

张随安, 杨中瑞, 段玉宇, 等. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中游离铁含量[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 614–621. DOI: [10.15898/j.ykcs.202305110067](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202305110067).

ZHANG Sui'an, YANG Zhongrui, DUAN Yuyu, et al. Free Iron Determination in Soil by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 614–621. DOI: [10.15898/j.ykcs.202305110067](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202305110067).

火焰原子吸收光谱法测定土壤中游离铁含量

张随安^{1,2}, 杨中瑞^{1,2}, 段玉宇^{1,2}, 杨凯淇^{1,2}, 胡智杰^{1,2}, 杨春^{1,2}, 侯莎^{1,2}

(1. 陕西省地质调查实验中心, 陕西 西安 71000;

2. 陕西省生态环境损害鉴定中心, 陕西 西安 71000)

摘要: 土壤游离铁是成土母质风化、迁移转化的产物, 其形态和活化、老化程度能够反映成土过程和成土环境, 可以直接反映土壤的形成环境、形成过程和气候变化。因此, 准确测定土壤中的游离铁含量具有重要的现实意义。目前采用紫外分光光度法测定游离铁实验流程长, 需要将高价铁还原为低价铁, 加之需要显色时间 24h, 耗费时间长, 检测效率较低。本文采用火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定土壤中的游离铁含量, 系统研究了实验条件对游离铁测定的影响, 通过优化样品测定过程中碳酸氢钠的用量、反应温度、反应时间以及清洗次数, 确定了称样量为 0.5g, 加入柠檬酸钠溶液 20mL 和碳酸氢钠溶液 2mL, 反应温度 75~80℃, 反应时间 15~30min, 再用饱和氯化钠溶液和 2mL 1mol/L 氯化钠溶液清洗各一次为最佳实验条件。经验证, 该方法检出限 (3σ) 为 0.05g/kg, 定量限为 0.20g/kg, 标准曲线线性相关系数为 0.9995, 方法精密度 (RSD, $n=6$) 为 1.95%~3.76%, 标准样品测定误差小于 5%, 符合土壤调查样品分析测试要求, 可推广应用于土壤调查中土壤和沉积物样品分析。

关键词: 土壤; 游离铁; 火焰原子吸收光谱法; 柠檬酸钠溶液; 碳酸氢钠溶液

要点:

- (1) 采用原子吸收光谱法测定游离铁, 无需显色, 缩短了前处理时间, 降低游离铁测定方法空白值及检出限, 降低样品分析成本。
- (2) 通过优化游离铁提取条件, 提高了提取效率, 进一步提升大批量样品前处理速度。
- (3) 火焰原子吸收光谱仪代替分光光度计测定游离铁, 高效便捷。

中图分类号: P618.31; O657.31

文献标识码: B

铁元素是土壤中重要的组成成分, 在地表风化过程中, 铁从原生矿物中分离出来, 形成氧化铁。氧化铁广泛存在于土壤之中, 不仅活性高、地球化学敏感性强, 而且环境条件稍有变化即会对氧化铁的形态和特性产生影响^[1-2]。土壤游离铁是成土母质风化、迁移转化的产物, 是土壤可变电荷的主要载体, 也是土壤中重要的矿质胶结物质, 其形态和活化、老化程度能够反映成土过程、成土环境和气候变

化^[3-4]。由于不同气候条件下的风化作用程度、类型各不相同, 所生成的游离铁含量也不相同^[5]。由于游离铁含量的多少反映着母质及其蚀变的特点, 所以游离铁常作为土壤风化的一个指标^[6-7]。土壤沉积物中游离铁占全铁的百分比称为铁的游离度, 可以作为反映源区风化强度的指标, 为研究气候环境演化提供数据支持^[8]。此外, 游离铁的含量和存在形式还会直接影响到红黏土的工程地质性质, 如

收稿日期: 2023-05-11; 修回日期: 2024-05-30; 接受日期: 2024-06-21

基金项目: 陕西省公益性地质调查项目“建设用地与农用地土壤特殊污染物检测方法研究”(202114); 陕西省科技协会青年人才托举计划项目“富硒土壤中重金属污染的复合钝化体系研究”(NYKJ202223); 陕西省公益性地质调查项目“战略性金属矿产检测能力建设与应用”(202410)

