

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 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 $0 \sim 2.0 \mu\text{g SO}_4-\text{S}/\text{ml}$ ，方法的最低检测浓度为 $0.17 \mu\text{g SO}_4-\text{S}/\text{ml}$ ，精密度好，主要干扰离子为磷酸根，可以加入 CaCl_2 消除。实际测定样品 SO_4-S 含量与参比法结果无显著差异。

关键词 土壤 SO_4-S ；分光光度法测定

测定土壤 SO_4-S 有许多方法。 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。 BaSO_4 比浊法自从 Sheen 等发表后经深入研究和改正^[5]，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^[6]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—萤光色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 SO_4-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^[1]，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^[2]。

1.2 推荐方法

1.2.1 主要试剂 0.3% BaCrO_4 溶液：称取分析纯 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 CO_2 ，稍冷却，加入 0.3% BaCrO_4 溶液 2.0 ml，3% CaCl_2 3 ml，用 1+1 NH_4OH 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

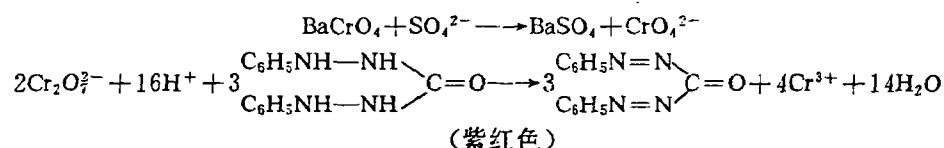
过滤。取滤液数毫升(相当于 SO_4-S 总量50 μg 以内)于25 ml比色管中,用1 mol L⁻¹ H_2SO_4 中和至中性,加水至约20 ml,加入1+1 H_2SO_4 0.25 ml,1+1 H_3PO_4 0.25 ml,显色剂1 ml,用水定容。选用540 nm波长分光度计测定。

1.2.3 标准曲线制作 取50 mg $-\text{SO}_4-\text{S}$ L⁻¹溶液0, 1, 2, 3, 4, 5 ml分别置于25 ml容量瓶中,加入0.3% BaCrO₄溶液2 ml,用1+1 NH_4OH 调节溶液至黄色并有大量沉淀生成,加水至总体积在15 ml左右,以下按1.2.2所述进行陈化、过滤,吸取清滤液5.00 ml于25 ml容量瓶中,按1.2.2过程显色、测定。标准曲线各点相应含 SO_4-S 浓度为0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

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 1.0×10^{-10} 的难溶沉淀。当BaCrO₄加入到含有 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, SO_4^{2-} 置换出等值的 CrO_4^{2-} 。沉淀经分离后, 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 SO_4-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 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 nm波长。

2.3 方法的适宜酸度

每25 ml溶液含有1+1 H_3PO_4 0.25 ml下,加入1+1 H_2SO_4 从0.05 ml至0.3 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 ml,即体系酸度0.18 mol/L(1/2 H_2SO_4)。

2.4 0.3% BaCrO₄用量

以含 SO_4-S 125 μg 为试验基础,按1.2.2步骤分别加入不同量的BaCrO₄测定相应的吸收度,结果如表1。

按理论推算,每1 mg BaCrO₄可沉淀 SO_4^{2-} 0.38 mg,表1结果表明,加入BaCrO₄0.5 ml,其光谱吸收度与加入2.0 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 ml。

表1 BaCrO₄用量与吸收度关系

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

* 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 SO_4-S 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 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0~2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 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0~2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 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0~2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 是合适的。

