

# 对溴偶氮胂光度法测定土壤浸出液和天然水中的微量钙\*

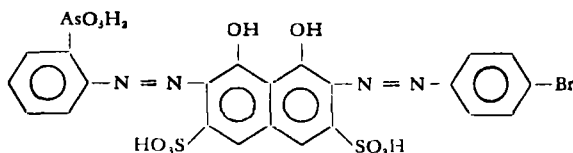
杨罗清 刘汉芳

(山东农业大学)

土壤分步浸出液中钙的浓度有时很低, EDTA 滴定法难以满足微量分析的要求。近来已有人将对溴偶氮胂用于稀土测定<sup>[1]</sup>, 但对钙的显色反应尚未见报道。我们研究了该试剂在强碱性介质中与钙的反应, 认为可用于土壤分步浸出液和天然水中微量钙的测定。

## 一、实验部分

(一) 仪器和药品 本试验所用的仪器为 721 型分光光度计和 25 型酸度计。对溴偶氮胂<sup>[1]</sup>(简称 R) 结构式如下:



此试剂系作者根据文献[1]自制 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为催化剂)。本实验所用 R 溶液的浓度为 0.0625%。

钙标准溶液: 碳酸钙(分析纯)配成含  $\text{Ca}^{2+}$  125ppm 的氯化钙溶液。

氢氧化钠为优级纯; 氧化钼为光谱纯; 其它试剂皆为分析纯。

(二) 实验方法 在 25ml 比色管中按计量依次加入钙标准液、R 溶液及 2.00ml 1.000M 的 NaOH 溶液(做离子干扰实验时, 在加入 NaOH 溶液前先加入计量的干扰离子), 用蒸馏水稀释至刻度, pH 值为 12.9。在 721 型分光光度计上比色,  $\lambda = 635\text{nm}$ , 空白试验为参比。

土壤浸出液: 土样(采自山东省平原县和泰安市)经去杂, 磨碎, 干燥, 取 10 克加水 200ml 浸提 12 小时, 离心分离, 取 0.80ml 定容至 25ml 比色。

水样: 采自本院的井水。取 0.2ml 定容比色。

## 二、结果和讨论

(一) 最大吸收峰 当介质的 pH 在 12—13 之间时, 形成绿色络合物, 最大吸收峰在 635nm (图 1)。

\* 杭州大学仇兆艾副教授、本校黄天栋副教授曾提出宝贵意见, 并给予大力支持, 谨致谢忱。

**(二) 摩尔消光系数** 固定  $[Ca^{2+}] = 25 \mu g/25ml$ ,  $pH = 12.9$ , 逐渐增加 R 的用量, 发现当 R 溶液的体积  $V_R \geq 2.75ml$  时, 吸光度 A 保持在 0.450 (2cm 比色器), 由此求得摩尔消光系数为  $9.0 \times 10^3$ .

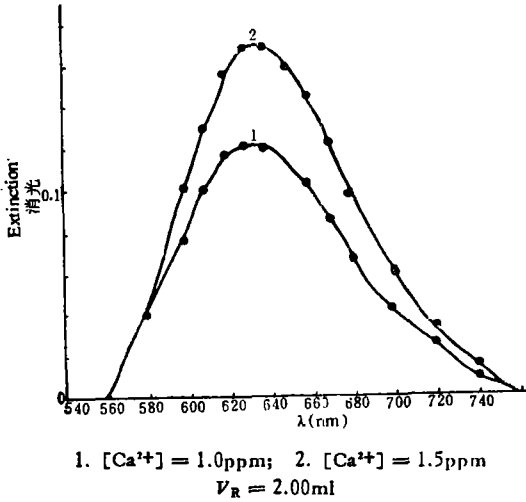


图 1 络合物的光吸收曲线( $pH = 12.9$ )

Fig. 1 The light-absorption curves of the complex

**(三) 时间的影响** 络合物稳定的时间比较长。在发色后 5 分钟到 24 小时的区间内对络合物的消光进行了测定, 未发现明显变化。但试剂 R 本身在强碱性溶液中久置后色度加深。因此空白试剂最好在比色时现配。如测试液中 R 过量很多, 建议在 2 小时内比色。