作者简介: 张随安, 硕士, 高级工程师, 长期从事地质勘察和地球化学研究。E-mail: 870644844@qq.com。

持水特性^[9]、力学特性^[10]等,第三次全国土壤普查工作将游离铁作为土壤的重要检测指标,可见准确测定土壤中游离铁是非常有意义的。

目前土壤游离铁含量的测定采用DCB(连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠)浸提-邻菲罗啉比色法^[11-12],采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液提取游离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^[11],然后用盐酸羟胺将所有高价铁还原为亚铁,在pH=3~6的条件下,亚铁与邻菲罗啉生成很稳定的橙红色络合物,显色24h,该络合物在510nm处有吸收^[13-16]。但是目前方法中测定游离铁的主要问题有:实验步骤较长,加之显色时间长达24h,同时土壤中的铋、钙、汞、银、锌离子与邻菲罗啉生成沉淀,铜、钴、镍离子与邻菲罗啉则形成有色络合物,会对游离铁的测定造成干扰^[17],因此有必要探究更高效、准确的游离铁测定方法。

目前测定铁的方法有很多,紫外分光光度法的成本低但耗费时间较长,使用试剂较多^[18-22];电感耦合等离子体发射光谱和质谱法的准确度高,检出限低,但是成本高^[22-23];石墨炉原子吸收光谱法的灵敏度高,但是稳定性较差^[24]。相对来说,火焰原子吸收光谱法操作简便、稳定性和性价比高^[25]。已有较多研究表明,原子吸收光谱法非常适用于土壤中提取液铁元素的测定,提取液可直接喷雾,灵敏度高,选择性好,抗干扰能力强,元素之间的干扰较小^[26-33],可不经分离在同一溶液中直接测定多种元素,有良好的稳定性和重现性,仪器操作简便,应用广泛。针对传统游离铁测定存在的流程长、干扰多的问题,本文在实验的基础上,通过优化样品前处理过程中碳酸氢钠的用量、反应温度、反应时间以及清洗次数,建立了火焰原子吸收光谱法测定土壤中游离铁的方法,测定了方法检出限,通过实际样品以及标准样品验证了方法的正确度和精密度。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Z5000型原子吸收分光光度计(日本日立公司);配备电热原子化器、铁空心阴极灯及塞曼效应背景校正装置。由于原子吸收光谱仪受背景干扰较为严重和铁元素存在谱线干扰、谱线复杂,故采用Zeeman效应背景校正,选择0.2nm狭缝宽度,Fe波长为248.3nm,空气-乙炔火焰;燃气流速2.0L/min。

PRACTUM124-1CN型电子天平(德国赛多利

斯集团);感量为0.1mg。

1.2 标准溶液和主要试剂

铁标准溶液:GSB041726(1000μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

盐酸、硫酸:均为分析纯,购自成都科隆化学试剂有限公司。连二亚硫酸钠、柠檬酸钠、硫酸亚铁铵:均为分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂。实验用水为纯水:电阻率18.25MΩ·cm。

1.3 标准物质和实验样品

土壤有效态成分分析标准物质GBW(E)070341、GBW(E)070334、GBW(E)070339:购买自农业农村部环境保护科研监测所和津标(天津)计量检测有限公司。

土壤实际样品均由建设用地与农用地土壤特殊污染物检测方法研究项目组提供,采自陕西省西安市,样品类型涉及壤质黏土、砂质壤土、壤土。样品编号为1#~23#,其中1#样品土壤类型为壤质黏土,2#样品土壤类型为砂质壤土,3#样品土壤类型为砂质壤土,4#~23#为表层土壤样品。

