

8-羟基喹啉(pH8.3)分光光度法测定酸性土壤中的可溶性铝

李九玉^{1,2} 徐仁扣¹ 季国亮¹

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 8-羟基喹啉(pH8.3)分光光度法对酸性土壤中的可溶性铝测定的研究表明, Al 标准曲线的线性范围为 0~50 μmol/L, 相关系数 $R^2 = 0.9999$, 表观摩尔吸光系数为 $1.995 \times 10^4 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 回收率在 98.7%~106.8% 之间, 该方法重现性好, 选择性高。

关键词 8-羟基喹啉; 分光光度法; 酸性土壤; 可溶性铝

中图分类号 S153

在我国南方热带、亚热带地区分布着大面积的酸性土壤^[1], Al 毒是这类土壤上作物生长不良的主要限制因素。Al 的生物毒性与其在土壤中的可溶部分关系密切, 因此测定酸性土壤中的可溶性 Al 对于评价 Al 的植物毒性具有一定实际意义。

可溶性 Al 的分析方法包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法、色谱法、中子活化法、紫外—可见分光光度法和各种电化学方法等。原子吸收光谱法、原子发射光谱法、色谱法、荧光光度法等操作复杂, 花费高, 存在一定的干扰; 中子活化法虽然是一种非常灵敏的测定方法, 且没有干扰, 无需对样品进行前处理, 但需一个核反应堆, 对测定条件要求高; 各种电化学方法则相对繁琐且灵敏度低。紫外—可见分光光度法在溶液 Al 的测定中有广泛的应用, 其所用的有机络合剂有 Al 试剂、试铁灵、二甲酚橙、羊毛铬花青 R、邻苯二酚紫、8-羟基喹啉等。Al 试剂、试铁灵和二甲酚橙只有中等的测定灵敏度, 且反应过程中需加热; 羊毛铬花青 R 虽有很高的灵敏度, 但易受氟和磷酸根的干扰, 且与 Al 形成的络合物稳定时间仅为 10min。与以上各种方法相比, 8-羟基喹啉(pH8.3)分光光度法具有灵敏度高, 干扰少的特点, 并且通过有机溶剂萃取(常用萃取剂有乙酸丁酯、氯仿、甲基异丁酮等), 可改变待测液与萃取液的体积比, 对待测液起浓缩作用。因此, 即使对含 Al 量很低的样品也可取得满意的效果。另外, 该方法还可将可溶性 Al 中的总单核 Al 与聚合形态 Al 区分开^[3, 4]。该方法在国外已得到了广泛的应用^[2], 但至今为止国内还很少有人使用^[4, 5]。本文对这

一方法作简要介绍。

1 材料和方法

1.1 方法原理

8-羟基喹啉与 Al 在 pH8.3 条件下形成稳定络合物, 由于该络合物在水中的溶解度低但可溶于乙酸丁酯、氯仿、甲基异丁酮等有机溶剂中, 因此采用有机溶剂将反应形成的络合物萃取出, 再用紫外—可见分光光度计进行测定。

1.2 仪器

752 分光光度计, 石英比色皿, 除移液管和容量瓶外实验所用容量器皿均为聚乙烯塑料制品。容量器皿使用前需在稀 HNO₃ 中浸泡, 洗涤后再用去离子水冲洗干净。

1.3 溶液的配制

Al 标准溶液: 准确称取纯 Al 箔(含量不少于 99.5%) 0.2698 g, 在 20 ml 浓 HCl 中完全溶解后, 移入 1L 容量瓶中定容至刻度, 此溶液浓度为 0.01 mol/L。以此溶液为母液, 根据需要配置成其他浓度的 Al 标准溶液。

8-羟基喹啉溶液(25 g/kg): 称取 2.5 g 8-羟基喹啉溶解在 6.5 ml 冰醋酸中, 用去离子水定容至 100ml, 贮于塑料瓶中, 避光低温下保存。

