH} = 3 \sim 4$, 滤纸过滤浸液于 50mL 比色管中, 水洗沉淀 5~6 次, 加入 3.5mL 混合显色剂, 水稀至刻度。标准系列用 Fe^{3+} 同步处理, 30min 后照测定条件比色各点吸收值。

(2) 结果 对 5 件土壤样进行加标与实测的多次平行测定, 结果统计于表 5。可知, 通过 Fe^{3+} 处理溶液, 不仅可使浑浊的土壤水浸液迅速澄清, 达到比色目的, 同时利用其增敏作用可使 NO_2^- 检测的灵敏度大大提高。分析结果还表明, 多次平行测定的重现性是好的, 加标回收与实测结果的对应值也很好, RSD 仅为 1.34%, 完全符合分析误差要求。

表5 NO_2^- 比色分析结果对照

样品编号	95A05011		95A05012		95A05013		95A05014		95A05015	
加入 NO_2^- (μg)	0.2	/	0.2	/	0.2	/	0.2	/	0.2	/
测出 NO_2^- (μg)	1.10	0.90	1.08	0.89	1.09	0.90	1.08	0.90	1.13	0.94

* 每个测定值均为 5 次测定的平均结果

参 考 文 献

- 1 张贵珠, 刘喜军. 停流式流动注射催化光度法测定水中痕量 NO_2^- 的研究. 高等学校化学学报, 1993, 14(4): 492~494
- 2 邓毓芳, 邱华. NO_2^- - 品红 - 8 羟基喹啉吸附波的研究及痕量 NO_2^- 的测定. 分析试验室, 1994, 13(3): 55~56
- 3 李耀华. 快速澄清土壤水浸液方法中某些问题的探讨. 土壤通报, 1985, 16(3): 129~131
- 4 北京大学分析化学教研室编. 胶束增溶分光光度法. 北京大学出版社, 1973, 21~28
- 5 郑忠. 胶体分散化学的空缺稳定理论. 大学化学, 1988, 3(4): 10~13
- 6 陈宗琪, 戴国禹. 胶体化学. 高等教育出版社, 1983, 150~153