1.4 实验方法

称取通过0.25mm孔径筛的风干试样0.5g(精确至0.0001g),置于50mL离心管中,加0.3mol/L柠檬酸钠溶液20mL、1mol/L碳酸氢钠溶液2.0mL,测定溶液pH值为8.10,放入预先加热至90℃水浴中,待离心管内的溶液温度上升至75~80℃时,用角匙加固体连二亚硫酸钠约0.5g,不断搅拌15min,取出,趁热加饱和氯化钠溶液1mL冲洗玻璃棒,冷却后离心分离5min(4000r/min),清液倒入250mL容量瓶中。然后向离心管中加2mL 1mol/L氯化钠溶液,用淀帚将管底残渣捣碎,搅匀,再用8mL 1mol/L氯化钠溶液冲净淀帚,离心后清液并入容量瓶,用水定容,供FAAS测定铁使用。定量方法为外标标准曲线法。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对游离铁提取的影响

2.1.1 碳酸氢钠用量

土壤中的游离氧化铁与连二亚硫酸钠在加热条件下反应生成二价铁,二价铁一部分以FeS形式存在,另一部分与柠檬酸形成络合物存在溶液中^[18]。连二亚硫酸钠对土壤溶出铁量随着pH值改变而改变,同时柠檬酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液作为提取液,碳酸氢钠的存在则可以不断地提供OH⁻,保持溶液的pH值,柠檬酸钠也起缓冲作用而且还与溶出的铁离子形成配合物,因此探究碳酸氢钠用量是非常有必

要的^[11]。分别称取1#样品0.5g各6份于离心管中,按照1.4节样品前处理步骤操作,仅改变碳酸氢钠溶液的加入量,试验碳酸氢钠加入量对游离铁提取的影响。从图1a可以看出,碳酸氢钠用量过少,土壤中的游离铁溶出不完全;碳酸氢钠量过多,可能导致FeS形成胶体,离心时沉降,致使测定结果偏低。当碳酸氢钠加入量为1~2.5mL时,游离铁溶出量最大且相对稳定。因此,优选碳酸氢钠的加入量为2mL。

2.1.2 反应温度

游离铁与连二亚硫酸钠在加热的条件下反应生成二价铁^[12],一般来说,随着温度增高反应效率变快,反应更彻底,但是温度越高,需要时间越长,加之方法要求严格控制温度为80℃,实际操作过程中操作难度大,因此探究合适的反应温度区间对大批量游离铁样品的准确测定具有重要的意义^[14]。取1#样品0.5g各5份于离心管中,按照1.4节样品前处理步骤操作,仅改变离心管内溶液温度,试验温度为50℃、70℃、75℃、80℃、90℃对游离铁提取的影响。如图1b所示,随着温度的升高,游离铁的萃取效率逐渐增大;但是当温度提高到75℃时,吸光度达到

最大值,不再随着温度的增大而增大。因此,实际工作中提取温度保持在75~80℃区间均为最佳反应温度条件。

2.1.3 反应时间

在以往的报道中,样品反应时间通常为15min,但是在大批量样品测定过程中要准确保证每一个样品的反应时间,操作方面较难,效率较低,因此探究合适的反应时间范围对于提高检测效率是非常重要的^[13-15]。

称取1#样品0.5g各共6份于离心管中,按照1.4节样品前处理步骤操作,仅改变搅拌时间,设定搅拌时间分别为5、10、15、20、25、30min,试验搅拌时间对游离铁提取的影响。从图1c可以看出,反应时间在刚开始的10min内,铁的吸光度直线上升,随着反应时间的延长,曲线斜率不断减小,说明反应速度逐渐降低。当反应时间为15min时,反应到达平衡,吸光度不随时间变化而变化。因此,实际工作反应时间在15~30min之间均能满足测试要求。