酚红指示剂: 称取 0.1 g 酚红并溶于 28 ml 0.01 mol/L NaOH 中, 稀释至 250 ml, 贮于塑料瓶中。

0.5 mol/L 的氨水 量取 17 ml 浓氨水稀释至 500 ml, 贮于塑料瓶中。

pH8.3 含 20 g/kg 的 NH₄AC 缓冲溶液 称取 100 g

NH_4AC ，溶解并定容至 500 ml，再用浓氨水将溶液 pH 调至 8.3。

100 g/kg 的盐酸羟胺和 1 g/kg 的邻啡罗林混合液：称取 10 g 盐酸羟胺，溶解后转入 100ml 的容量瓶，再称取 0.1 g 邻啡罗林，加几滴浓盐酸溶解转入上述容量瓶，定容至 100 ml。

1.4 测定方法

土壤提取液的制备：称 10 g 风干土于 150 ml 三角瓶中，加入 1 mmol/L 的 KCl 溶液 50 ml，恒温 (25) 震荡 2 h 后离心过滤。

土壤溶液中总单核 Al 的测定方法：在 50 ml 聚乙烯塑料离心管中加入不多于 15 ml 的土壤提取液，并用水稀释至 15 ml，用微量加液器加入 1.0 ml 8-羟基喹啉溶液，加 3 滴酚红指示剂，在摇动的情况下，滴加 0.5 mol/L 的氨水至溶液刚好变红，迅速用微量加液器加入 1.0 ml pH8.3 的 NH_4AC 缓冲溶液和 5 ml 乙酸丁酯，盖紧管盖，并剧烈摇动 15 s，放置至少 30 s 让水酯分层。然后用加液器吸取上层乙酸丁酯溶液，用紫外 可见分光光度计在 395 nm 的波长下测定吸光度。用同样的方法制作 Al 标准曲线，以不含 Al 的 8-羟基喹啉乙酸丁酯溶液作空白。如果加入乙酸丁酯后酯相颜色呈蓝色，说明溶液中有 Fe 的干扰，此时需重新取一份待测液，加入 1.0 ml 盐酸羟胺和邻啡罗林的混合溶液以掩蔽 Fe，然后再按上述步骤进行。每次测定后，用无水酒精将比色皿洗净，然后用电吹风将其吹干，再进行下一次测定。

溶液中的总酸溶性 Al 的测定方法为：将土壤溶液用 5 mol/L 的浓 HCl 酸化至 pH 1.0 并放置 1 h 后用上述方法测定。从总酸溶性 Al 中扣除总单核 Al，即为溶液中的酸溶性 Al。

2 结果和讨论

2.1 工作曲线

按上述方法配制一系列的 Al 标准溶液并测定其吸光度，绘制工作曲线 (图 1)。结果表明 Al 在 0 ~ 50 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内都遵守比耳定律，线性回归方程为： $Y = 0.0202 C - 0.0025$ (Y 为吸光度，C 为 Al 浓度，单位为 $\mu\text{mol/L}$)，相关系数 $R^2 = 0.9999$ ，表观摩尔吸光系数为 $1.995 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。说明本方法测定的线性范围比较宽，且灵敏度较高。在 1 个月内 3 次测定的同一浓度的标准溶液吸光度的相对偏差在 6.7% 以内，说明该方法的重现性很好

