

水稻土中氧化还原过程的研究

VI. 絡合态低鉄的測定

保学明 刘志光 于天仁

(中国科学院土壤研究所)

关于土壤中絡合态低鉄的測定,現在还没有一个滿意的提取方法。自从 Bremner等^[1]建議用焦磷酸鈉作为土壤中絡合态鉄的提取剂以后,它就被广泛地应用于土壤学的研究工作中;最近, Mandal^[2]并用它来提取水稻土中的絡合态鉄。但是焦磷酸鈉作为低鉄的提取剂,显然具有一些缺点:(1)提出的鉄中也包括高价的鉄,而且在提取过程中这种高铁离子有可能为有机还原性物质所还原^[3],因此无法与低鉄区分开。例如,当用0.1M的焦

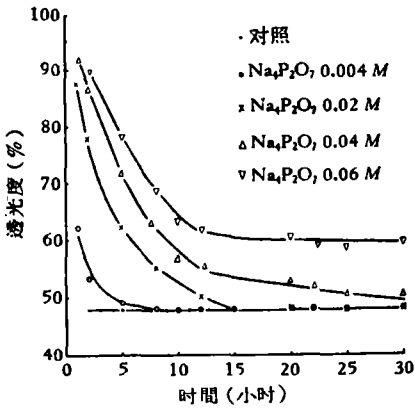


图1 焦磷酸鈉对低鉄显色的影响
(含低鉄 1ppm, 用联二吡啶显色)
沈壬水測定資料

磷酸鈉提取风干的棕壤性水稻土时,提出的鉄量为每100克土8.75毫克。但 α - α' 联二吡啶就不能把这种高铁提取出来。(2)提取时土粒分散,土壤和溶液难于分离,而且分离开的溶液也有顏色,影响直接比色測定。(3)由于焦磷酸鈉的存在,測鉄时显色時間需要24小时以上(图1),当焦磷酸鈉浓度高至約0.04M以上时,显色甚至不能完全。由此看来,焦磷酸鈉是不适于作为絡合态低鉄的提取剂的。

为了克服这些缺点,我們选用了 α - α' 联二吡啶,直接提取土壤中的絡合态低鉄。根据在水稻土中应用的初步結果^[4],这种提取方法基本上能够将絡合态低鉄与其他形态的低鉄区分开来,并且能够根据測定材料,闡明一些影响絡合态低鉄数量的因素。这个方法的另一特点是,由于联二吡啶与低鉄离子形成稳定的紅色螯合物,所以可以用滤液直接比色測定,而不必再行显色。

一、方法原理

低鉄离子与联二吡啶形成螯合物的稳定常数 ($\log K$) 約为 17^[5]。关于土壤中低鉄与有机物质所形成的絡合物的稳定常数,現在还没有直接的研究材料。根据 Himes 和 Barber 的材料^[6],鋅与土壤有机质的稳定常数大約是 5.6。Miller 和 Ohlrogge^[7]所得的数值为 7.8。根据鋅离子与低鉄离子的特点^[8]来推断,低鉄离子与土壤有机质形成絡合物的稳定常数,也可能大致在这个数量級,或者还会更小一些;这就是說,其数值較低鉄与联二吡啶的稳定常数至少低 9 个数量級。因此,联二吡啶具有強烈的与土壤有机质爭夺低鉄离子的能力。另一方面,現在虽然还没有关于联二吡啶与高铁离子的稳定常数的材料,但由

于已知邻二氮杂菲(其螯合性质与联二吡啶极为相似)与低铁的稳定常数较高铁者大6—7个数量级^[9],而高铁离子与有机化合物形成螯合物的稳定性一般又较强^[10],再加上在pH7时高铁离子与氢氧离子的强烈的结合能力,所以有可能不致将高铁提取出来。但是低铁与联二吡啶的红色螯合物可以为土壤所强烈吸附,所以必须用中性盐(我们选用了pH7的氯化钡-醋酸钡缓冲液)洗涤(邻二氮杂菲虽然也有强烈的与低铁形成螯合物的能力,但是因为难于洗下,所以不适于作为提取剂)。这样在提取液中,除了络合态低铁以外,还包括了代换态低铁和水溶态(包括水溶性络合态)低铁。因此,另取一份土壤用不含联二吡啶的BaCl₂缓冲液提取,二者之差,即为与土壤固相的有机质相络合的低铁数量。

