

高温燃烧碘量法测定土壤中总硫含量的方法优化

马一嘉 罗冰虹 谭凯馨

(陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室, 国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 西安 710054)

摘要 硫是在作物生长过程中必不可少的营养元素之一, 主要参与作物生理代谢及生长发育。因此, 土壤中硫的含量一直是人们关注的热点, 快速准确的检测方法也成为人们研究土壤中硫的关键。在高温燃烧碘量法测定土壤硫含量中, 碘酸钾溶液滴定亚硫酸时, 对于低含量样品, 滴定终点的判断较为困难。通过大量的实验, 采用硫代硫酸钠滴定吸收器中反应后剩余的碘酸钾溶液, 滴定终点由蓝色消失为无色。终点便于肉眼的观察, 提高了分析结果的准确性和再现性; 采用 Excel 中的 Linest 函数回归标准物质滴定校准工作曲线, 方法简便快速。通过国家一级标准物质的分析验证, 结果显示, 方法的检出限为 50.0 mg/kg, 方法的相对标准偏差(RSD)小于 7%, $\Delta\lg C < 0.03$, 适用于大批量土壤样品中硫的测定。

关键词 燃烧碘量法; 硫; 土壤; 终点判断

中图分类号: O655.22 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2018)06-0025-04

Optimization of Method for Determination of Total Sulfur in Soil by High Temperature Combustion Iodine Method

MA Yijia, LUO Binghong, TAN Kaixin

(Provincial Key Laboratory of Mineral Exploration and Utilization, Shaanxi, PRC, Xi'an Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, The Ministry of Land and Resource, Xi'an, Shaanxi 710054, China)

Abstract The method for the determination of sulphur content in soil by combustion iodimetry is difficult to judge the titration end point, when sulfurous acid titrated by potassium iodate in the low content samples. By a large number of experiments with using sodium thiosulfate to titrate potassium iodate solution remained in absorber, the titration end point started from blue to colorless. The end point was easy to observe, the accuracy and reproducibility of analysis results were improved. The method was simple and rapid by using excel linest function of the standard of material titration to calibrate the work curve. The method had been tested by the determination of sulphur in national standard reference materials and the results showed that the detection limit of this method was 50.0 mg/kg, the precision $RSD < 7\%$, and $\Delta\lg C < 0.03$. The improved method is suitable for large quantities of soil samples with low sulfur content determination.

Keywords combustion iodimetry; sulphur; soil; judgment at end point of titration

收稿日期: 2018-08-21 修回日期: 2018-09-23

基金项目: 陕西省地质矿产实验研究所总工基金(2016-03)

作者简介: 马一嘉, 女, 工程师, 主要从事质量监控及分析测试研究。E-mail: 33985479@qq.com

本文引用格式: 马一嘉, 罗冰虹, 谭凯馨. 高温燃烧碘量法测定土壤中总硫含量的方法优化[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 25-28.

MA Yijia, LUO Binghong, TAN Kaixin. Optimization of Method for Determination of Total Sulfur in Soil by High Temperature Combustion Iodine Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 25-28.

前言

硫元素是土壤农作物生长必需的营养成分,现代科学表明土壤中硫含量的高低是农作物高产、稳产的重要因素。我国主要土壤类型中全硫含量为 0.011%~0.049%。在多目标生态地球化学调查中,土壤中的硫是必测元素。目前测定土壤中硫元素的方法有:BaSO₄ 比浊法、高频燃烧-红外硫碳仪测定法、X 射线荧光光谱法、燃烧-碘量法。这些方法各有优缺点^[1-8]。比浊法操作繁琐,分析过程冗长。高频燃烧-红外硫碳仪法受标准物质的限制及添加剂铁粉的纯度要求使硫的测定很不稳定。原多目标样品分析配套方案中广泛采用的 X 射线荧光光谱法,由于试样中硫的价态不同,价态的变化会引起谱峰角度位移,从而影响测量强度。使得低含量元素硫的分析结果不够准确^[9]。传统的高温燃烧-碘量法,由于滴定终点是与空白样品的色度(碘与淀粉的浅蓝色)进行比较,终点的判断与操作者视力的敏感程度相关。特别是低含量试样,不容易观察到色度细微的变化,很难判断和把握滴定终点^[10]。导致测定结果的精密度、准确度大大降低,不适合多目标地球化学调查对测定结果高精度、高准确度的要求,对省内和跨省区域地球化学图的拼接埋下了隐患。在实际工作中发现,采用硫代硫酸钠滴定反应后剩余的碘酸钾溶液至蓝色刚好消失为滴定终点,滴定终点颜色的骤变,减少人为因素误差,使其测定的灵敏度和准确度大为提高。

