

化学发光法测量土壤中还原性物质总量

高向阳¹ 呼世斌² 何方¹ 潘清梅¹

(1 河南农业大学基础课部, 郑州·450002; 2 西北农业大学基础课部, 陕西杨陵·712100)

摘 要 酸性溶液中重铬酸钾与土壤浸出液中还原性物质反应, 生成等物质量的 Cr(III), 利用 Cr(III) 对碱性 Luminol-H₂O₂ 化学发光体系的催化作用, 间接测定土壤中还原性物质总量。与常规土壤分析法对照, 该法灵敏度高, 准确度好, 适用于还原性物质较低的旱地耕土。最低检出限为 $4.62 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/3 \text{ Cr}^{3+})$, RSD < 4.0%。

关键词 化学发光分析, 土壤化学分析, 化学发光反应 / 还原性物质总量

中图分类号 S151.95, O657.3

土壤中还原性物质的总量, 是反映土壤氧化还原状况的数量指标, 它在耕层中的显著变化影响着土壤氧化还原电位等诸多物理化学性质, 最终影响着植物的生长和农作物的产量。因此, 用灵敏、准确、经济、方便的方法进行测定, 对探讨土壤氧化还原过程的实质, 阐明其诸多物理化学性质和原理, 指导农业生产, 创造利于作物生长的土壤环境有着重要意义。

土壤还原性物质总量的常规分析法^[1] 灵敏度低, 亚铁标准溶液浓度易变, 当测定还原性物质总量较少的旱地作物土壤时, 因所耗重铬酸钾量小, 易造成较大的误差甚至无法测定。本文利用土壤中还原性物质与过量的重铬酸钾溶液在 97℃ 反应, 生成等物质量的 Cr(III), 再利用 Cr(III) 对碱性 Luminol-H₂O₂ 化学发光体系的催化作用, 间接测定还原性物质总量, 可很好地解决上述不足。

1 实验材料

仪器 YHF-1 型液相化学发光仪(西安无线电八厂), pHs-29A 型酸度计, 恒温水浴。

$2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 鲁米诺贮备液 称取鲁米诺(北京化工厂) 0.443 0 g 于 100 mL 烧杯中, 加 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液 2 mL 溶解, 用水定量移入 1 L 棕色容量瓶中定容, 混匀备用即可。

$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 鲁米诺贮备液 取鲁米诺贮备液 100 mL 于 1 L 烧杯中, 加 100 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液, 5.3 g 无水碳酸钠, 60 g KBr 和 600 mL 水, 用 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液在酸度计上调 pH=12.50, 移入 1 L 棕色容量瓶中, 用 pH=12.50 的 KOH 溶液定容, 放置 1 d 后使用。

$5.770 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/3 \text{ Cr}^{3+})$ 铬(III)标准贮备液 称取 0.637 0 g 干燥恒重的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (优级纯), 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$ 溶液溶解并定容为 1 L 作为贮备液, 用时再逐级稀释至所需浓度。

文稿收到日期: 1991-04-11

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 称取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (A·R) 66.6 g, 用水稀释至 900 mL 左右, 用稀 KOH 或稀 H_2SO_4 溶液在酸度计上调节 pH 至 2.50, 移入 1 L 容量瓶, 用 pH 为 2.50 的稀 H_2SO_4 溶液定容, 混匀备用。

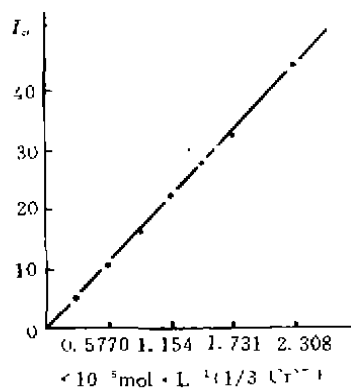
$0.020 00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 重铬酸钾溶液 称取已干燥的基准重铬 0.980 6 g 溶于水中, 定容为 1 L, 混匀。使用前再逐级稀释为 $5.770 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/3 \text{ Cr}^{3+})$ 。