二、联二吡啶的提取能力

联二吡啶能够作为络合态低铁的提取剂的基本要求,应该(1)可以将络合态低铁提出,(2)不致将高铁提出,(3)不致将沉淀态低铁提出。以下是这方面的结果。

(一) 对络合态低铁和高铁的提取能力

用三种不同类型的渍水土壤各1克,加入不同量的铁(FeSO₄)后搅拌5分钟,使与土壤平衡,用联二吡啶溶液直接提取。取提取液两份,一份加还原剂(盐酸羟胺),另一份不加还原剂比色。结果(表1)显示:加还原剂后测得的铁量并未增加,说明没有将高铁提出。另外,三种风干的水稻土(棕壤性水稻土,花岗岩风化物发育的水稻土,红壤性水稻土)用联二吡啶提取时,结果都没有将铁提出。因此可以认为,联二吡啶不致将土壤中的高铁提出。

表1 联二吡啶对铁的提取能力

土 壤	加入低铁量 (毫克)	测得低铁量(毫克)		收 回 量 (毫克)
		不加还原剂	加还原剂	
红 壤 (第四纪)	0.00	0.46	0.48	0.00
	0.10	0.60	0.60	0.12
	0.20	0.71	0.70	0.23
	0.30	0.78	0.80	0.32
中性濠田 型水稻土	0.00	0.18	0.21	0.00
	0.10	0.36	0.32	0.11
	0.20	0.42	0.42	0.21
	0.30	0.53	0.52	0.32
红 壤 性 水 稻 土	0.00	0.09	0.09	0.00
	0.10	0.18	0.20	0.11
	0.20	0.34	0.32	0.23
	0.30	0.41	0.44	0.35

从表1还可以看出,联二吡啶能够将所加入的低铁定量地回收。因为此时所加入的低铁应该基本上是分配于水溶态、代换态和络合态,所以表中的材料说明,联二吡啶提取剂除了能够提出水溶态和代换态低铁以外,也能够提出络合态低铁。

(二) 能否将沉淀态低铁提出的问题

由于提取剂是pH7的氯化钡-醋酸钡缓冲液,而根据实际测定结果^[4],这种缓冲液提取出的代换态和水溶态低铁总量很低,所以推想在pH7时,沉淀态低铁不致有大量溶解;而且在计算络合态低铁的数量时,已经将pH7的缓冲液所提出的铁量减去,所以即使有少量沉淀态低铁溶解到缓冲液中,也不致影响到络合态低铁的测得数值。为了验证这一点,我们进行了三个试验:

(1) 取三种曾用过氧化氢去除有机质的土壤,渍水3星期后,分别用含有联二吡啶和

不含联二吡啶的 BaCl₂ 缓冲液提取, 其所得的铁量很为一致(表 2)。这一结果说明两点:

表 2 联二吡啶对沉淀态铁提取的影响
(用 H₂O₂ 去除有机质后的湿土)

土 壤	不加联二吡啶 (毫克 Fe ⁺⁺ /100 克土)	加联二吡啶 (毫克 Fe ⁺⁺ /100 克土)
花岗岩风化物发育的水稻土	0.77	0.79
中性偏田型水稻土	0.51	0.50
红壤(第四纪)	18.7	18.1

(1) 土壤经 H₂O₂ 去除有机质后, 就不含络合态低铁; (2) 联二吡啶不能浸出沉淀态的低铁。关于前一问题, 在本文以后的试验里还有进一步的论证。

(2) 取四种已去除有机质的湿土各 1 克, 加入 0.2 毫克

Fe⁺⁺ (用 FeSO₄) 和 0.1 毫克 S⁼ (用 Na₂S) 使产生 FeS 沉淀, 然后分别用 pH 7 的 BaCl₂ 缓冲液和含联二吡啶的缓冲液提取, 再将已用联二吡啶提取过的土壤, 用 pH 3 的 BaCl₂ 缓冲液提取其所含的沉淀

