

偶氮氯膦 I 光度法连续测定土壤 水溶性钙和镁*

丘星初

(江西省赣州地区农业科学研究所)

朱盈权

(成都市 82 号信箱)

偶氮氯膦 I (简称 CPA I) 作为光度显色剂最初应用于测定铀和镭^[4,5], 后又用于测定镉、铜、钴、钍、镧和钇^[3], 近年则被应用于测定镁^[1-2]。但应用于测定钙, 尚未见国内外报道。本文研究了 Ca-CPA I 络合物的形成条件、组成和稳定常数, 应用于土壤水溶性钙镁的连续测定, 获得了较满意的结果。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂

本实验使用 72 型分光光度计。主要试剂有:

1. 偶氮氯膦 I 溶液: 0.025% (W/V) 水溶液。
2. 硼砂缓冲液 pH10: 0.1N 硼砂溶液与 0.1N 氢氧化钠溶液按体积比 6:4 混合。
3. 邻菲罗啉溶液: 0.2% (W/V) 20% 乙醇溶液。
4. EGTA-pb 溶液: 取乙二醇二乙醚二胺四乙酸 1.9 克加水 40 毫升, 加热。滴加 0.1N 氢氧化钠助溶, 调至中性, 加入 1.82 克硝酸铅, 搅拌至溶解, 贮于滴瓶内备用。
5. 钙标准溶液: $100 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 称取高纯试剂碳酸钙 0.1249 克溶于少量 1:2 盐酸, 在量瓶中稀释至 500 毫升。
6. 镁标准溶液: $100 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 称取高纯试剂碳酸镁 0.1735 克溶于少量 1:2 盐酸, 在量瓶中稀释至 500 毫升。

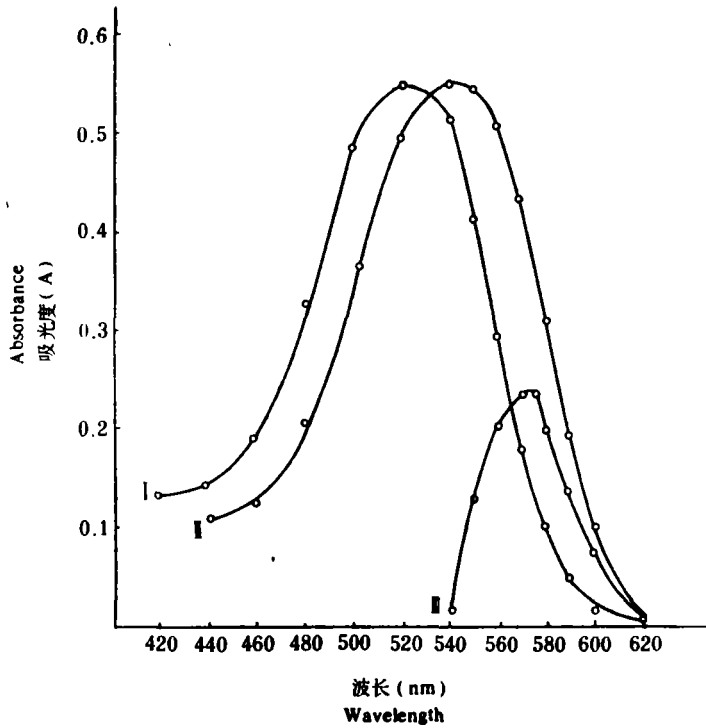
(二) 实验方法

取 20 微克钙于 25 毫升量瓶中, 加入硼砂缓冲液 2 毫升, 0.025% 偶氮氯膦 I 溶液 5 毫升, 稀释至刻度, 混匀。用 1 厘米比色皿于波长 570—575 毫微米处以试剂空白作参比测定吸光度。

结 果 和 讨 论

(一) 吸收曲线和表观摩尔吸光系数

* 张余生同志参加本项工作。



- I 试剂(水参比) CPA I vs. water
 II 钙络合物(水参比) Calcium-CPA I Complex vs. water
 III 钙络合物(试剂参比) Calcium-CPA I Complex vs. reagent blank

图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra of CPA I and its calcium complex

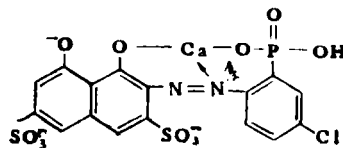
由图 1 可知, 试剂吸收峰位于 520 毫微米处, 钙络合物的最大吸收位于 570—575 毫微米处。其表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.42 \times 10^4$ 。考虑到土壤中水溶性钙量常大于镁量, 故选用镁络合物的吸收峰 576 毫微米处测定。

(二) 酸度的影响

实验结果如图 2 所示, 钙络合物在 pH 9—11.5 有最大吸收。考虑到镁络合物的适宜酸度为 pH 10 ± 0.3 , 因此, 在钙镁连测时选用 pH 10。

