

## 二苯碳酰二肼分光光度法测定 土壤硫酸盐的研究

游植彝

(土化系)

**摘要** 本研究是采用分光光度法测定土壤硫的一种新方法。紫红色溶液光谱特性在 540 nm 时有最大吸收值。适宜酸度为  $0.18 \text{ mol L}^{-1}$  ( $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ )，在 2 h 内溶液吸收值基本不变，测定线性范围  $0 \sim 2.0 \mu\text{g SO}_4\text{—S/ml}$ ，方法的最低检测浓度为  $0.17 \mu\text{g SO}_4\text{—S/ml}$ ，精密度高，主要干扰离子为磷酸根，可以加入  $\text{CaCl}_2$  消除。实际测定样品  $\text{SO}_4\text{—S}$  含量与参比法结果无显著差异。

**关键词** 土壤  $\text{SO}_4\text{—S}$ ；分光光度法测定

测定土壤  $\text{SO}_4\text{—S}$  有许多方法。 $\text{BaSO}_4$  重复法为标准经典方法。对于高含量硫酸盐的土壤有准确度高、重现性好的优点，但对于低硫含量的土壤，则有误差大、手续烦的缺点。 $\text{BaSO}_4$  比浊法自从 Sheen 等发表后经深入研究和改正<sup>[1]</sup>，目前国内外都广泛应用，它有简单、快速的优点，但灵敏度低，受测定条件影响大，稳定性较差。亚甲蓝法<sup>[2]</sup>是一种真溶液比色法，有灵敏度高，准确度好的特点。但由于需要把硫酸根还原成硫化氢，手续麻烦且需要特殊装置，国内土壤分析室很少采用。离子色谱法，离子选择电极法、电位滴定法、X—荧光光谱等各种仪器分析法，都需要贵重仪器设备，准确性亦不能令人满意而未能在土壤分析中广泛地应用。本研究以一种新的且有一定精密度和稳定性，手续简便的真溶液比色法用作土壤  $\text{SO}_4\text{—S}$  含量的测定。

### 1 材料与方 法

1.1 供试样品 1 是酸性硫酸盐土（番禺石楼），2 至 8 号样是相应稻田水样。土壤样品按土液比 1:5 提取可溶性硫酸盐。参比方法为硫酸钡比浊法<sup>[1]</sup>，选择分析化学规定的方法去研究推荐方法的各项最适宜条件<sup>[2]</sup>。

#### 1.2 推荐方法

1.2.1 主要试剂  $0.3\%$   $\text{BaCrO}_4$  溶液：称取分析纯  $\text{BaCrO}_4$  0.3 g 加入  $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$  5.0 ml 溶解后稀释至 100 ml。二苯碳酰二肼， $0.2\%$ ，称取分析纯试剂 0.2 g，加入 50 ml 乙醚溶解后加水至 100 ml，贮于棕色瓶中，随配随用或放在冰箱中保存，变色时不能使用。

1.2.2 测定步骤 取 5~10 ml 溶液（含  $\text{SO}_4\text{—S}$  250  $\mu\text{g}$  以内）于 25 ml 容量瓶中，加入 5 滴  $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ ，加热以除去  $\text{CO}_2$ ，稍冷却，加入  $0.3\%$   $\text{BaCrO}_4$  溶液 2.0 ml， $3\%$   $\text{CaCl}_2$  3 ml，用 1+1  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和至溶液为黄色并有大量沉淀生成，加水使总体积在 15 ml 以内，静置 2 h 或更长时间，让沉淀充分陈化。加入 10.0 ml 95% 乙醇，再静置 0.5 h，用水定容，慢速滤纸

