

土壤中硅的比色法测定中若干问题

朱韵芬 王振权

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中活性硅和游离硅的含量,无论从植物营养的角度来考虑,还是从土壤的发生分类观点来衡量,都已越来越被人们所重视。硅的定量测定,作为常规的比色法已被广泛地应用了。但是,对比色法的测定条件、待测液的制备和试剂的相互适应性等方面,又常常被人们所忽视^[1,2,3]。现根据存在的问题和试验的结果讨论如下。

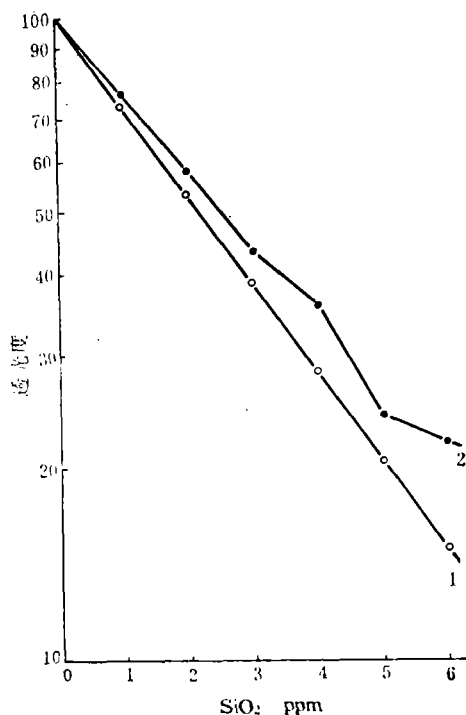
一、测定条件的影响

(一)器皿的选择与洗涤

对玻璃器皿的要求是硅比色法的基础。用未经特殊处理的器皿进行空白试验,透光度为84.5,经处理后空白试验为92.5,二者之差为8.0,可见误差之大非同一般。因此,要获得理想的结果,就必须选择质量较好,同一型号的硬质玻璃器皿。先将其用60—70℃的1:10 HCl处理,去除附着在器皿上的偏硅酸盐或正硅酸盐,然后用1:3 氨水浸泡洗去硅凝胶或游离硅,最后用自来水和蒸馏水充分冲洗(如当天不用,最好盛满蒸馏水浸泡过夜)备用。

(二)硅钼蓝显色温度和控制

硅钼蓝是经硅钼黄显色后,再加还原剂变为蓝色的比色法。其灵敏度高,显色后稳定时间长,它优于硅钼黄法。但硅钼蓝显色的成败,首先取决于硅钼黄的显色速度及其稳定时间。对此有各种不同的看法,有人认为硅钼黄显色速度与硅的浓度有关,有人认为关键是显色时间^[1]。我们认为,在相同酸度条件下,显色时的温度和时间起决定作用。



1——严格控制硅钼黄显色稳定时间(5±1分钟);
2——未严格控制硅钼黄显色稳定时间(5—20分钟)。
(两曲线均用硫酸亚铁铵还原显色)

1图 硅钼黄显色时间不同对硅钼蓝标准曲线的影响

试验证明,严格控制在30—35℃,稳定时间为 5 ± 1 分钟,由硅钼黄充分显色,然后加入还原剂(硫酸亚铁铵)变为硅钼蓝,定容摇匀后放置20分钟比色,其再现性较好(图1,曲线1)。否则即使在30℃左右的温度下,不准确地控制硅钼黄显色时间(5—20分钟)[2,3],也会引起较大误差(图1,曲线2),使测定结果不能应用。

(三)标准曲线的处理和还原剂的选择

SiO_2 标准曲线的制备,通常要求与待测液同样处理。以往使用的还原剂为硫酸亚铁铵。当标准溶液不加空白试剂,也不与待测液同样处理时,曲线的线性关系较好(图2,曲线1)。但将空白试剂加入到标准溶液中与待测液同样处理后(即同样进行高锰酸钾热消化等),使曲线产生偏差(图2,曲线2)。我们通过试验,证明用抗坏血酸替换硫酸亚铁铵作还原剂,效果甚好(图2,曲线3和4),不管是否与待测液同样处理,标准曲线的线性关系都很好,两条曲线基本重合,从而既保证了测定范围,又提高了测定结果的可靠性。