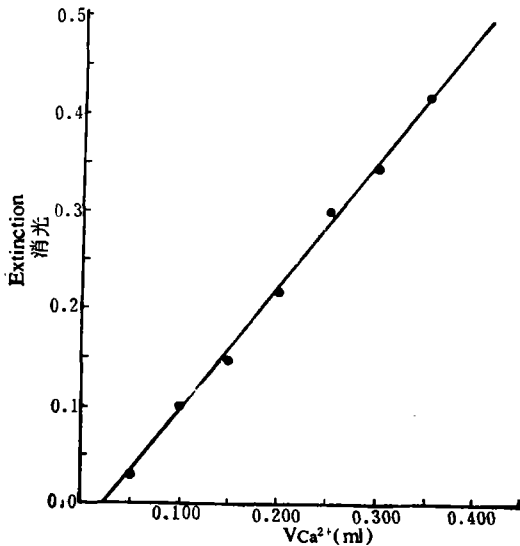


图 2  $[Ca^{2+}]$  的标准曲线

Fig.2 The standard concentration curve of calcium ion

(四) 比尔定律 在 5—40 $\mu\text{g}/25\text{ml}$   $\text{Ca}^{2+}$  的浓度范围内作  $\text{Ca}^{2+}$  的标准曲线, 线性关系良好(图 2)。

表 1 25 $\mu\text{g}/25\text{ml}$   $\text{Ca}^{2+}$  中加入各种离子的干扰情况

Table 1 Interference of other ions added in solution of 25 $\mu\text{g}$   $\text{Ca}^{2+}/25\text{ml}$

离子 Ion	加入形式 Added form of ion	加入浓度 ( $\mu\text{g}/25\text{ml}$ ) Added concentration of ion	相对误差 (%) Relative error
$\text{Na}^+$	$\text{NaNO}_3$	1150	3.8
$\text{K}^+$	$\text{KNO}_3$	1950	7.8
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	900	0.0
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgCl}_2$	48	3.8
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	176	1.4
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	275	1.4
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnSO}_4$	326	3.4
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	135	-7.2
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	275	-4.6
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	280	-58.6
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuSO}_4$	64	-100.0
$\text{Ag}^+$	$\text{AgNO}_3$	108	20.8
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	207	1.7
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	503	5.8
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoSO}_4$	59	-62.2
$\text{Sn}^{4+}$	$\text{SnCl}_4$	119	-44.2
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	1045	20.9
$\text{Y}^{3+}$	$\text{YCl}_3$	89	2.3
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdSO}_4$	112	2.9
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrCl}_3$	52	34.4
$\text{NO}_3^-$	$\text{NaNO}_3$	3100	3.8
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ZnSO}_4$	480	3.4
$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	1775	0.0
$\text{F}^-$	$\text{NH}_4\text{F}$	95	7.1
抗坏血酸 Ascorbic acid		1760	2.3

表 2  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的掩蔽

Table 2 Screen of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{Ca}^{2+}] = 25\mu\text{g}/25\text{ml}$ )

干扰离子 Interference ion	干扰离子浓度 ( $\mu\text{g}/25\text{ml}$ ) Concentration of interference ion	掩蔽剂 Screening agent	掩蔽剂浓度 ( $\mu\text{g}/25\text{ml}$ ) Concentration of screening agent	相对误差 (%) Relative error
$\text{Fe}^{3+}$	56	$\text{F}^-$	189	0.9
$\text{Fe}^{3+}$	56	$\text{PO}_4^{3-}$	485	0.5
$\text{Cu}^{2+}$	640	抗坏血酸	1760	4.2

(五) 干扰离子 常见阳离子、稀土  $Y^{3+}$  及几种常见阴离子的干扰情况列于表 1。从表 1 可见,  $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  对本法有干扰。碱金属、碱土金属及其它所试主、付族元素无干扰。稀土  $Y^{3+}$  在强碱性介质中无干扰。

当体系中存在  $Fe^{3+}$  时,可用  $F^-$  或  $PO_4^{3-}$  掩蔽。 $Cu^{2+}$  则可用抗坏血酸掩蔽(表 2)。

表 3 三乙醇胺对干扰离子的掩蔽

Table 3 Screen of triethanolamine on some interference ions

干扰离子 Interference ion		三乙醇胺体积 (ml) Volume of triethanolamine	相对误差 (%) Relative error	备注
种类 Species	浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Concentration			
$Co^{2+}$	59	1.0	6.25	立即比色
$Ag^+$	108	0.5	0.00	
$Bi^{3+}$	208	0.5	3.18	
$Si^{4+}$	119	0.5	5.88	
$Cr^{3+}$	52	0.5	4.60	