1992--09--15 收稿

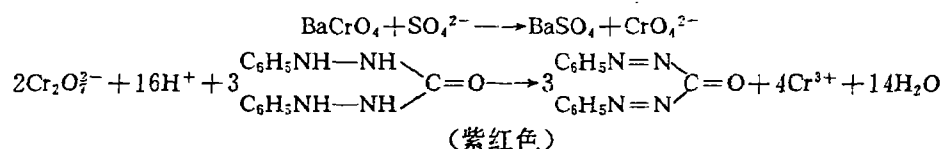
过滤。取滤液数毫升(相当于 $\text{SO}_4\text{—S}$ 总量 $50\text{ }\mu\text{g}$ 以内)于 $25\text{ ml}$ 比色管中,用 $1\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中和至中性,加水至约 $20\text{ ml}$ ,加入 $1+1\text{ H}_2\text{SO}_4$   $0.25\text{ ml}$ ,  $1+1\text{ H}_3\text{PO}_4$   $0.25\text{ ml}$ ,显色剂 $1\text{ ml}$ ,用水定容。选用 $540\text{ nm}$ 波长分光光度计测定。

1.2.3 标准曲线制作 取 $50\text{ mg—SO}_4\text{—S L}^{-1}$ 溶液 $0, 1, 2, 3, 4, 5\text{ ml}$ 分别置于 $25\text{ ml}$ 容量瓶中,加入 $0.3\%$   $\text{BaCrO}_4$ 溶液 $2\text{ ml}$ ,用 $1+1\text{ NH}_4\text{OH}$ 调节溶液至黄色并有大量沉淀生成,加水至总体积在 $15\text{ ml}$ 左右,以下按1.2.2所述进行陈化、过滤,吸取清滤液 $5.00\text{ ml}$ 于 $25\text{ ml}$ 容量瓶中,按1.2.2过程显色、测定。标准曲线各点相应含 $\text{SO}_4\text{—S}$ 浓度为 $0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0\text{ }\mu\text{g/mg}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析方法研究的理论依据

硫酸根与钡离子生成溶度积为 $1.0\times 10^{-10}$ 的难溶沉淀。当 $\text{BaCrO}_4$ 加入到含有 $\text{SO}_4^{2-}$ 的溶液中并调节溶液至体系呈中性时,下列反应趋于完全, $\text{SO}_4^{2-}$ 置换出等值的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 。沉淀经分离后, $\text{CrO}_4^{2-}$ 在酸性条件下与二苯碳酰二肼试剂反应此紫红色溶液为真溶液,可通过已知 $\text{SO}_4\text{—S}$ 浓度与相应吸光度求取相关方程而用于含硫溶液的测定。



### 2.2 有色溶液的光谱吸收特性

紫色溶液的光谱吸收特性见图1。该溶液在波长为 $540\text{ nm}$ 处有一吸收峰值,在该波长下无其它杂质光谱干扰。因此,本研究采用 $540\text{ nm}$ 波长。

### 2.3 方法的适宜酸度

每 $25\text{ ml}$ 溶液含有 $1+1\text{ H}_3\text{PO}_4$   $0.25\text{ ml}$ 下,加入 $1+1\text{ H}_2\text{SO}_4$ 从 $0.05\text{ ml}$ 至 $0.3\text{ ml}$ 按方法进行显色。结果表明,低酸度时显色比高酸度时稍慢而显色强度不受影响。本实验采用 $0.25\text{ ml}$ ,即体系酸度 $0.18\text{ mol/L}$  ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ )。

### 2.4 $0.3\%$ $\text{BaCrO}_4$ 用量

以含 $\text{SO}_4\text{—S}$   $125\text{ }\mu\text{g}$ 为试验基础,按1.2.2步骤分别加入不同量的 $\text{BaCrO}_4$ 测定相应的吸收度,结果如表1。

按理论推算,每 $1\text{ mg}$   $\text{BaCrO}_4$ 可沉淀 $\text{SO}_4^{2-}$   $0.38\text{ mg}$ ,表1结果表明,加入 $\text{BaCrO}_4$   $0.5\text{ ml}$ ,其光谱吸收度与加入 $2.0\text{ ml}$ 的处理已无差异,为使沉淀更臻完全和待测溶液可能出现的极端值,本实验采用 $2.0\text{ ml}$ 。