态铁。由表 3 可见, pH 3 的 BaCl₂ 缓冲液提取的铁量仍然很多。这说明土壤中有沉淀态铁 (主要是 FeS) 的存在, 但是没有被联二吡啶提取出来。

表 3 联二吡啶对沉淀态铁提取的影响
(湿土加 FeSO₄ 和 Na₂S)

土 壤	不同提取剂所浸出的 Fe ⁺⁺ 量(毫克)		
	BaCl ₂ (pH 7)	BaCl ₂ + 联二吡啶(pH 7)	BaCl ₂ (pH 3)
花岗岩风化物发育的水稻土	0.17	0.19	0.29
红壤(第四纪)	0.16	0.18	0.26
红壤性水稻土	0.13	0.15	0.25
棕壤性水稻土	0.07	0.08	0.25

(3) 将 2.5 毫克 Fe⁺⁺ 用 Na₂S 沉淀, 再将此人工制备的 FeS, 用蒸馏水洗净, 然后将沉淀加到 1 克已去掉有机质的湿土中, 分别用各种提取液提取, 得到了同样的结果(表 4)。

表 4 联二吡啶对沉淀态铁提取的影响
(湿土加 FeS 沉淀)

土 壤	不同提取剂所浸出的 Fe ⁺⁺ 量(毫克)		
	BaCl ₂ (pH 7)	BaCl ₂ + 联二吡啶(pH 7)	BaCl ₂ (pH 3)*
花岗岩风化物发育的水稻土	0.002	0.005	0.24
红壤(第四纪)	0.002	0.003	0.27
棕壤性水稻土	0.0015	0.002	0.26
红壤性水稻土	0.0035	0.004	0.29

* 用 pH 3 的 BaCl₂ 提取时土壤已在空气中曝露了很长时间, 所以其浸出量少于原先加入量。

根据这些实验结果可以认为, 联二吡啶的加入不致明显地影响到沉淀态低铁在 pH 7 的氯化钡缓冲液中的溶解度。这可能是由于对于已经是 2N 的氯化钡溶液, 在加入少量联二吡啶

时, 其低铁离子的活度系数不致有显著地降低。

(三) 络合态低铁量与有机质含量的关系

前面已经证明, 当土壤用过氧化氢去掉有机质后, 其络合态低铁也就消失(表 2)。为了进一步验证络合态低铁数量与有机质含量的关系, 取三种土壤, 分别加入不同量的紫云英干粉, 在 30°C 下渍水放置 3 星期, 使绿肥干粉分解。然后将土壤烘干, 测定其有机质含量¹⁾。即以此干土为样品, 称取若干份各重 1 克, 加入 0.4 毫克低铁(用 FeSO₄), 通 CO₂ 15

1) 本所土壤地理室分析室测定, 谨致谢意。

分钟，然后用联二吡啶提取络合态低铁，结果示于图 2。可以看出，除了棕壤性水稻土的情况较为复杂以外，其他两种土壤的络合态低铁数量与其有机质含量成直线关系。根据直线的斜率计算每克有机质所络合的低铁量，约为 6—8 毫克。还可以看出，当将络合态低铁量外推到零时，其所相当的有机质含量并不为零。在本试验的条件下，三种土壤的情况也不一样。由于土壤中有机质性质的复杂性，所以不可能再做进一步的讨论，但是图 2 的材料表明，用本法所提取的低铁，与有机质密切相关。

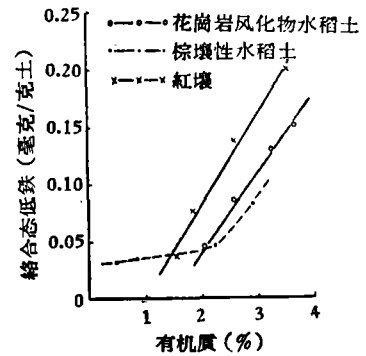


图 2 络合态低铁与有机质含量的关系

根据上述三方面的试验可以认为，联二吡啶确实可以将土壤中的络合态低铁提取出来，而又不致提出其他形态的铁，因此可以作为络合态低铁的提取剂。

三、提取条件试验

应用三种土壤，进行了提取剂浓度、土壤与提取液比例、提取次数和搅拌时间的条件试验。

(一)联二吡啶浓度 用不同浓度的联二吡啶，以 1:20 的土液比例摇动 30 分钟，进行一次提取。提出的低铁量列于表 5。表 5 中所列 0.50% 浓度已接近于联二吡啶的饱和