表2 方法的线性范围统计表

C ($\mu\text{g SO}_4-\text{S}/\text{ml}$)	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	0.328	0.499
A2	0.014	0.020	0.045	0.073	0.089	0.187	0.207	0.359	0.570
\bar{A}	0.012	0.021	0.043	0.080	0.106	0.172	0.228	0.344	0.530
0~2.0 ($\mu\text{g SO}_4-\text{S}/\text{ml}$)		$r=0.968$			$r_{0.05(6)}=0.707$			$r_{0.01(6)}=0.834$	
		$F_1=1.64$			$F_{0.05(6,8)}=3.87$			$F_{0.05(1,8)}=5.32$	
		$F_2=292$			$r_{0.05(7)}=0.666$			$r_{0.01(7)}=0.789$	
0~2.5 ($\mu\text{g SO}_4-\text{S}/\text{ml}$)		$r=0.964$			$F_{0.05}=3.29$				
		$F_1=3.76$			$F_{0.01}=5.12$				
		$F_2=2110$							

2.7 最低检测浓度

在相同操作条件下, 收集历次研究所得的空白值依如下公式^[3]计算

$$C_L = KS_b/b$$

式中 C_L 为最小检出浓度, S_b 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。

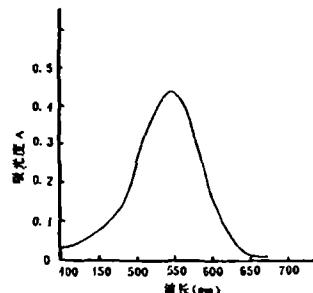


图1 紫红色溶液的光谱吸收曲线

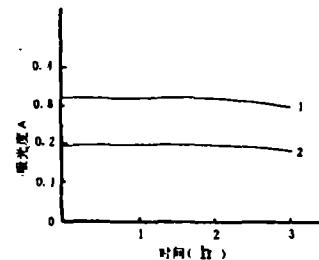


图2 紫红色溶液稳定时间

1: 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, SO_4-S
2: 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, SO_4-S

表3 空白值及其统计表

空白值 (A)	S ₀	b	K	C ₀ ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
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 $0.17 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。根据 BaCrO_4 的溶度积理论估算，最低浓度是 $0.32 \mu\text{g}/\text{ml}$ ，由于本方法采用了加入乙醇介质，降低 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 ($\mu\text{g SO}_4-\text{S}/\text{ml}$)	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 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		d _i	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。 CO_3^{2-} 与 Ba^{2+} 生成 BaCO_3 ，其溶度积与 BaCrO_4 溶度积相当， Fe^{2+} 与 S^{2-} 则产生负干扰。这些离子可在加入 BaCrO_4 之前，溶液酸化并加热至沸腾以消除。 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的氢氧化物溶度积都很小 [$\text{Al(OH)}_3 K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$, $\text{Fe(OH)}_3 K_{sp} = 3.8 \times 10^{-38}$]^[4]，在有 NH_4Cl 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 [$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 K_{sp} = 3.4 \times 10^{-23}$]^[4]，然而，在氨性溶液中， CaCl_2 可以与磷酸根生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀 [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 K_{sp} = 2.0 \times 10^{-29}$]，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2 ml CaCl_2 不足以消除200 μg 磷的干扰，吸收值显著偏高。加入3~5 ml CaCl_2 吸收值与无磷处理的吸收值无差异。因此，在含有125 μg 硫的溶液中加入

3 ml CaCl_2 可以消除 200 μg 磷的干扰, 但随着 CaCl_2 的加入量增至 5 ml, 吸收值有降低趋势。这可能生成 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 CaCl_2 是本方法推荐值。

表 6 磷酸盐干扰处理及结果表^{*}

编号	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SO_4-S (μg)	0	0	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
3% CaCl_2 (ml)	0	0	0	0	2	2	3	3	4	4	5	5
P (μg)	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*		0.174*		0.135*		0.123*		0.119*	

* 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

- 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
- 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
- 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
- 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
- Leon Chesnin and C H Yien. Turbidimetric Determination of Available Sulfates. Proc Soil Soc Am. 1950. 15: 149~151
- 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 DIPHENYL CARBAZIDE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

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 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 $0.17 \mu\text{g SO}_4-$ ml^{-1} . The method is compared with the BaSO_4 turbidimetric. Showing a very similar correlation in the results and their results are very closed.

Key words Sulfate in soils; Spectrophotometric