表1  $\text{BaCrO}_4$ 用量与吸收度关系

编 号	1	2	3	4
$\text{BaCrO}_4$ (ml)	0.5	1.0	1.5	2.0
$\bar{x} \pm S$	$0.126 \pm 5.8 \times 10^{-4}$	$0.127 \pm 1.7 \times 10^{-3}$	$0.128 \pm 1.5 \times 10^{-3}$	$0.127 \pm 2.6 \times 10^{-3}$
$t_{1,2}$	$t_{1,2}=0.688$ ,	$t_{1,3}=0.299$ ,	$t_{1,4}=0.619$	$t_{2,3}=0.715$
	$t_{2,4}=0.127$ ,	$t_{3,4}=0.567$ ,	$t_{0.05(4)}=2.78$	

\* 样品光度吸收值,为3次平均值, \*\* t下标数字为样品编号

## 2.5 有色溶液稳定时间

以含  $\text{SO}_4\text{—S}$   $1.0\ \mu\text{g/ml}$  和  $1.5\ \mu\text{g/ml}$  浓度显色, 用吸收度对时间作曲线如图 2 所示。图 2 表明, 曲线 1 在 2 h 内吸收度下降 5.0%, 曲线 2 降低 2.6%, 超过 2 h, 紫红色消退稍快, 至 3.5 h 分别下降 15% 和 10%。因此, 实验时显色后 2 h 内完成光度测定是可以的。

## 2.6 方法的线性范围

配制两组系列标准溶液显色后分别测定相应吸收度并作回归分析, 同时对相关的实际意义和回归方程拟合程度作分析, 结果见表 2。

表 2 统计分析表明, 硫的浓度在  $0\sim 2.5\ \mu\text{g/ml}$  时, 浓度与相应的吸光度构成的回归方程是有意义的。然而失拟方差估计值对实验误差效应方差估计值进行  $F_1$  值检验时, 表明曲线失拟情况是显著的。再作误差方差对回归方差进行  $F_2$  检验,  $F_2$  值大于给定值, 这可能曲线末点因浓度高偏离比尔定律有关。在  $0\sim 2.0\ \mu\text{g/ml}$  范围的统计中, 同样说明所建立的方程是有意义的,  $F_1$  值小于  $F_{0.05(6,8)}$  的给定值, 说明各浓度点所组成的直线斜率是一致的,  $F_2$  的检验结果亦表明回归是显著的。因此, 就以上分析表明, 本方法可测定硫的浓度范围  $0\sim 2.0\ \mu\text{g/ml}$  是合适的。

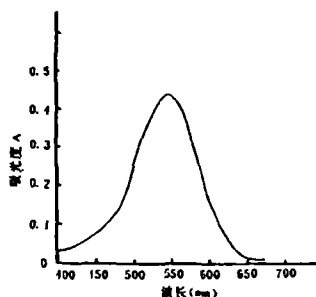


图 1 紫红色溶液的光谱吸收曲线

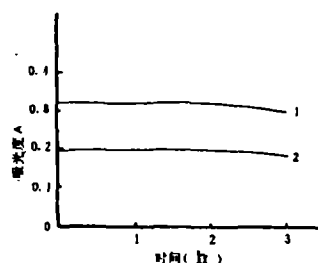


图 2 紫红色溶液稳定时间

1:  $1.5\ \mu\text{g/ml}$ ,  $\text{SO}_4\text{—S}$   
2:  $1.0\ \mu\text{g/ml}$ ,  $\text{SO}_4\text{—S}$