(图 2)。

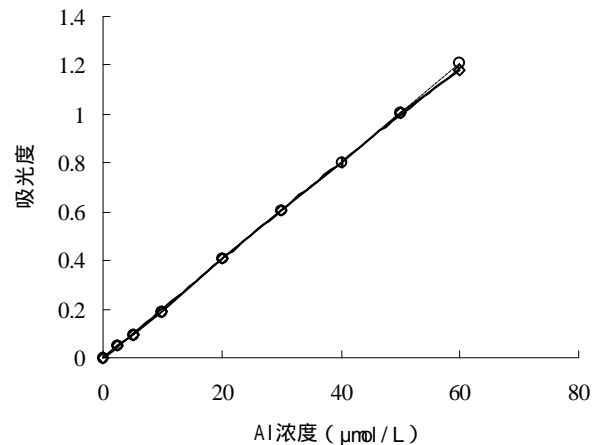


图 1 工作曲线

Fig.1 Work line for Al determination

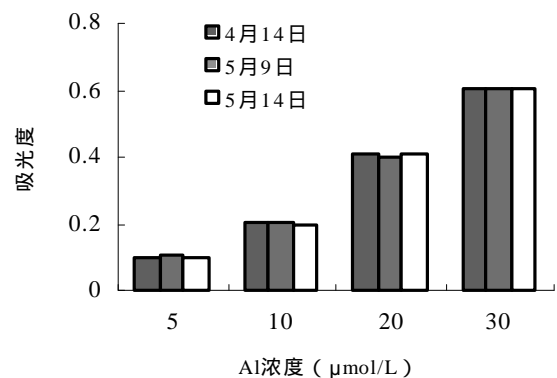


图 2 测定结果的重现性

Fig.2 Reproducibility of the results

2.2 共存离子的影响

在 $2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ Al 存在的条件下，设定测定结果的相对误差在 $\pm 5\%$ 的范围内，进行干扰离子的影响试验。结果表明，草酸根、柠檬酸根和磷酸根的浓度 $< 1 \text{mmol/L}$ 时，硫酸根的浓度 $< 10 \text{mmol/L}$ 时， K^+ 、 Na^+ 的浓度 $< 1 \text{mol/L}$ 时，这些离子对 Al 的测定基本无影响。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cd^{2+} 允许存在的最大浓度分别为 5 mmol/L、10 mmol/L 和 0.1 mmol/L。在有隐蔽剂存在时，Fe 允许存在的最大浓度为 0.1 mmol/L。F 对测定有一定的影响，它允许存在的最大浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 。重金属离子 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 对测定有比较大的干扰，它们允许存在的最大浓度分别为 5 $\mu\text{mol/L}$ (Mn^{2+})、2 $\mu\text{mol/L}$ (Pb^{2+} 和 Zn^{2+})、1 $\mu\text{mol/L}$ (Cu^{2+})。但在绝大多数未受污染的土壤中这些离子的含量很低，不会影响 Al 的测定。

2.3 土壤提取液中可溶性 Al 的测定及回收试验
选择我国南方不同省份的几种酸性土壤，用此方法测定土壤提取液中可溶性 Al 含量。结果如表 1

所示。测定结果表明，加标回收率在 98.7% ~ 106.8% 之间，说明用该方法测定土壤可溶性 Al 能取得满意的结果。

表 1 加标回收试验结果

Table 1 The results of recovery test

土壤样品	土壤提取液 pH	可溶性 Al 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	加标后实测浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 (%)
福建连城红壤	4.97	3.27	6.67	9.85	98.7
福建福安红壤	4.92	7.51	6.67	14.49	104.7
广东赤红壤	4.31	13.99	16.67	30.33	98.0
江西进贤红壤	4.76	15.58	16.67	33.38	106.8
江西铅山红壤	4.70	9.65	6.67	16.33	100.2
贵阳花溪黄壤	4.10	18.17	16.67	35.27	102.6

3 注意事项

用此方法测定土壤溶液中的总单核 Al 时，建议在固液相分离后的 12h 内完成测定，以免过长放置过程中 Al 的水解。本文所用的萃取剂乙酸丁酯是挥发性的，长期吸入对人体有害，建议在通风的环境中萃取和测定。

参考文献

1 熊毅, 李庆逵. 中国土壤. 第 2 版. 北京: 科学出版社,

1987, 39 ~ 84, 559 ~ 571

2 Sposito G. The environmental chemistry of Aluminum. CRC Press, Inc., 1996, 1 ~ 39

3 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. 土壤, 1998, 30 (4): 214 ~ 217

4 Xu RK, Ji GL. Chemical species of Aluminum ion in acid soils. Pedosphere, 1998, 8 (2): 127 ~ 133

5 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响. 土壤学报, 2002, 39 (3): 334 ~ 340

DETERMINATION OF SOLUBLE AL IN ACID SOIL SOLUTION USING SPECTROPHOTOMETRY WITH 8-HYDROXYQUINOLINE AT pH8.3

LI Jiu-yu^{1,2} XU Ren-kou¹ JI Guo-liang¹

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A spectrophotometry based on the extraction of the 8-hydroxyquinoline complex (at pH8.3) into butyl acetate was introduced to determine the soluble Al in acid soil solutions. The linear range of the determination is from 0 to 50 $\mu\text{mol/L}$ with a significant correlation (R^2 : 0.9999). The method is sensitive with an apparent molar absorptivity of $1.995 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. The results from recovery test showed that the recovery rate was from 98.7% to 106.8%.

Key words 8-Hydroxyquinoline, Spectrophotometry, Acid soil, Soluble Al