(三) 络合物的组成和结构

用不同方法测定钙络合物的组成(见图 3—5)的实验结果均证明: 钙与偶氮氯膦 I 形成摩尔比为 1:1 的络合物, 推测其结构可能如下式所示:



(四) 络合物的表观稳定常数

用等克分子连续变化法和等克分子比例法求得钙络合物的表观稳定常数分别为

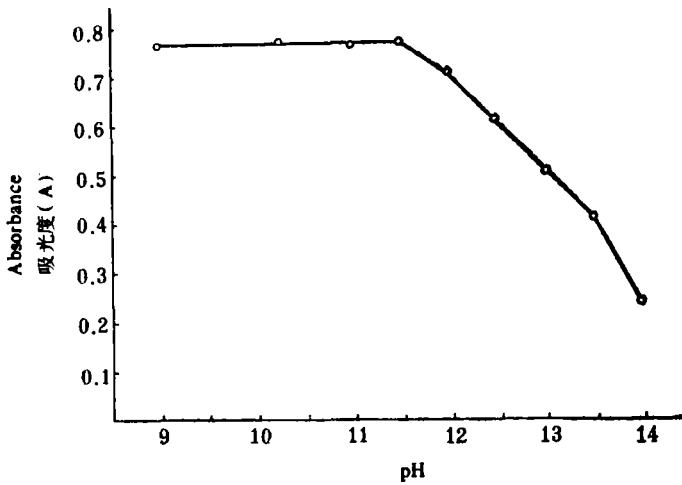


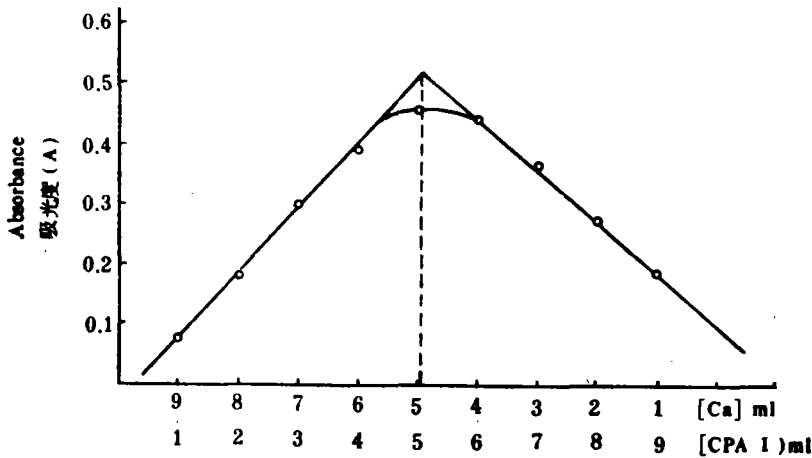
图2 酸度对钙络合物形成的影响

Fig.2 Effect of pH on absorbance of calcium-CPA I complex

2.40×10^6 和 2.45×10^6 , 平均值为 2.43×10^6 。

(五) 共存离子的影响及其消除

当有三乙醇胺存在时,铁、铝(各 500)¹⁾,锡、钛、锆(各 20)¹⁾,等高价金属离子不干扰



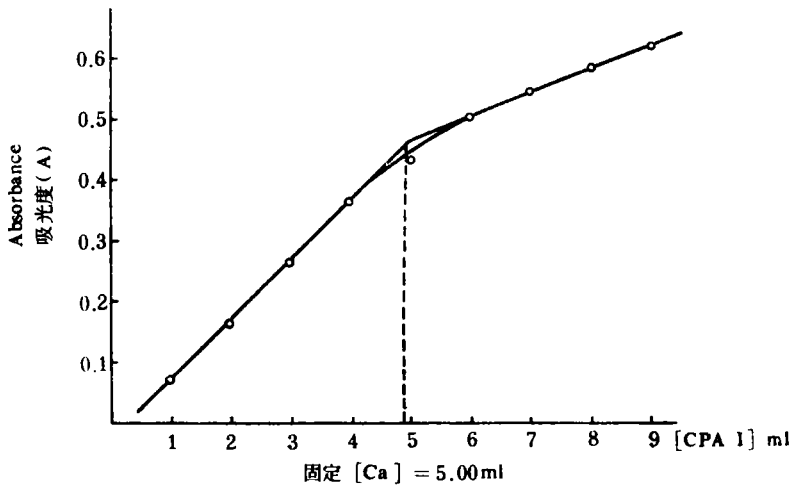
$[Ca] = [CPA I] = 2 \times 10^{-4} M$

图3 连续变更法测定络合物组成

Fig. 3 Continuous variation study of Ca-CPA I system

钙镁的测定,邻菲罗啉可消除锰、锌(各 20)¹⁾,镍、钴、铜(各 10)¹⁾的影响。在测定镁时,EGTA-pb 能有效地掩蔽碱土和稀土金属离子的干扰;当 EGTA-pb 不存在时,后者被同时测定。然而在一般土壤水溶性组分中,钡、锶和稀土含量极微可忽略不计,故不影响钙的测定。

