

F-HZ-DZ-TR-0151

土壤—游离氧化铁的测定—光度法

1 范围

本方法适用于土壤游离氧化铁的测定。

2 原理

游离氧化铁是指可为连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液提取出来的氧化铁，其占全铁的百分数称为氧化铁的游离度，可作为土壤风化度的一个指标。土壤中游离氧化铁的形成与气候条件相关，它是土壤中可变正电荷和负电荷的主要载体，对重金属离子和多价含氧酸根有专性吸附功能，制约着它们在土壤中的活性。游离氧化铁还是土壤中重要的矿质胶结物质，对土壤结构的形成起联结作用，在一定程度上反映成土条件和环境。采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液提取游离氧化铁的主要化学过程包括高价铁还原为低价铁以及铁离子与柠檬酸根形成络合物两个作用，以柠檬酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液保持提取液的适宜 pH 值 7.3，可达到较完全的提取率，并可防止硫化铁和硫的沉淀，提取液以邻啡罗啉光度法测定游离氧化铁。提取液可同时测定游离氧化铝。

3 试剂

3.1 连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_4$)。

3.2 柠檬酸钠溶液：称取 104.4g 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于水，再加水稀释至 1000mL。

3.3 碳酸氢钠溶液：称取 84g 氯化钠，溶于水，再加水稀释至 100mL。

3.4 氯化钠溶液：：1mol/L，称取 58.45g 氯化钠，溶于水，再加水稀释至 1000mL。

3.5 饱和氯化钠溶液：称取 400g 氯化钠，加入 1000mL 水，充分搅拌后，静置，取上部澄清溶液。

3.6 丙酮。

3.7 盐酸羟胺溶液：称取 10g 盐酸羟胺，溶于水，再加水稀释至 100mL。

3.8 邻啡罗啉溶液：称取 0.1g 邻啡罗啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，溶于 100mL 水中，如不溶可少许加热。

3.9 乙酸钠溶液：称取 10g 乙酸钠，溶于 100mL 水中。

3.10 铁标准溶液液：称取纯铁丝（先用稀盐酸洗去表面氧化物）或纯金属铁粉 0.1000g（精确至 0.0001g）置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸(1+1)，加热溶解后，冷却，移入 100mL 容量瓶中，再加水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100 μg 铁。

4 仪器

4.1 离心机，最大转速 5000r/min，附 50ml 离心管。

4.2 分光光度计。

4.3 容量瓶，250mL，50mL。

5 操作步骤

5.1 称取 0.5000g~1.0000g（粘粒 0.1000g~0.3000g，精确至 0.0001g）通过 0.25mm 筛孔的风干土样置于 50mL 离心管中，加入 20mL 柠檬酸钠溶液和 2.5mL 碳酸氢钠溶液，在水浴上加热至 80℃，用骨勺加入 0.5g 连二亚硫酸钠，不断搅动，保持 15min。

5.2 放置冷却后，将离心管置于离心机中离心分离（2000r/min~3000r/min）。如分离不清可加入 5mL 饱和氯化钠溶液（对于含水铝英石的土壤，可再加 5mL 丙酮）。将清液倾入 250mL 容量瓶中，如此重复处理 1 次~2 次，此时离心管中的残渣呈灰色或灰白色。最后用 1mol/L 氯化钠溶液洗涤离心管中的残渣 2 次~3 次，洗液合并倾入 250mL 容量瓶中，再加水稀释至刻度，摇匀。溶液作游离氧化铁测定用，也可同时作氧化铝测定用。同时作空白试验。

5.3 吸取一定量提取液（含铁量 0.05mg~0.2mg）置于 50mL 容量瓶中，以少许水冲洗瓶颈，加入 1mL 盐酸羟胺溶液，摇匀，放置数分钟使高铁全部还原为亚铁。再加入 5mL 乙酸钠溶液使溶液 pH 调节至 3~6，然后加入 5mL 邻啡罗啉溶液，摇匀，放置 1.5h（室温 30℃）使其充分显色。再加水稀释至刻度，摇匀。在分光光度计上，于 520nm 波长处，用 1cm 吸收皿测定吸光度，从工作曲线上查得相应的铁量。

5.4 分别取 0.50、100、150、200、250、300 μg 铁标准溶液置于 50mL 容量瓶中，按 5.3 操作步骤操作，绘制工作曲线。

注 1：连二亚硫酸钠的用量并不十分严格，对提取铁量无甚影响。

注 2：吸取待测液的量应根据含铁量而定，含铁量控制在 0.05mg~0.2mg，胶体样品不宜多取样。

注 3：显色时，所加试剂不能颠倒加入，必须先加还原剂，然后加缓冲溶液，最后加显色剂。

注 4：在显色条件下，1mg 五氧化二磷和 25mg 氟化物对测定无干扰，少量氯化物和硫酸盐没有干扰。

6 结果计算

按下式计算土壤游离氧化铁含量：

$$W(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times t \times 1.4297}{m \times k \times 10^3} \times 1000$$

式中：W(Fe₂O₃)—游离氧化铁含量，mg/kg；

m₁—在工作曲线上查得铁量，μg；

t—分取倍数（待测液体积 250mL/吸取待测液体积 mL）；

m—风干土样质量 1g；

k—风干土样换算成烘干土样的水分换算系数；

1.4297—铁换算成三氧化二铁的系数。

7 允许差

样品进行两份平行测定，取其算术平均值，取一位小数（小于 1mg/kg，取二位小数）。两份平行测定结果允许差按表 1 规定。

表 1 游离氧化铁测定允许差

| 游离氧化铁量 (mg/kg) | 允许差 (mg/kg) |
|----------------|-------------|
| 100~300 | 5~15 |
| 10~100 | 0.5~5 |
| 1~10 | 0.05~0.5 |
| 0.2~1 | 0.02~0.05 |
| 0.1~0.2 | 0.01~0.02 |
| <0.1 | <0.01 |

8 参考文献

[1]鲁如坤·土壤农业化学分析方法·北京：中国农业科技出版社·2000，60·