2.1.4 清洗次数

一般来说清洗次数越多,测定的结果越准确,但是清洗次数加大也会耗费时间。当样品数量比较多

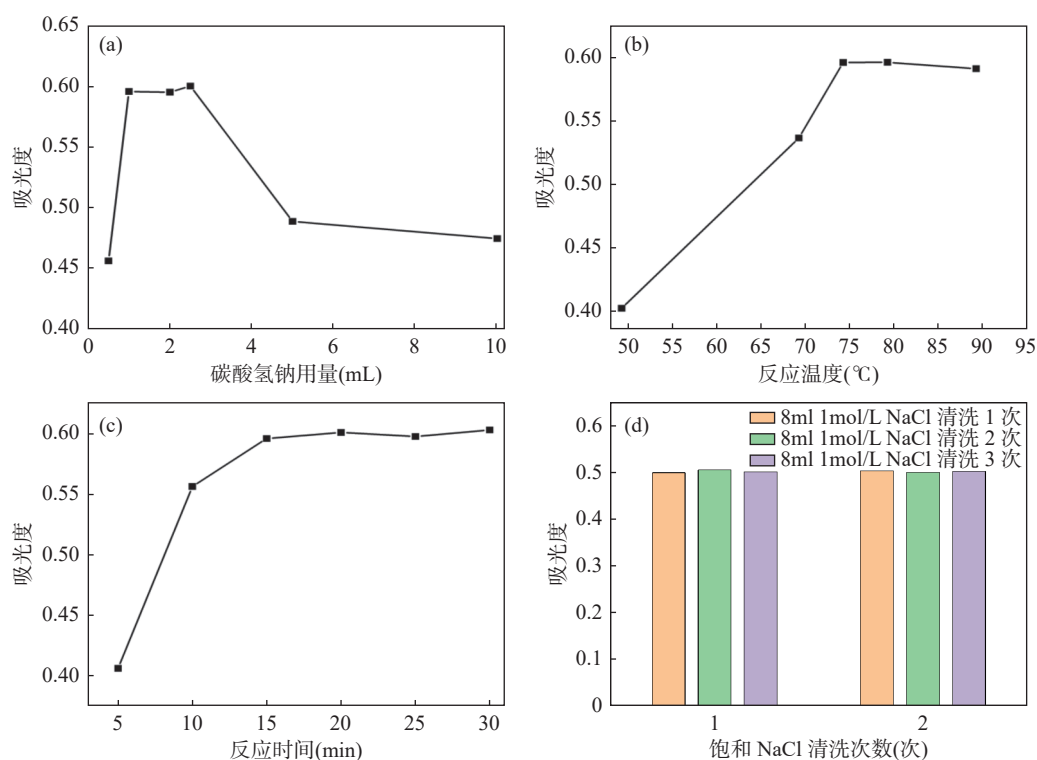


图1 不同碳酸氢钠用量(a)、反应温度(b)、反应时间(c)、氯化钠溶液清洗次数(d)对铁吸光度的影响

Fig. 1 The effect of different amounts of sodium bicarbonate (a), reaction temperature (b), reaction time (c) and cleaning frequency with NaCl solution (d) on absorbance of iron.

时,选择清洗次数也是至关重要的。称取 1#样品 0.5g 共 6 份于离心管中,按照 1.4 节实验方法中样品处理步骤操作,仅改变清洗次数,在饱和氯化钠清洗 1、2 次的基础上分别用 8ml 1mol/L 氯化钠溶液清洗 1、2、3 次,试验清洗次数对游离铁提取的影响。从图 1d 可以看出,随着清洗次数的增加,游离铁的含量基本保持不变,因此,用饱和氯化钠溶液清洗 1 次,用 8ml 1mol/L 氯化钠溶液清洗 1 次,可以达到很好的结果。

2.2 标准曲线线性方程和方法检出限

分别配制 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、10μg/mL 铁标准系列溶液,储存于玻璃容量瓶中。在最佳条件下测定,以铁的浓度为横坐标,对应吸光度值为纵坐标绘制标准曲线,标准曲线线性方程为 $y=0.0367x$,线性相关系数为 0.9995。不添加土壤样品,分别使用分光光度法和原子吸收光谱法测定 11 份样品空白溶液,计算其 3 倍标准偏差所对应的样品浓度,即为分析元素的方法检出限;计算其 4 倍检出限所对应的样品浓度,即为分析元素的方法定量限。根据检测结果(表 1),原子吸收光谱法测定游离铁的检出限为 0.05g/kg,定量限为 0.20g/kg,紫外可见分光光度法测定的检出限为 0.40g/kg,定量限为 1.60g/kg,可见本文建立的方法较之同类土壤样品中测定游离铁的方法有更低检出限^[12],满足土壤中游离铁的测定要求。