表 5 提取剂中联二吡啶浓度与低铁提取量的关系

联二吡啶浓度	络合态 Fe ²⁺ (毫克/100 克土)		
	溧田型水稻土	红壤(第四纪)	红壤性水稻土
0.10%	49.9	67.4	3.6
0.25%	56.7	78.9	3.4
0.50%	68.7	88.9	2.8

溶液。可以看出，对于络合态低铁含量较高的土壤（每百克数十毫克），随着联二吡啶浓度（0.1—0.5%）的增高而增加的络合态低铁浸出量可达 10—20%，据此，在以后的试验里，我们就选用了最高浓度（0.5%）作为浸提剂。假定每百克土含络合

态低铁 100 毫克，当以 1:20 的土液比例进行提取时，则 0.5% 浸提液所含的联二吡啶量，按照 1 克分子铁与 3 克分子联二吡啶整合的关系进行计算，已超过所需当量值的 11 倍左右。

(二)土壤与提取液比例 当一定量的土壤用 0.5% 的联二吡啶溶液提取时，随着提取液体积的增加，提出的络合态低铁数量也增加（表 6）。对于络合态低铁含量较高的土壤，用 1:20 比例提取出的低铁量较用 1:40 者少 7% 左右，而对于络合态低铁量少的土壤，则两者已相接近。因此，为了经济起见，采用了 1:20 的比例。

表 6 土壤和提取液比例与提取量的关系

土壤：提取液	络合态 Fe ²⁺ (毫克/100 克土)		
	溧田型水稻土	红壤(第四纪)	红壤性水稻土
1:10	52.6	72.3	2.42
1:20	65.7	73.3	3.22
1:40	70.6	77.7	3.32

(三)提取次数 从表 7 的结果看，在土液比 1:20 的情况下，联二吡啶第一次提取的数量占 3 次提取总量的 90% 以上，第三次只能提出痕迹。因此，一般可以认为提取两

次已接近完全。如果要求不高,也可以采用提取一次的方法。

表 7 提取次数和提取量的关系

提取次数	絡合态 Fe ⁺⁺ (毫克/100 克土)		
	濶田型水稻土	紅壤(第四紀)	紅壤性水稻土
第一次	69.3	74.0	3.66
第二次	5.70	5.00	0.50
第三次	痕迹	痕迹	0

程度上影响土壤原来的氧化还原条件,所以在实际测定时,我們选用了 30 分鐘的攪拌時間。

綜合以上的試驗結果,可以認為在一般實驗室条件下,用 0.5% 的联二吡啶溶液,以 1:20 的土壤和提取液比例,攪拌半小时,并連續提取两次,可以基本上把土壤中的絡合态低鉄全部提取出来。

(四)提取時間 从表 8 可見,提取時間(即攪拌時間)在 15—30 分鐘时已基本接近平衡。由于在提取过程中,各种形态鉄之間互有平衡关系,如果時間过长,有可能使沉淀态鉄进行轉化,反会影响結果,而且長時間的浸提,也会在一定

表 8 攪拌時間和提取量的关系

攪拌時間(分)	絡合态 Fe ⁺⁺ (毫克/100 克土)	
	紅壤(第四紀)	紅壤性水稻土
5	66.6	2.92
15	—	3.22
30	70.0	3.69
60	77.5	4.50

四、建議的方法

(一)試剂

(1) 2N BaCl₂ 緩冲液:称取 244 克 BaCl₂ · 2H₂O 和 30 克 Ba(Ac)₂, 溶于 1,000 毫升蒸餾水中,用 NH₄OH 調节到 pH 7.0。