1 实验部分

1.1 主要仪器

管式炉:升高温度至 1 200~1 300 ℃;条形瓷舟:88 mm(经 1 000 ℃灼烧除硫)。

1.2 主要试剂

盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

淀粉盐酸吸收液:称取 0.4 g 可溶性淀粉,加水调成糊状,加入 100 mL 刚煮沸的水并煮沸 1 min,冷却后加入约 800 mL 水,加入 4 mL 盐酸($\rho=1.19$ g/mL),用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

碘酸钾溶液标准储备溶液[GBW(E) 081607, $c(1/6KIO_3)=0.100 0$ mol/L,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司],将标准储备溶液逐级稀释至 $c(1/6KIO_3)$ 为 0.005 mol/L 和 0.002 5 mol/L 的碘酸钾标准溶液。

硫代硫酸钠溶液 [$c(Na_2 S_2 O_3 \cdot 5H_2 O)=$

0.002 5 mol/L]:称取 0.62 g 硫代硫酸钠,用煮沸且冷却的去离子水溶于 500 mL 烧杯中,待完全溶解,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

硫代硫酸钠的标定:吸取三份碘酸钾溶液 10 mL 于 150 mL 锥形瓶中,分别加 50 mL 淀粉盐酸吸收液,立即以相当浓度的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液颜色由黑蓝色变为无色即为终点。记录读数,取其三次平均值 $\bar{V}$,求 K 值 $=10/\bar{V}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 样品测定

称取 0.50 g(精确至 0.000 1 g)样品置于事先铺好二氧化硅的瓷舟中,在样品表面覆盖一层二氧化硅搅拌均匀后,待测。

向盛放 50 mL 淀粉盐酸吸收液的烧杯中,提前定量加入碘酸钾标准溶液 [$c(1/6KIO_3)=0.002 5$ mol/L],用镍铬丝将称好的样品推入管炉中,立即将燃烧产生的气体通入吸收液,反应完毕,用硫代硫酸钠溶液滴定吸收器中反应后剩余的碘酸钾,溶液由黑蓝色滴至无色为终点,记录读数。根据滴定量,计算硫含量。

1.3.2 绘制工作曲线

实验数据表现为一曲线,相应的拟合函数未知。传统方法采用坐标纸上手工绘图,依次在曲线上查得测量结果,误差较大。利用 Excel 中的 Linest 函数求多项式的参数及其回归统计,拟合出标准偏差最小的曲线。统计结果表明:通常到三次方(三阶)就有中等程度的精度。对于 N 个数据点,用于拟合的多项式最高阶数为 $N-1$ 。文章选用与样品性质接近,硫含量从低到高的 4~5 个国家一级标准样品,与样品分析步骤一致,记录滴定终点消耗碘酸钾标准溶液的毫升数。以标准样品含量为纵坐标,碘酸钾体积数为横坐标,利用 Excel 中散点图处理实验数据,绘制工作曲线, $y=3.216x^3-17.599x^2+116.010x$, $R^2=0.999 7$,该拟合曲线可涵盖大部分土壤样品中的硫含量。

2 结果与讨论

2.1 样品烧灼时间对测定结果的影响

由于分析过程不能直接判断样品中的硫是否反应完全,需要从反应时间上控制。选择不同硫含量(高、中、低)的 4 个标准物质进行灼烧时间实验,在同一温度下不同灼烧时间重复 3 次,取平均值,实验结果见图 1,结果表明:灼烧样品时间 5 min 时,样