2.3 方法精密度和正确度

对低、中、高三个陕西省西安市采集的实际样品(编号:1#、2#、3#)中游离铁含量进行 6 次平行分析测试,测试结果见表 2。实际样品(样品编号:1#、

2#、3#)游离铁含量测试结果平均值分别为 26.0、16.2、11.5g/kg,测试结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)小于 5%,符合第三次全国土壤普查技术规范中精密度要求。

采用本文方法测试了土壤有效态成分分析标准物质 GBW(E)070341、GBW(E)070334、GBW(E)070339 中游离铁含量。称取有证标准物质 0.5g,按照 1.4 节实验方法进行样品处理,每个标准物质称取 7 次,测试结果见表 3。采用本文方法测定游离铁含量的平均值与标准值吻合,相对误差的绝对值≤5%,符合第三次全国土壤普查技术规范要求。

2.4 实际样品应用

将本文方法应用于实际样品测定,验证方法的实用性。选择采自陕西省西安市土壤样品 4#~23# 共 20 件进行测定,该批样品中游离铁的检测结果见表 4。作为对本研究中测定的分析数据质量的附加评估,检测了 20 件样品的机械组成,确定了土壤质地,总体来说各类型土壤中游离铁含量从低到高为:砂土类<壤土类<黏壤土类,与土壤物理性质相吻合^[1],进一步说明了本文方法检测的可靠性。

3 结论

建立了一种火焰原子吸收光谱法测定土壤样品中游离铁含量的方法,缩短了前处理时间,降低测定方法空白值及检出限,提高了分析方法准确度,解决了目前游离铁测定显色时间长、显色不稳定等问题。同时系统研究了影响游离铁测定的实验条件,通过优化样品提取条件,提高了提取效率,降低了分析成本,为大批量样品分析提供技术保障。

表 1 紫外可见分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定土壤中游离态铁的检出限比较

Table 1 Comparison of detection limits for free iron in soil by ultraviolet-visible spectrophotometry and flame atomic absorption spectrometry.

测定方法	11 次空白游离态铁含量测定结果												方法检出限
	(g/kg)												(g/kg)
紫外可见分光光度法	1.23	1.13	1.28	1.44	1.26	1.16	1.03	1.39	1.30	1.22	1.01		0.40
火焰原子吸收光谱法	0.18	0.15	0.18	0.16	0.14	0.15	0.18	0.16	0.17	0.13	0.15		0.05

表 2 采用本文方法测定游离铁含量的精密度

Table 2 Precision results of free iron content determined by this study method.

样品编号	游离铁含量 6 次测定值						游离铁含量测定平均值		RSD
	(g/kg)						(g/kg)		(%)
1#	27.4	25.6	25.6	24.5	26.4	26.3	26.0		3.76
2#	16.2	16.2	15.8	16.1	16.0	16.8	16.2		1.95
3#	11.2	11.6	11.1	11.5	11.4	12.0	11.5		2.80

表 3 游离铁含量测定准确度实验结果

Table 3 Accuracy results of the method for free iron content determination.

标准物质编号	游离铁含量 7 次测定值 (g/kg)							游离铁含量测定平均值 (g/kg)	游离铁含量标准值 (g/kg)	相对误差 (%)
GBW(E)070334	41.3	42.6	42.4	42.1	42.4	40.9	41.9	41.9	44±4	-4.72
GBW(E)070339	26.5	27.0	27.5	27.4	27.3	27.1	27.1	27.1	28±3	-3.21
GBW(E)070341	14.2	12.9	13.5	13.8	12.9	13.7	13.5	13.5	13±1.1	3.85

表 4 采用本文方法分析实际土壤样品游离铁含量测定结果

Table 4 Analytical results of free iron content in actual soil samples determined by this method.

