

植物和土壤中硫的测定*

赵共驹

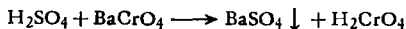
(海南岛琼山县国营三门坡农场试验室)

当研究植物营养或蛋白质代谢和栽培植物时,常需测定植物组织或土壤中硫的含量,来探讨硫的供应问题。此外对土壤中石膏的测定以及对盐碱土中可溶性硫酸盐的测定均需要硫的测定方法。为此,前人在这方面曾作了许多研究,但至今在操作手续或准确性上仍均存在一些问题。

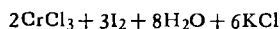
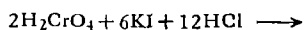
植物中硫的测定,过去多采用硝酸磷酸消化法,但这方法不仅费时,而且又不经济。关于硫的测定,常用的硫酸钡重量法,虽比较精确,但不适于大批标本分析之用,对含硫量少的标本也难适应。四羟基砷法^[1]由于指示剂终点不够清晰,在应用上受到了限制。EDTA间接滴定法^[2],它常受土壤或植物中其他离子的干扰,而得不到满意的结果。Köszegi改良的Hinman氏法^[1],用铬酸钾滴定过剩的BaCl₂法,再现性和精确度亦不够理想。因此我们根据工作的需要重新设计了植物或土壤中硫的测定方法;关于有机硫的灰化,我们改用以催化剂固定硫的干灰化法。在测定硫的含量时改用了BaCrO₄沉淀硫酸根用间接的碘滴定容量法或比色来测定,结果良好。

一、方法原理及操作步骤

(一)原理 土壤标本灰化时以醋酸镁为催化剂(因其有机质含量少)。而植物标本则采用硝酸镁为催化剂,借以加强有机硫的氧化,使之形成硫酸盐而固定。灰化后的标本用稀盐酸提取,在盐酸酸性的环境中加入BaCrO₄沉淀SO₄²⁻,其化学反应如下:



然后在氨性的碱液中使过量的BaCrO₄及新生成的BaSO₄共同沉淀,而H₂CrO₄则形成(NH₄)₂CrO₄存于滤液中,过滤,使之分离,将滤液加盐酸酸化,又成为H₂CrO₄,加入碘化钾后,碘即释出,其化学反应式如下:



释出的碘用硫代硫酸钠滴定,或加入淀粉使

碘现蓝色或用铬酸离子的黄色直接比色来测定硫的含量。

(二)操作步骤

1. 标本的灰化和供试液的制备: 土壤标本的灰化(当测定土壤中石膏或可溶性硫酸盐时可省去这一灰化步骤,前者用稀HCl提取,后者用水提取);称取一定量标本加醋酸镁溶液使之湿润后,烘干,在800—850℃左右进行烧灼45分钟,取出,在干燥器中冷却,以稀盐酸提取土壤浸出液,作为供试液备用。

植物标本的灰化:称取粉碎的标本1克加硝酸镁溶液2毫升,湿润后,烘干,然后在180℃下烘焙,再放入电炉中,在450—500℃的温度下灰化,以稀盐酸溶解灰分,用无灰滤纸过滤,定容后,供分析之用。

2. 硫的测定:

(1)碘容量法(用于常量分析):取一定量供试液,于三角瓶中,加入约为含硫量二倍之标准铬酸钡溶液,充分摇匀,加热至50℃,置室温下半小时,加氨液呈碱性,此时过剩的BaCrO₄连同BaSO₄皆为沉淀而析出。半小时后,在5号砂芯坩埚上过滤(为了不使BaCrO₄沉淀泄漏,可先加BaSO₄悬浮液阻留,至滤液清亮后,始可使用)。用氨液洗沉淀至无色再洗1—2次即妥。将滤液移入三角瓶中,加入稀盐酸使呈酸性,再加入碘化钾溶液2毫升及可溶性淀粉液1毫升,在暗处放置5分钟后,用0.01N或0.1N硫代硫酸钠溶液滴定至蓝色消失即为终点(每1毫升0.1N硫代硫酸钠相当硫1.0688毫克)。

滴定完成之试液,尚可利用其中的碘化钾,再加供试液进行第二个标本的测定,一份原液(废液)可供10个标本使用。另外,铬酸钡沉淀加盐酸溶解后亦可收回,并可节省许多试剂。