表 2 方法的线性范围统计表

C ( $\mu\text{g SO}_4\text{—S/ml}$ )	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	2.00	2.50
吸收值	A1	0.010	0.021	0.040	0.086	0.123	0.157	0.248	0.499
	A2	0.014	0.020	0.045	0.073	0.089	0.187	0.207	0.570
	$\bar{A}$	0.012	0.021	0.043	0.080	0.106	0.172	0.228	0.530
0~2.0		$r=0.968$		$r_{0.05(6)}=0.707$		$r_{0.01(6)}=0.834$			
( $\mu\text{g SO}_4\text{—S/ml}$ )		$F_1=1.64$		$F_{0.05(6,6)}=3.87$		$F_{0.05(1,6)}=5.32$			
		$F_2=292$		$F_{0.05(7)}=0.666$		$F_{0.01(7)}=0.789$			
0~2.5		$r=0.964$		$r_{0.05(7)}=0.666$		$F_{0.01(7)}=0.789$			
( $\mu\text{g SO}_4\text{—S/ml}$ )		$F_1=3.76$		$F_{0.05}=3.29$					
		$F_2=2110$		$F_{0.01(1,9)}=5.12$					

## 2.7 最低检测浓度

在相同操作条件下, 收集历次研究所得到的空白值依如下公式<sup>[3]</sup>计算

$$C_L = KS_0/b$$

式中  $C_L$  为最小检出浓度,  $S_0$  为空白值标准差,  $K$  为 IUPAC (国际纯粹化学和应用化学联合会) 推荐值,  $b$  为回归系数, 其数值根据多次研究的趋向, 取值为 0.169。

表3 空白值及其统计表

空白值 (A)	$S_0$	b	K	$C_L$ ( $\mu\text{g/ml}$ )
0.034, 0.024, 0.021, 0.019, 0.031	0.0094	0.169	3	0.17
0.018, 0.002, 0.010, 0.014, 0.021				

表3说明,最低检出浓度为 $0.17\mu\text{g/ml}$ 。根据 $\text{BaCrO}_4$ 的溶度积理论估算,最低浓度是 $0.32\mu\text{g/ml}$ ,由于本方法采用了加入乙醇介质,降低 $\text{BaCrO}_4$ 的溶解度从而降低了空白值。

## 2.8 精密度

3个样品多次重复测定结果见表4。

表4 方法精密度统计表

样品号	测定值 ( $\mu\text{g SO}_4\text{—S/ml}$ )	S	CV %
1	371.9, 339.0, 339.0, 348.0	15.5	4.4
2	25.0, 22.4, 23.3, 22.4	1.23	5.3
3	31.9, 30.1, 27.4, 29.3, 29.8	1.62	5.4

试验结果表明,样品含硫量高的,测定结果精度稍高,低含量者相对标准差为5%左右,能满足土壤分析精度的要求。

## 2.9 与参比法比较

推荐方法与参比方法进行对比分析结果列于表5。

表5 方法对比分析

编号	含量 ( $\mu\text{g/ml}$ )		di	统计值
	比浊法	推荐法		
4	10.0	10.5	-0.5	$S_d=3.27$
5	12.7	11.5	+0.8	$\bar{d}=-2.96$
6	27.5	30.8	-3.3	$t=2.02$
7	20.0	24.3	-4.3	$t_{0.05(4)}=2.78$
8	15.5	23.0	-7.5	$t_{0.01(4)}=4.60$