品中的二氧化硫可完全被燃烧出来。

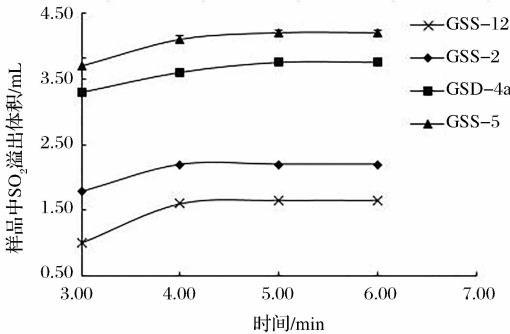


图 1 样品烧灼时间对结果的影响
Figure 1 Effect of burning time on the results of samples.

2.2 助熔剂的影响^[11-12]

在样品烧灼过程中,进行添加与不添加助熔剂实验。选择添加氧化铜、铁粉以及不添加任何助熔剂进行比对,用不同标准物质进行验证,同一标准物质测定 3 次,计算其平均值与标准偏差(表 1)。结果表明,加入助熔剂氧化铜、高纯铁粉后,结果均偏低,且标准偏差相对较大,说明加入助燃剂后影响了土壤中硫元素的测定,会造成测定结果偏低,且精度较差。证明在测定土壤样品中硫元素时,加入助熔剂在灼烧过程中容易将样品结块,造成样品不能充分燃烧,无法测定准确的结果,且 3 次结果标准偏差相对较大,影响样品测定结果的精密度与准确度。不添加任何助熔剂测定 3 次结果均与标准值相吻合,说明土壤样品中硫在不添加助燃剂也均能灼烧完全,不影响测定结果。

表 1 助熔剂对测定结果的影响

Table 1 The influence of fluxing agent

		on the results			/(mg · kg ⁻¹)
样品	氧化铜	铁粉	不添加	标准值	
GBW07402	205±17.3	208±15.9	212±6.00	210	
GBW07409	231±6.43	239±2.31	241±4.16	241	
GBW07425	209±8.08	205±5.03	215±11.7	217	
GBW07426	146±5.51	137±5.77	158±2.65	154	
GBW07430	247±16.1	255±21.8	262±2.89	261	
GSS-17	100±2.00	99.1±1.15	111±1.15	108	
GSS-22	413±15.3	409±16.2	436±0.00	443	
GSS-25	162±3.46	167±7.02	172±3.46	179	
GSS-26	150±5.86	153±4.62	162±0.00	160	
GSS-28	277±17.0	267±19.2	282±2.31	281	

2.3 载气及其流量的选择

文献[13]报道了影响 SO₂生成率的因素。通过实验验证,采用干燥净化的压缩空气作为载气,载气流量控制在保持吸收液水平升至 20~30 mm。实验结果表明,在该条件下样品可充分燃烧,无拖尾现象。与吸收液里的碘酸钾能够完全反应,结果与标准值相吻合。

2.4 方法的精密度和准确度

选择 10 个国家一级土壤标准物质,按照实验方法平行测定 12 次。根据 DZ/T0258—2014 的规定,分别计算检测结果的 $\Delta\lg C$ 、RSD 及 RE(表 2)。从表 2 中可以看出,一级土壤标准物质测定结果的 $\Delta\lg C<0.03$, $RSD<7\%$, $RE<6.0\%$,说明方法的精密度与准确度相对较好,证明了本方法可用于土壤硫元素的检测,且结果均满足 DZ/T0258—2014 对土壤硫元素的检测要求。

表 2 方法的精密度和准确度

Table 2 The accuracy and precision of the method($n=12$)

标准物质	GSS-2	GSS-9	GSS-11	GSS-12	GSS-16	GSS-17	GSS-22	GSS-25	GSS-26	GSS-28
$\Delta\lg C$	0.011	0.001	0.01	0.01	0.007	0.007	0.014	0.025	0.025	0.013
RSD/%	3.336	2.1	4.5	3.5	2.2	2.3	3.4	6.6	6.8	3.5
RE/%	2.30	0.138	-2.30	2.33	1.53	1.70	-3.24	-5.68	5.99	5.75