实际样品编号	土壤质地	游离铁含量测定值 (g/kg)	实际样品编号	土壤质地	游离铁含量测定值 (g/kg)
4#	砂土及壤质沙土	16.14	14#	黏壤土	21.92
5#	砂土及壤质沙土	14.57	15#	黏壤土	24.77
6#	黏壤土	25.19	16#	砂质壤土	20.08
7#	砂土及壤质沙土	11.77	17#	砂土及壤质沙土	11.66
8#	砂质壤土	18.28	18#	黏壤土	27.35
9#	砂质壤土	17.97	19#	砂土及壤质沙土	13.61
10#	粉(砂)质黏土	10.07	20#	黏壤土	21.35
11#	黏壤土	20.72	21#	砂土及壤质沙土	13.68
12#	砂质壤土	20.62	22#	砂质壤土	16.42
13#	黏壤土	24.49	23#	黏壤土	23.37

由于土壤样品成分复杂且外界影响因素较多,目前对土壤中游离铁的研究仍面临很多挑战。因此,建议今后可以从以下两个方面进行深入研究:①土壤游离铁与土壤类型的关系紧密,不同土壤类型游离铁含量相差较大,需要进一步建立不同

土壤类型的游离铁测定方法,从而为深入探究游离铁与土壤关系建立基础;②目前游离铁标准物质较少,游离铁与其他元素的相互关系可以用来验证游离铁含量,有必要进一步研究土壤中游离铁的含量与其他元素的相关性。

Free Iron Determination in Soil by Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Sui'an^{1,2}, YANG Zhongrui^{1,2}, DUAN Yuyu^{1,2}, YANG Kaiqi^{1,2}, HU Zhijie^{1,2},
YANG Chun^{1,2}, HOU Sha^{1,2}

(1. Shaanxi Institute of Geological Survey Experiment Center, Xi'an 71000, China;
2. Ecological Environmental Damage Identification and Assessment Center, Xi'an 71000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The atomic absorption spectrometry method is used to determine free iron without color development, which shortens the pre-treatment time, reduces the blank value and detection limit of the free iron determination method, and reduces the cost of sample analysis.
- (2) By optimizing the extraction conditions for free iron, extraction efficiency is improved, and the processing speed of large-scale samples is further increased.
- (3) The flame atomic absorption spectrometer, which is efficient and convenient, replaces the spectrophotometer to determine free iron.

ABSTRACT: Free iron oxide in soil is a product of weathering, migration, and transformation of soil parent materials. Its form, activation, and aging degree can reflect the soil forming process and environment. It is also the main carrier of soil variable charge and an important mineral bonding substance in soil, which can directly reflect the formation environment, formation process, and climate change of the soil. Therefore, accurate determination of free iron in soil has important practical significance. At present, free iron is measured using ultraviolet spectrophotometry. The experimental process for free iron is long, requiring the reduction of high valent iron to low valent iron. In addition, it requires a color development time of up to 24h, which is time-consuming and cannot meet the needs of large-scale sample testing. Flame atomic absorption spectrometry method is used to determine free iron in soil, and the influence of experimental conditions on the determination of free iron is studied. By optimizing the amount of sodium bicarbonate, reaction temperature, reaction time, and cleaning times during the sample determination process, a method for determining free iron in soil is established. The optimal experimental conditions are determined as follows: weigh 0.5g of sample, add 20mL of sodium citrate solution and 2mL of sodium bicarbonate solution, and cleaned once each at a reaction temperature of 75–80℃ for 15min. The detection limit (3σ) of this method is 0.05g/kg, the quantification limit is 0.20g/kg, the linear correlation coefficient of the standard curve is 0.9995, the precision (RSD, $n=6$) is 1.95%–3.76%, and the standard error is less than 5%, which meets the analysis requirements of soil investigation. It can be widely applied to the analysis of soil and sediment samples in soil investigation.