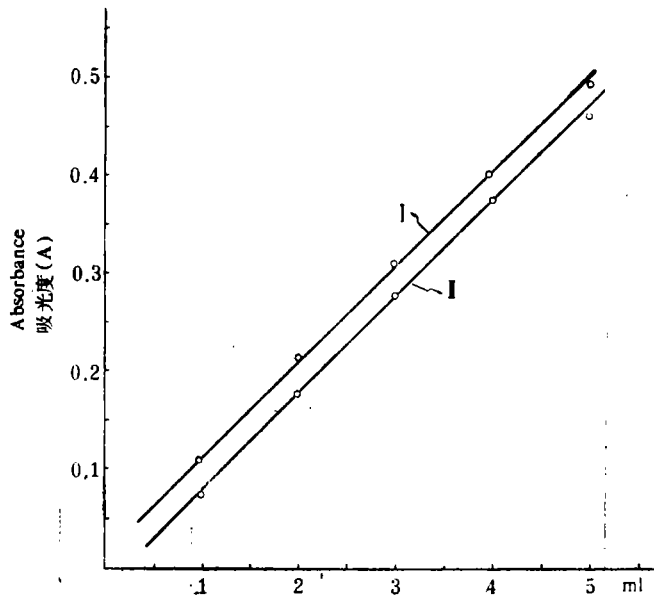
1) 括号内数字为微克数,均非允许最高量,但已远远超过一般土壤水溶性离子的最大量。



$[Ca] = [CPA I] = 2 \times 10^{-4} M$

图 4 摩尔比法测定络合物组成

Fig. 4 Mole-ratio study of Ca-CPA I system



I $[Ca] = 2 \times 10^{-4} M$ [R] 过量

II $[R] = 2 \times 10^{-4} M$ [Ca] 过量

图 5 斜率比法测定络合物组成

Fig. 5 Slope-ratio study of Ca-CPA I system

(六) 发色速度和络合物的稳定性

钙和镁的偶氮氯膦 I 络合物均能瞬时发色。发色后钙络合物在室温下可稳定 5 小时, 镁络合物至少可稳定 16 小时。

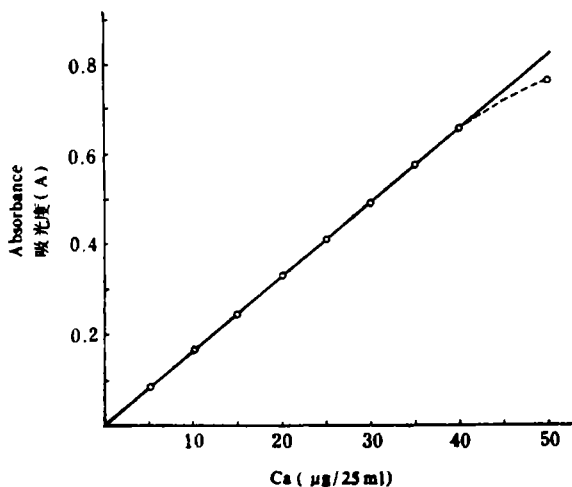


图 6 校正曲线

Fig. 6 Calibration curve

(七) 工作曲线

按实验方法进行, 所得结果如图 6 所示。钙浓度介于 0—40 微克/25 毫升范围内遵守比尔定律。

应用部分

(一) 土壤水溶性钙镁的连续测定

称取土壤样品 5 克, 加水 25 毫升, 振荡 10 分钟, 用砂芯漏斗或陶瓷滤器滤出清液。

表 1 对照分析结果 (mg/100g soils)

Table 1 Results from successive determination of Ca and Mg

样品编号 Sample No.	土壤类型 Soil type	土壤母质 Parent material	Ca		Mg	
			常规法 Conventional method	本法 Present method	常规法 Conventional method	本法 Present method
8101	红壤 Red earth	花岗岩风化物 Weathering product of granite	4.02	3.90	0.331	0.332
8105	紫色土 Purple soil	紫色砂页岩风化物 Weathering product of purple sandy shale	1.74	1.74	0.278	0.270
8110	红壤 Red earth	第四纪红色粘土 Quaternary red clay	4.68	4.64	0.490	0.480
8115	冲积土 Alluvial soil	河流冲积物 Alluvial deposit	2.34	2.29	0.402	0.391

注: 常规法是指络合滴定法。

Note: Complex-titration method.