$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液(内含 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$)、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$ 溶液、 $(1+1)\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr}$ 溶液 试剂均为 AR 以上, 水经高锰酸钾处理^[2]并重蒸 2 次, 为二次蒸馏水。

2 分析步骤

2.1 工作曲线绘制

取 $5.770 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/3 \text{ Cr}^{3+})$ 标准液 0.00、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50、15.00 和 20.00 mL 分别置于 100 mL 烧杯中, 各加 5.00 mL KBr, 5.00 mL EDTA, 加水至约 35 mL 后在酸度计上用稀 H_2SO_4 调节至 pH=2.50, 并用稀 H_2SO_4 (pH=2.50) 定容 50 mL, 混匀。将预热 20 min 的发光仪各旋钮置于适当位置, 分别移取 2.00 mL 鲁米诺分析液和 1 mL H_2O_2 试液由试剂贮管加入反应池, 再移取 3 mL 标准 Cr^{3+} 溶液通过试液贮管快速注入反应池, 记录数显发光峰值。每个标准溶液平行测定 5 次, 绘制相对发光均值与相应的物质质量浓度工作曲线如附图所示。



附图 工作曲线

测定条件: 负高压 400V; 增益选择 2

2.2 样品的采集、处理和测定

按文献〔1〕所述, 以锯齿形多点采样法用筒形取样器垂直于地面采集 0~10 cm 的田间耕土, 置于瓷盘中, 除去植物残根、石块等, 用手捏碎土块混匀, 用四分法缩至 1 kg 左右, 装入广口瓶中封装备用。在 4 h 内测定水分含量。

称相当于 10.00 g 左右的新鲜干土于 500 mL 锥形瓶中, 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 200 mL, 充分摇匀。放置 5 min 后用加有玻棉的漏斗过滤, 弃去最初滤液约 15 mL。

用移液管吸取滤液 10.00 mL 于 150 mL 锥形瓶中, 加 $0.020 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 溶液 16.00 mL, $(1+1) \text{ H}_2\text{SO}_4$ 4.00 mL, 水 10.00 mL, 瓶口盖上小漏斗于 97°C 水浴上加热 20 min, 冷却后移入 50 mL 容量瓶中定容, 混匀后移取 5.00 mL 于 100 mL 烧杯中, 加 5.00 mL KBr 溶液, 5.00 mL EDTA 溶液, 以下操作步骤同 2.1, 同时进行空白测定。根据试液和空白测定的发光值之差, 由工作曲线查得并计算样品中还原物质的总量。

2.3 计算

以还原性物质转移一个阿佛加德罗数的电子为基本单元, 按下式计算每百克干土中所相当的还原物质的量 $n_{\text{总}}$ 。

$$n_{\text{总}}(100\text{g, 干基}) = \frac{C(1/3\text{Cr}^{3+}) \cdot a \cdot V_{\text{总}}}{m_s} \times 100$$

式中, $C(1/3\text{Cr}^{3+})$ ——由工作曲线查得的还原性物质所相当的量浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}(1/3\text{Cr}^{3+})$; a ——土壤浸出液测定时的总稀释倍数; $V_{\text{总}}$ ——土壤浸出液总体积(L^{-1}); m_s ——干土的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 浸出剂中 Al^{3+} 的影响

用 $3.00\text{ mL}(\text{pH}=2.50)$ 的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸提剂溶液代替标准溶液, 在负高压为 400 V 和 500 V 、增益选择为 2 的条件下测定后发现, 大量 Al^{3+} 对测定没有影响。

3.2 重铬酸钾试剂的选择

在负高压为 400 V 、增益选择为 2 的条件下, 对 $\text{G} \cdot \text{R}$ 和 $\text{A} \cdot \text{R}\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液($\text{pH}=2.50$)进行测定, 发现 $\text{A} \cdot \text{R}$ 级试剂所得结果普遍偏高, 可能是存在微量铬(III)和微量还原性物质所致。因此, 应选用 $\text{G} \cdot \text{R}$ 级 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