表 4 井水中加入  $Ca^{2+}$  的回收试验

Table 4 Recovery of  $Ca^{2+}$  added in well-water

编号 No.	水样中 $Ca^{2+}$ 浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Concentration of $Ca^{2+}$ in water samples	加入 $Ca^{2+}$ 的浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Concentration of $Ca^{2+}$ added in samples	检出 $Ca^{2+}$ 总浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Total concentration of $Ca^{2+}$ tested	检出加入 $Ca^{2+}$ 浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Tested concentration of $Ca^{2+}$ added in	回收率 (%) Recovery ratio	相对误差 (%) Relative errors
1	29.38	12.5	42.80	13.42	107.36	7.36
2	30.00	12.5	42.75	12.75	102.00	2.00
3	30.00	18.75	47.75	17.75	94.67	-5.33

表 5 土壤水浸出液中加入  $Ca^{2+}$  的回收试验

Table 5 Recovery of  $Ca^{2+}$  added in extracting solution of soil samples

编号 No.	水浸出液中 $Ca^{2+}$ 浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Concentration of $Ca^{2+}$ added in extracting solution	加入 $Ca^{2+}$ 的浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Concentration of $Ca^{2+}$ added in extracting solution	检出 $Ca^{2+}$ 的总浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Total concentration of $Ca^{2+}$ tested	检出加入 $Ca^{2+}$ 的浓度 ( $\mu g/25ml$ ) Tested concentration of $Ca^{2+}$ added in	回收率 (%) Recovery ratio	相对误差 (%) Relative errors
1	17.50	18.75	36.88	19.38	103.34	3.34
2	38.75	12.50	51.63	12.88	103.04	3.04
3	12.25	12.50	25.63	13.38	107.04	7.04
4	18.50	12.50	31.88	13.38	107.04	7.04
5	17.50	12.50	30.00	12.50	100.00	0.00

当体系中有  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  时,可用三乙醇胺掩蔽(表 3)。但三乙醇胺系与水混溶的有机溶剂,这类溶剂能加大络合物和偶氮胂类试剂本身的消光系数。因此,在使用三乙醇胺时应另作标准曲线。

(六) 准确度、回收试验 为确定方法的准确性,我们用土壤水浸出液和井水进行了回收试验,回收率在 94.67%—107.96% 之间(表 4,表 5),符合比色分析的要求。

(七) 精密度 取 0.20ml  $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液 10 份,测得其消光为:

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0.223	0.228	0.224	0.225	0.224	0.218	0.220	0.214	0.232	0.218

标准偏差为 0.527%。

### 三、小 结

对溴偶氮胂在强碱性溶液中与  $\text{Ca}^{2+}$  形成绿色络合物,最大吸收峰在 635nm 处,摩尔消光系数为  $9.0 \times 10^3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  对钙的测定有干扰。 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的干扰可分别用  $\text{F}^-$  (或  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 和抗坏血酸消除,其余的干扰离子可用三乙醇胺掩蔽。该法可用于水样、土壤浸出液中  $\text{Ca}^{2+}$  的测试,准确度、精密度、灵敏度和选择性均较为满意。

### 参 考 文 献

- [1] 余席茂、蔡汝秀、梁汉琼、刘东、曾云鹤, 1983: 催化剂对变色酸双偶氮试剂合成的影响。化学试剂, 第 5 卷 1 期, 第 1 页。

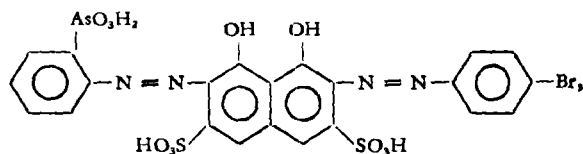
# SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF TRACE CALCIUM IN WATER AND EXTRACT OF SOIL WITH p-Br-ARSENAZO

Yang Luoqing and Liu Hanfang

(Shandong Agricultural University)

## Summary

The reagent p-Br-arsenazo,



can react with calcium cation ( $\text{Ca}^{2+}$ ) in strong basic medium and form a stable green complex with a maximum light absorption at 635nm. The molar extinction coefficient is  $9.0 \times 10^3$ . The curve of standard concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  is a straight line in the range of 5—40  $\mu\text{g Ca}^{2+}/25$  ml. The interference of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  can be eliminated by adding  $\text{F}^-$  (or  $\text{PO}_4^{3-}$ ) and ascorbic acid respectively, while  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  can be screened by adding triethanolamine. The relative errors for determination of  $\text{Ca}^{2+}$  in well water and extracting of soil samples range from -5.33% to 7.96%.