(2) 0.5% α-α' 联二吡啶提取液:称 1.00 克 α-α' 联二吡啶,溶于 200 毫升 pH 7 的 2N BaCl₂ 緩冲溶液中。

(3) 1N BaCl₂ 緩冲液:将(1)稀釋一倍。

(二)提取 称取相当于干土 0.5 克左右的新鮮湿土,置于 50 毫升离心管中,加 0.5% α-α' 联二吡啶提取液 10 毫升,用橡皮头玻璃棒攪拌約 30 分鐘,使粘結較紧的土块分散开,然后离心分离,将清液傾于 100—250 毫升(視土壤低鉄含量而定)的容量瓶中。再用提取液以同法重复浸提一次。最后用 1N BaCl₂ 緩冲液分次洗滌土壤,直至溶液无色。緩冲液每次用量約为 20 毫升,每次用离心机分离,并将离心所得清液一并傾入容量瓶中,定容到刻度。整个提取过程所經歷的時間应尽可能地短,以避免土壤中低鉄的氧化。由此所提得的低鉄,代表水溶态、代換态和絡合态低鉄的总量。同时,称取同重量的土壤,用不含联二吡啶的 2N BaCl₂ 緩冲液按同样步驟进行提取,以測定水溶态和代換态低鉄的总量。

(三)測定与計算 吸取上述两种低鉄浸出液,直接放在比色槽中,用光电比色計或分光光度計比色,使用綠色滤光片或 490—500 毫微米的光源。然后根据低鉄的标准曲綫,換算成每百克干土所含低鉄的毫克数。減去 BaCl₂ 緩冲液提取的鉄量,即为絡合态低鉄的数量。

摘 要

为了測定水稻土中的絡合态低鉄,建議用含 α-α' 联二吡啶的氯化鉍-醋酸鉍緩冲液

(pH 7) 进行提取。这种溶液不致提取出土壤中的高铁，也不致使沉淀态低铁显著地转到溶液中来，但却可以把与土壤有机质络合的低铁，与水溶态和代换态低铁一并提出。

用三种土壤提取出的络合态低铁数量，与土壤的有机质含量有直线相关。当土壤去掉有机质时，络合态铁也即消失。

根据条件试验，认为用含 0.5% α - α' 联二吡啶的 2N 氯化钡缓冲液，以 1:20 的土液比例，作用半小时，连续提取两次，可以基本上把土壤中所含的络合态低铁全部提取出来。

参 考 文 献

- [1] Bremner, J. M. et al.: Metallo-organic complexes in soil. *Nature*, 158, 790—791, 1946.
- [2] Mandal, L. N.: Transformations of iron and manganese in water-logged rice soils. *Soil Sci.*, 91, 121—126, 1961.
- [3] Ignatieff, V.: Determination and behavior of ferrous iron in soil. *Soil Sci.*, 51, 249—265, 1941.
- [4] 保学明、刘志光、于天仁：水稻土中氧化还原过程的研究：VII. 低铁的存在形态（未刊稿）。
- [5] Martell, A. E., Calvin, M.: *Chemistry of Metal Chelate Compounds*. pp. 523—524, Prentice-Hall, N. Y., 1953.
- [6] Himes, F. L., Barber, S. A.: Chelating ability of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 368—373, 1957.
- [7] Miller, M. H., Ohlrogge, A. J.: Water-soluble chelating agents in organic materials: 1. Characterization of chelating agents and their reactions with trace metals in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 225—228, 1958.
- [8] Martell, A. E., Calvin, M.: *Chemistry of Metal Chelate Compounds*. pp. 181—206, Prentice-Hall, N. Y., 1953.
- [9] Bjerrum, J. et al.: *Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part I. Organic Ligands*. p. 70, The Chemical Society, London, 1957.
- [10] Mellor, D. P., Maley, L.: Order of stability of metal complexes. *Nature*, 161, 436—437, 1948.

STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN PADDY SOILS

VI. DETERMINATION OF FERROUS IRON CHELATED BY SOIL ORGANIC MATTER

BAO HÜO-MING, LIU CHI-KUANG AND YÜ TIEN-JEN

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

(SUMMARY)

An extracting solution containing 0.5% α - α' -dipyridyl and 2 N barium chloride buffered at pH 7.0 with about 3% barium acetate was proposed for the determination of ferrous iron chelated by soil organic matter in paddy soils. It was found that the solution can extract the chelated, water-soluble and exchangeable ferrous iron, leaving the ferrous precipitates and ferric compounds unattacked. Two extractions with soil : solution ratio of 1:20 and stirring for 30 minutes are found satisfactorily. The amount of ferrous iron extracted correlated fairly well with the organic matter content of the soil. No chelated iron was found in the extractant from water-logged soils after having organic matter destroyed previously by hydrogen peroxide.