表 2 样本回收试验结果

Table 2 Recovery of calcium

试验编号 No.	土壤类型 Soil type	样本原含量 (μg) Original content of Ca	加入钙量 (μg) Added Ca	测得钙量 (μg) Determined Ca	偏差 (μg) Error	回收率 (%) Recovery rate
1	红壤 Red earth	15.2	5	20.7	+0.5	102.5
			10	25.8	+0.6	102.4
			15	30.9	+0.7	102.3
2	紫色土 Purple soil	8.0	5	13.2	+0.2	101.5
			10	18.5	+0.5	102.8
			15	23.2	+0.2	100.9
3	冲积土 Alluvial soil	7.1	5	12.2	+0.1	100.8
			10	17.3	+0.2	101.2
			15	21.5	-0.6	97.3

表 3 方法精密度考查

Table 3 Precision of the method

试验号 No.	土壤类型 Soil type	分析结果的个别值 X_i (Ca mg/100g soil) Individual value X_i	平均值 \bar{x} Mean value	标准差 S Standard error	相对标准偏差 (%) Relative standard deviation
1	红壤 Red earth	6.88, 6.82 ($\times 4$), 6.84 ($\times 2$), 6.86	6.84	0.0225	0.33
2	紫色土 Purple soil	5.94, 5.82 ($\times 2$), 5.78 ($\times 2$), 6.04 ($\times 2$)	5.89	0.1165	1.98
3	冲积土 Alluvial soil	1.01 ($\times 2$), 1.03, 1.00, 0.96 ($\times 2$), 0.99, 1.04	1.00	0.0293	2.93

吸取清液 2—5 毫升于 25 毫升量瓶中, 加 1:3 三乙醇胺和 0.2% 邻菲罗啉各 1 毫升, 混匀后加入缓冲液 2 毫升和 0.025% 偶氮氯磷 I 溶液 5 毫升, 用水稀释至刻度, 混匀。用 1 厘米比色皿于波长 576 毫微米处, 以试剂空白作参比测定吸光度, 得 A_1 。于测定后的剩余溶液中, 加入 1 滴 EGTA-pb 溶液, 充分混匀后移入 2 厘米比色皿按上述同样方法测定吸光度, 得 A_2 。于是钙的吸光度为 $A_1 - A_2/2$ 。

吸取每毫升含钙 10 微克、含镁 2 微克的混合标准溶液按上述手续测定吸光度并分别绘制钙和镁的工作曲线。

(二) 方法的准确度和精密度

用常规法 (络合滴定法) 与本法对照测定不同土壤类型中的水溶性钙和镁所得结果 (表 1) 基本一致。样本回收率 (表 2) 在 97—103%, 多次重复测定结果 (表 3) 相对标准

偏差在 3% 以内,说明方法准确度和精密度满足分析要求。

参 考 文 献

- [1] 上海机械制造工艺研究所四室等, 1979: 偶氮氯磷 I 光光度测定镁。理化检验, 第 2 期, 第 26 页。
 [2] 肖满田, 1979: 稀土球铁中镁的直接测定——偶氮氯磷 I 吸光光度法。理化检验, 第 3 期, 第 6 页。
 [3] Buděšinský B. und Haas K., 1964: Darstellung und metallochrome eigenschaften einiger neuen Azoderivate der Chromotropsäure. Collection Czech. Chem. Comun. 29(11), 2758.
 [4] Nemodruk, A. A., Novikov, Yu. P., Lukin, A. M., and Kalinina, I. D., 1961: Chlorphosphonazo I—as a reagent for the photometric determination of uranium. Zh. Analit. Khim., Vol. 16, 292.
 [5] Немодрук, А. А., Палей, П. Н. и Кочеткова, Н. Е., 1963: Сравнительное изучение реагентов для фотометрического определения плутония. Радиохимия. 5 (3), 335—342.

SUCCESSIVE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF WATER-SOLUBLE CALCIUM AND MAGNESIUM IN SOILS WITH CHLOROPHOSPHONAZO I

Qiu Xing-chu

(Ganzhou Research Institute of Agricultural Science, Jiangxi)

Zhu Ying-quan

(P. O. Box 82, Chengdu)

Summary

This paper deals with the forming condition, composition, structure and apparent stability constant of complex formed by calcium and CPA I (Chlorophosphonazo I) and its application in soil analysis. Results showed that the complex was formed at pH 9—11.5 and remained stable for 5 hr. The maximum absorption wavelength of the complex was 570—575 nm, where the apparent mole absorption coefficient was 1.42×10^4 and the apparent stability constant was 2.43×10^6 . The ratio of Ca and CPA I in the complex was estimated to be 1:1. The calibration curve was linear in the range from 0 to $40 \mu\text{g}/25\text{ml}$. A sensitive method has been developed for rapid successive determination of calcium and magnesium in the presence of iron, aluminium, zinc, cobalt, etc., using TEA and 1, 10-phenanthroline as masking agents.