2.5 方法检出限

方法检出限选用含量适中的国家一级标准物质 GSS-3,按分析方法规定的条件进行连续 12 次测定,计算 12 次测定的标准偏差(S),检出限以 3S 计算,得出本方法的检出限为 50.0 mg/kg。

2.6 传统分析方法与改进后分析方法的结果对比

将测定土壤中硫元素的传统方法——高温燃

烧-碘量法的测定结果与本改进方法测定结果进行对比(表 3),结果表明,改进后方法降低了测定结果的标准偏差,标准偏差从传统分析方法的 13.5~25.7 mg/kg 降为 2.49~9.78 mg/kg,相对标准偏差从最大 17.7%降为 9.2%,大幅度提高了分析方法的准确度和精密度,说明本方法较传统方法测定结果更可靠。

表 3 传统方法与改进方法分析结果对比
Table 3 Contrast by traditional method and the

标准物质	标准值	improved method / (mg · kg ⁻¹)	
		传统方法测定值	改进方法测定值
GSD-2a	76.0	88.0±13.5	82.0±7.01
GSS-12	154	170±16.7	158±5.33
GSS-16	261	284±25.7	265±5.84
GSS-17	108	123±16.3	110±2.49
GSS-28	281	305±26.7	290±9.78

3 结语

在优化条件下,采用硫代硫酸钠滴定反应后剩余的碘酸钾溶液至蓝色刚好消失为滴定终点,直观的颜色判断,降低了人为因素的误差,使其测定的灵敏度和准确度大为提高。利用 Excel 拟合工作曲线处理实验数据,方法简单、快速,准确度高。方法检出限、精密度、准确度均能满足多目标区域地球化学勘查中土壤样品测试规范要求。

参考文献

[1] 地质矿产部科技技术司编写组. 岩石和矿石分析规程: 第一分册 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1993: 135-137.

[2] 叶家瑜, 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法 [M]. 北京: 地质出版社, 2004, 164-167.

[3] 于泽民, 付国臣. 土壤中硫的形态分析及其测定方法研究进展 [J]. 内蒙古环境科学 (Inner Mongolia Environmental Protection), 2009, 21(4): 94-96.

[4] 匡华成. 土壤中易解析硫化物的解析条件研究 [J]. 中国

无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2018, 8(4): 34-38.

[5] 张明杰, 戴雪峰, 陆丁荣, 等. 高频燃烧-红外硫碳仪用于农用地土壤质量调查样品中碳硫的快速测定 [J]. 岩矿测试 (Rock and Mineral Analysis), 2010, 29 (2): 139-142.

[6] 吕新明. 高频燃烧-红外吸收法同时测定铬矿石中碳和硫含量的研究 [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),, 2018, 8 (3): 19-22.

[7] 张荣飞, 禹飞. 土壤中全硫的测定 [J]. 安徽农业通报 (Anhui Agricultural Science Bulletin), 2008, 14(9): 217.

[8] 王敏娟, 赵婷, 陶冶, 等. 管式炉燃烧-硫酸钡比浊法测定硼铁中低硫 [J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2002, 21(1): 11-12.

[9] 李国会, 马光祖, 罗立强, 等. X 射线荧光光谱分析中不同价态硫对测定硫的影响及地质试样中全硫的测定 [J]. 岩矿测试 (Rock and Mineral Analysis), 1994, 13(4): 264-268.

[10] 侯继人. 燃烧碘量法测定硫滴定终点判断新方法 [J]. 鞍山科技大学学报 (Journal of Anshan University of Science and Technology), 2005, 28(2): 102-104.

[11] 李敏. 燃烧碘量法测定硫铁矿中含硫量 [J]. 矿业快报 (Express Information of Mining Industry), 2003, 4(4): 16-17.

[12] 黄元. 燃烧碘量法测定硫精矿中的有效硫 [J]. 现代矿业 (Modern Mining), 2010, 494: 109-110.

[13] 周玉珍, 张秀仁, 刘淑萍. 提高硫燃烧中 SO₂ 生成率和回收率的方法 [J]. 化学工程师 (Chemical Engineer), 2005(9): 51-54.