(四)待测液的制备与显色剂的匹配

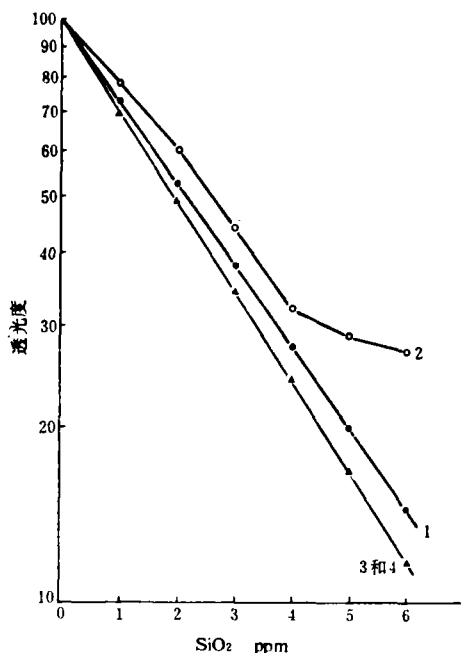
考虑到不同盐类对硅比色法的影响,特别是硫酸根与氯根对显色有不同影响。为了使被测标本有相对一致的比色条件,必须统一显色条件。如果使用硫酸钼酸铵系统,就要从待测液的制备开始注意防止氯化物的参与,在提取时加入的电解质是硫酸钠,则中和待测液所用的酸和显色时所规定的酸都须用硫酸。如果用盐酸钼酸铵系统比色,则提取和制备过程都须用氯化物和盐酸。

(五)待测液颜色的处理

当待测液由于有机质的影响有颜色时,通常用高锰酸钾冷消化或热消化或高硫酸铵氧化去除之,过剩酸用碳酸钠中和而不能用氢氧化钠中和,否则当碱液过量时,容易形成氧化锰沉淀,即使再加过量酸也不易溶解,从而干扰比色测定。如用高硫酸铵氧化去除有机质时,要将待测液加9N硫酸5滴酸化,加水调节溶液至20毫升左右,在电炉上加热煮沸约15分钟,浓缩至5—10毫升即可使过剩的高硫酸铵完全分解。

(六)其它干扰因子的排除

一般硅钼蓝的显色是在50毫升量瓶内进行的,加入还原剂之前不仅温度要控制在30—



- 1——标准 SiO_2 曲线, 用硫酸亚铁铵还原显色;
- 2——标准 SiO_2 曲线与待测液同样处理, 用硫酸亚铁铵还原显色;
- 3——标准 SiO_2 溶液用 6N H_2SO_4 和 1.5% 抗坏血酸还原显色;
- 4——与3同, 并与待测液同样处理后再显色测定。

图2 不同还原剂和不同处理方法对硅钼蓝标准曲线的影响

35℃, 而且为了防止由于显色体积太大, 引起酸度不同和显色的差异(图3), 从而造成测定的误差, 所以显色时溶液体积要控制在一定范围, 一般为30毫升左右, 在测定同一批样品时, 应尽量使标准溶液和待测液的体积基本一致(30毫升左右), 并都应同样进行pH的调节。