\* 不同时期采集的水稻田水样品

表5统计分析可见,参比法和推荐法在5个稻田水样的分析结果无显著差异。然而就总趋势,推荐方法的结果稍高于参比法。

## 2.10 干扰离子及其消除办法

在土壤提取液中常含有碳酸盐和磷酸盐,亦可能含有较多的活性铁铝。在积水的土壤中还含有还原性物质的干扰。 $\text{CO}_3^{2-}$ 与 $\text{Ba}^{2+}$ 生成 $\text{BaCO}_3$ ,其溶度积与 $\text{BaCrO}_4$ 溶度积相当, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{S}^{2-}$ 则产生负干扰。这些离子可在加入 $\text{BaCrO}_4$ 之前,溶液酸化并加热至沸腾以消除。 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 的氢氧化物溶度积都很小 $[\text{Al}(\text{OH})_3 K_{\text{SP}}=1.3\times 10^{-33}, \text{Fe}(\text{OH})_3 K_{\text{SP}}=3.8\times 10^{-38}]^{[4]}$ ,在有 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 存在的氨性溶液中可以沉淀完全。磷酸根离子是潜在的干扰离子 $[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 K_{\text{SP}}=3.4\times 10^{-23}]^{[4]}$ ,然而,在氨性溶液中, $\text{CaCl}_2$ 可以与磷酸根生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 K_{\text{SP}}=2.0\times 10^{-29}]$ ,可以消除干扰。

研究的处理及结果见表6。

表6的结果表明,加入2ml  $\text{CaCl}_2$ 不足以消除200 $\mu\text{g}$ 磷的干扰,吸收值显著偏高。加入3~5ml  $\text{CaCl}_2$ 吸收值与无磷处理的吸收值无差异。因此,在含有125 $\mu\text{g}$ 硫的溶液中加入

3 ml  $\text{CaCl}_2$  可以消除 200  $\mu\text{g}$  磷的干扰,但随着  $\text{CaCl}_2$  的加入量增至 5 ml,吸收值有降低趋势。这可能生成  $\text{CaCrO}_4$  沉淀从而降低了铬酸根离子浓度所致。在进行实际测定时,加 3 ml  $\text{CaCl}_2$  是本方法推荐值。

表6 磷酸盐干扰处理及结果表<sup>\*</sup>

编号	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{SO}_4\text{—S}$ ( $\mu\text{g}$ )	0	0	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
3% $\text{CaCl}_2$ (ml)	0	0	0	0	2	2	3	3	4	4	5	5
P ( $\mu\text{g}$ )	0	0	0	0	200	200	200	200	200	200	200	200
A	0.021	0.019	0.123	0.131	0.168	0.180	0.146	0.124	0.134	0.140	0.107	0.130
$\bar{A}$	0.020		0.127 <sup>a</sup>		0.174 <sup>a</sup>		0.135 <sup>a</sup>		0.123 <sup>a</sup>		0.119 <sup>a</sup>	

<sup>\*</sup> a、b 表示差异性,有相同字母者无差异,不同字母者表示有差异

## 参 考 文 献

- 1 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 (第1版). 北京: 科学出版社, 1983. 125~127
- 2 袁崇慧等编著. 定量化学分析简明教程 (第1版). 北京: 北京大学出版社, 1985. 259~260, 271~278
- 3 邓勃编著. 数理统计方法在分析测试的应用 (第1版). 北京: 化学工业出版社, 1984. 7~10
- 4 朱梅年等编著. 简明环境分析手册 (第1版). 北京: 新时代出版社, 1988. 71~79
- 5 Leon Chesnin and C H Yien. Turbidimetric Determination of Available Sulfates. *Proc Soil Soc Am.* 1950. 15: 149~151
- 6 Johnson C M and H Nishita. Microestimation of sulfur in plant materials. Soil and irrigation water. *Anal Chem.* 1952. 24: 736~742

# DETERMINATION OF SULFATE IN SOILS BY DIPHENY CARBAZIDE SPECTROPHOTOMETHOD

You Zhilin

(Dept. Soil and Agro-chem.)

**Abstract** This is a new method for determining sulfate in soil. The maximum absorption of the solution is at 540 nm. Optimum acidity for colour reactions keeps at  $0.18 \text{ mol L}^{-1}$  ( $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ). The colour stands stably within 2 hours. The linear calibration curve ranges from 0 to  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ . The lowest determination concentration is  $0.17 \mu\text{g SO}_4\text{—smL}^{-1}$ . The method is compared with the  $\text{BaSO}_4$  turbidimetric. Showing a very similar correlation in the results and their results are very closed.

**Key words** Sulfate in soils; Spectrophotomethod