3.3 水浴加热温度及时间

在 $97 \sim 100^\circ\text{C}$ 间消解 20 min , 测得结果较稳定。温度低于 95°C 时消解不完全, 测定结果偏低。

3.4 干扰研究

土壤中存在的微量铬(III)和钴(II)对实验有干扰, 可按下列方法处理: 取 10.00 mL 土壤浸出液于 100 mL 烧杯中, 加 $(1+1)\text{H}_2\text{SO}_4\text{ 1 mL}$, $\text{HNO}_3\text{ 1.5 mL}$, 在电热板上蒸至硝酸烟雾冒尽, 溶液呈湿盐状, 加水温热溶解, 冷却后定量移入 50 mL 容量瓶中定容, 混匀后移取 5.00 mL 于 100 mL 烧杯中, 加 5.00 mL KBr 、 5.00 mL EDTA 溶液, 加水至约 35 mL 后在酸度计上用稀 KOH 调节至 $\text{pH}=2.50$, 并用稀 $\text{KOH}(\text{pH}=2.50)$ 溶液定容至 50 mL 。以下操作同 2.1。

3.5 化学发光测定条件的选择

试液的酸度、鲁米诺分析液的浓度及用量, EDTA 掩蔽剂的用量等最佳化学发光测定条件按文献〔4〕确定。

3.6 检测限

检测下限主要决定于仪器性能、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 H_2SO_4 等试剂的纯度和重蒸水的质量。本文用 $4.616 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(1/3\text{Cr}^{3+})$ 的铬(III)标准液测定, 按试剂空白($n=11$)3 倍标准偏差计算出的检测下限为 $4.620 \times 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(1/3\text{Cr}^{3+})$ 。测定还原性物质的上限为 $5.770 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(1/3\text{Cr}^{3+})$, 超过此浓度需将消解液稀释后测定。

3.7 测定结果

按常规分析法^{〔1〕}和本法对照测定样品, 结果如附表所示。

附表 常规法与化学发光法测量结果对照

样 品	编号	常规方法测得 n_{B}			化学发光法测得 n_{B}		
		单次测定值	均值	RSD %	单次测定值	均值	RSD %
麦田表土 (郑州)	1	1.02×10^{-3}			1.02×10^{-3}		
	2	1.11×10^{-3}	1.03×10^{-3}	6.9	1.01×10^{-3}	1.02×10^{-3}	2.0
	3	9.69×10^{-4}			1.04×10^{-3}		
早 稻 轮作土 (郑州)	4	1.73×10^{-3}			1.67×10^{-3}		
	5	1.79×10^{-3}	1.81×10^{-3}	4.8	1.79×10^{-3}	1.73×10^{-3}	3.5
	6	1.90×10^{-3}			1.73×10^{-3}		

* 仪器测定参数为负高压 400 V, 增益选择 2.

4 结 论

该方法与常规分析方法相比, 消耗试剂少, 成本低, 精确度和准确度高, 是土壤低还原性物质测定较理想的方法。

参 考 文 献

- 1 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983: 235
- 2 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1986: 159
- 3 章竹君, 吕九如. 水中铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的化学发光测定. 分析测试通报, 1983, 2(4): 16
- 4 高向阳, 高 兢, 王 翠. 车间空气中痕量铬的化学发光分析法. 化学研究, 1990(1): 41

Chemiluminescence Determination of Total Contents of Reducing matters in Soil

Gao Xiangyang¹ Hu Shibin² He Fang¹ Pan Qingmei¹

¹ Department of Basic course, Henan Agricultural University, Zhengzhou, 450002)

² Department of Basic course Northwest Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract In acid solution, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reacted with reducing matters in soil can produce an equal amount of matters—Cr(Ⅲ). Total amount of reducing matters in soil can be indirectly determined using the effects of Cr(Ⅲ) upon the catalyzation of Luminol- H_2O_2 chemiluminescence system. In contrast with the usual soil analytical method, this one is high in sensitivity, good in accurateness, and adaptable to the determination of trace reducing matters in soil of rainfed land. The lowest detection limit is $4.62 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1 / 3\text{Cr}^{3+})$, PSD 4.0%.

Key words chemiluminescence analysis, soil chemical analysis, chemiluminescence reactions / total contents of reducing matters