(2)比色法(适于微量硫的分析):取供试液

* 本文蒙场长梁安栋同志审阅,本室学员(南湾育种站)黄宏明同志参加部分分析工作,特此致谢。

10 毫升,加入标准铬酸钡溶液 5 滴(沉淀 SO_4^{2-} 离子),混合 5 分钟后,加入氨液,在砂芯坩埚上吸滤,以 1:100 的氨水 50 毫升洗沉淀四次,滤液盛于 50 毫升量瓶中,加盐酸酸化,再加入碘化钾溶液及淀粉液各 1 毫升,加水至刻度,摇匀,5 分钟后在光电比色计上比色(用黄色滤光片)。

比色工作曲线的制备,吸取硫标准溶液 10 毫升(每毫升含硫 10 微克),加入铬酸钡溶液混合后,与碘容量法同,加氨液呈碱性,过滤,洗涤,滤液盛于 100 毫升量瓶中,加碘化钾溶液及淀粉液各 2 毫升,加水至刻度,摇匀,此蓝色溶液每毫升相当 1 微克硫,以此作各梯度的稀释液。其比色法与供试液同。

(三)试剂的制备

1. 醋酸镁溶液:称取醋酸镁 15 克溶于 80% 精馏酒精中,放置过夜,滤入 1000 毫升量瓶中,以酒精定容至刻度,摇匀备用。

2. 硝酸镁溶液:称取氧化镁 150 克溶于 1:1 稀硝酸中,完全溶解后,再加少许氧化镁,以除去多余之硝酸,过滤,将滤液稀释至 1000 毫升。

3. 标准铬酸钡溶液:称取铬酸钾 30.34 克溶于蒸馏水中,另称 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 38.17 克溶于另一烧杯中,将此二液混合搅拌后,加氨液呈碱性,过滤(用 BaSO_4 悬浮液阻留),用 1% 氨水洗沉淀至滤液无 Cl^- 离子反应为止。更换吸滤瓶,加盐酸溶解沉淀,以稀盐酸洗涤至无黄色。移滤液于 500 毫升量瓶中,以洗液稀释至刻度(此液每毫升与 0.01 克硫相当)。

4. 氨液:取 100 毫升 25% 氨水加水至 1000 毫升。

5. 1:1 稀盐酸:加入碘化钾溶液 1 毫升及淀粉液 1 滴,如显紫色用硫代硫酸钠消除因游离氯存在而析出之碘。

6. 碘化钾溶液:取碘化钾 20 克溶于稀盐酸中,加入 1% 可溶性淀粉 5 滴,以 0.01 N 硫代硫酸钠滴定至无色,用稀盐酸稀释至 100 毫升。

7. 1% 可溶性淀粉液:取淀粉 10 克于烧杯中,加水调匀,然后缓慢倒入约 250 毫升的沸水中,并不断搅拌,至液体透明为止。加入碘化汞 30 毫克,然后用水稀释至 1000 毫升备用(此液如

遇稀碘液现红色时应重配)。

8. 0.1 N 或 0.01 N 硫代硫酸钠溶液:依常规配制。

9. 硫标准液:取硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 约 6 克在 105℃ 烘箱中除去吸附水,然后精确称取 5.366 克放入 500 毫升烧杯中,以浓盐酸溶解之,移入 1000 毫升量瓶中,用 0.1 N 盐酸稀释至刻度,此为原液,每毫升含硫 0.001 克。吸取此液 10 毫升,定容至 1000 毫升,每毫升含硫 10 微克。

二、本法与 BaSO_4 标准法比较的结果

本法与 BaSO_4 及 BaCrO_4 的重量法进行了比较,分析结果如表 1。

表 1 本法与 BaSO_4 及 BaCrO_4 重量法分析结果比较

供试液 (毫升)	方法类别 测定结果 (克)	BaSO_4 重量法		本 法 (碘容量法)
		BaCl_2 沉淀法	BaCrO_4 沉淀法	
20		0.00520	0.00521	0.00521

在表 1 中可以看出,本法与 BaSO_4 重量法比较结果一致。另外曾用硫酸标准液作回收试验,三次结果的平均值回收率达 100.12%,相对误差均在 1—2% 左右,由此看来,本法具有良好的准确性和再现性,并适于大批标本的分析要求,能获得满意的结果。

三、结 论

1. 本法操作简单而快速,并适于大批标本的分析,在一般的化验室条件下均可应用。

2. 本法不仅适于硫的常量分析,而且亦适于硫的微量分析。

参 考 文 献

- [1] Garratt D. C. (沈阳药学院药物化学教研室译): 药物定量分析。474—475 页,上海科学技术出版社,1963 年。
- [2] 李庆远等: 土壤分析法。169 页,科学出版社,1958 年。