二、改进后的测定方法

(一) 试剂配制

1. 5%钼酸铵溶液: 称取5克钼酸铵于82毫升60℃的蒸馏水中, 慢慢加入18毫升6N硫酸溶液。

2. 1.5%抗坏血酸还原剂: 1.5克抗坏血酸用6N硫酸溶解定容至100毫升(现用现配)。

3. 2,6-二硝基酚: 0.2克指示剂溶于100毫升蒸馏水中。

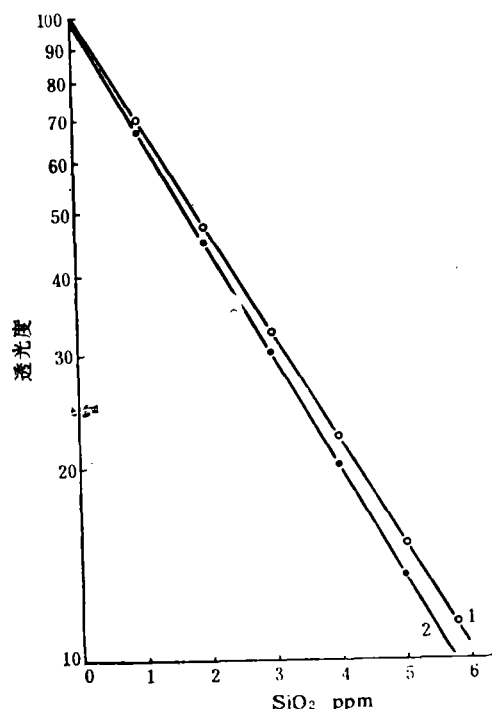
(二) 操作步骤

吸取待测液*(碱提取液2毫升, Tamm提取液或DCB提取液都为10毫升, 碱提取液如果有机质含量不高, 则不需预处理可直接用硅钼蓝法测定), 于50毫升量瓶中, 加1.5毫升6N硫酸及2毫升3%高锰酸钾溶液, 将量瓶放在沸水浴中加热半小时消化, 破坏提取液中干扰物质如草酸—草酸铵, 连二亚硫酸钠—柠檬酸钠, 有机物颜色等, 如发现紫红色褪去, 则用滴管继续滴加高锰酸钾溶液(也可用放置过夜冷消化法), 直至在水浴中加热的量瓶内溶液不再褪色, 呈棕色或淡紫色为止, 然后趁热用4%草酸调节, 褪去紫色或棕色成无色溶液, 再用约0.1%高锰酸钾和0.1%草酸反复调节使溶液呈微红色为止。而后加一滴2,6-二硝基酚指示剂, 用饱和无水碳酸钠和约0.1N硫酸调节pH至微黄色为止。此时量瓶中体积应保持在30毫升左右, 在温度为30—35℃下(冬天放在35℃烘箱保温15分钟左右)加5%钼酸铵硫酸溶液2.5毫升, 摇匀放置 5 ± 1 分钟, 分别加入4%草酸5毫升、1.5%抗坏血酸5毫升, 以蒸馏水定容摇匀, 20分钟后(冬天仍需放入35℃烘箱中)在721型比色计上用660nm波长, 1厘米比色杯进行比色测定。

将500ppm二氧化硅标准溶液稀释成50ppm, 分别吸取此液0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6毫升于50毫升量瓶中, 加入空白提取液(吸取量与样品同), 与待测液同样处理, 进行比色, 读取透光度, 在半对数坐标纸上绘制曲线, 再以待测液比色的透光度在曲线上查得相应的ppm, 求得样品的二氧化硅含量。

(三) 结果计算:

* 碱提取液为0.5N NaOH溶液。Tamm提取液为pH3.2草酸—草酸铵溶液。DCB提取液为连二亚硫酸钠、柠檬酸钠和碳酸氢钠溶液。



1——抗坏血酸还原法(高硫酸铵氧化有机质)
2——同1, 但比1显色酸度大0.03N H₂SO₄。

图3 还原剂相同, 而显色酸度不同的硅钼蓝工作曲线

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{ppm} \times \text{显色体积} \times \text{稀释倍数}}{\text{土重} \times 10^6} \times 100$$

ppm——从硅标准曲线上查得的待测液的ppm数；

10^6 ——将微克换算成克数。

(四)注意事项：用高锰酸钾预处理过程一定要在沸水浴中加热半小时，特别是连二亚硫酸钠—柠檬酸钠提取液在短时间内不易破坏完全。在用稀草酸和稀高锰酸钾反复调节呈微红色时，如发现红色出现并在半分钟内褪去，反复调节多次微红色仍不易稳定时，说明高锰酸钾氧化破坏过程不彻底，必须重新处理。处理彻底的溶液，在用稀草酸和稀高锰酸钾调节至微红色时，1—2分钟内不褪色。这是检验高锰酸钾处理过程是否彻底的一个标志。如果高锰酸钾氧化破坏过程不彻底，还会造成待测液在调节pH时终点不明显的困难。

三、结 束 语

1. 测定条件：玻璃器皿的选择与洗涤；标准溶液与待测液同样进行预处理；待测液的预处理；酸度的控制和干扰因子的消除都是不可忽视的重要问题。

2. 硅钼黄的显色速度和稳定时间与温度高低有关，只要确定在 30℃ 温度下由硅钼黄还原为硅钼蓝，时间为 5 ± 1 分钟，就能获得满意的结果。

3. 要强调钼酸铵的硫酸系统或盐酸系统的硅钼蓝比色法，两种酸或两种盐不能同时混合使用。

4. 采用抗坏血酸还原剂代替硫酸亚铁铵能增强还原能力，使硅钼蓝的显色得到了保证。

5. 以上方法均适用于草酸—草酸铵、连二亚硫酸钠—柠檬酸钠和 0.5N 氢氧化钠三种溶液提取的硅的测定。

参 考 文 献

- [1] M.L. 杰克逊著(蒋柏藩等译)：土壤化学分析，第328页，科学出版社，1964。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所：土壤理化分析，283页，上海科学技术出版社，1978。
- [3] 中国土壤学会农业化学专业委员会编：土壤农业化学常规分析方法，127—131页，科学出版社，1983。

(上接第 262 页)

参 考 文 献

- [1] 江苏省昆山县农田水利试验站：暗管排水治渍改土。土壤，2:45—46，1978。
- [2] 杨金楼、朱济成、姜素珍：上海郊区土壤的排水问题。土壤学报，15:95—100，1978。
- [3] 浙江省农业科学院土肥所水稻高产土壤研究组：改善土壤内部排水条件对冬作增产效果的探讨。浙江农业科学，6:14—17，1976。
- [4] 程云生、林长英、周正度：太湖地区水稻土的排水及其效果。土壤，15(4):126—132，1983。
- [5] J.N. 鲁沁主编(叶和才等译)：农田排水。524—529页，中国工业出版社，1965。
- [6] 赵诚斋、程云生：苏州地区黄泥土暗管排水效果。土壤学报，15(2):187—193，1978。
- [7] 徐琪等(熊毅主编)：中国太湖地区水稻土。第19页，上海科学技术出版社，1980。
- [8] Taylor, S.A.: Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration, SSSAP, 14:55—61, 1949。