KEY WORDS: soil; free iron; flame atomic absorption spectrometry; sodium citrate solution; sodium bicarbonate solution

参考文献

- [1] 孙丹丹, 刘学, 杨继松, 等. 黄河三角洲农田退耕年限对土壤不同形态氧化铁含量及其分布的影响[J]. *生态学杂志*, 2023, 42(10): 2359–2367.
Sun D D, Liu X, Yang J S, et al. Effects of returning years from farmland to wetland on the content and distribution of soil iron oxides in the Yellow River Delta[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2023, 42(10): 2359–2367.
- [2] 贾重建, 卢璘, 熊凡, 等. 珠江三角洲平原不同种植年限土壤铁氧化物特征研究[J]. *土壤学报*, 2017, 54(4): 894–904.
Jia C J, Lu Y, Xiong F, et al. Characteristics of iron oxide in soils different in cultivation age in The Pearl River Delta Plain[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(4): 894–904.
- [3] Chen C M, Hall S J, Coward L, et al. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection[J]. *Nature Communications*, 2020, 168(10): 707–717.
- [4] Rezapour S, Azhah H, Momtaz H R, et al. Changes in forms and distribution pattern of soil iron oxides due to long-term cropping in the northwest of Iran[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(11): 7257–7286.
- [5] 魏昌龙, 赵玉国, 郭登巍, 等. 基于光谱分析的土壤游离铁预测研究[J]. *土壤*, 2014, 46(4): 678–683.
- Wei C L, Zhao Y G, Wu D W, et al. Prediction of soil free iron oxide content based on spectral analysis[J]. *Soils*, 2014, 46(4): 678–683.
- [6] 张治伟, 朱章雄, 傅瓦利, 等. 岩溶山地土壤氧化铁形态及其与成土环境的关系[J]. *环境科学*, 2012, 33(6): 2013–2020.
Zhang Z W, Zhu Z X, Fu W L, et al. Morphology of soil iron oxides and its correlation with soil-forming process and forming conditions in a karst mountain[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(6): 2013–2020.
- [7] 李孝良, 陈效民, 周炼川, 等. 喀斯特石漠化地区土壤Fe组成及其发生学意义[J]. *地质通报*, 2010, 29(5): 745–751.
Li X L, Chen X M, Zhou L C, et al. Characteristics of soil iron and its pedogenetic significance in the process of karst rocky desertification in Southwestern China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(5): 745–751.
- [8] 刘玉晶, 陆晓辉, 罗丹, 等. 贵州喀斯特山区典型土壤氧化铁特征及其与土壤类型分异关系[J]. *土壤通报*, 2021, 52(3): 505–514.
Liu Y J, Lu X H, Luo D, et al. Characteristics of iron oxides and their relationship with soil types in the karst mountainous areas of Guizhou[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(3): 505–514.
- [9] 牛庚, 孙德安, 韦昌富, 等. 游离氧化铁对红黏土持水特性的影响[J]. *岩土工程学报*, 2018, 40(12):

- 2318–2324.
- Niu G, Sun D A, Wei C F, et al. Effects of free iron oxide on water retention behavior of lateritic clay[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2018, 40(12): 2318–2324.
- [10] 刘莉, 颜荣涛, 牛富俊, 等. 游离氧化铁对红黏土力学特性的影响[J]. *桂林理工大学学报*, 2021, 41(4): 810–816.
- Liu L, Yan R T, Niu F J, et al. Effect of free iron oxide on the strength and deformation characteristics of red clay[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2021, 41(4): 810–816.
- [11] 杨东伟, 章明奎, 张鹏启, 等. 平原区水田改林地后土壤黏土矿物及氧化铁的变化[J]. *土壤*, 2020, 52(3): 567–574.
- Yang D W, Zhang M K, Zhang P Q, et al. Changes of soil clay minerals and iron oxides after paddy field converted into forest land in plain areas[J]. *Soils*, 2020, 52(3): 567–574.
- [12] 孙东年, 韩张雄, 杨树俊, 等. DCB 浸提-电感耦合等离子体光谱法测定土壤中游离态铁[J]. *化学工程师*, 2023, 37(2): 21–24.
- Sun D N, Han Z X, Yang S J, et al. Rapid determination of free iron in soils by ICP-OES with DCB extraction[J]. *Chemical Engineer*, 2023, 37(2): 21–24.
- [13] 王大娟, 杨根兰, 向喜琼, 等. 邻菲罗啉分光光度法测定红层砂岩中 Fe(II) 和全铁的方法探讨[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 216–224.
- Wang D J, Yang G L, Xiang X Q, et al. Determination of Fe(II) and total iron in red sandstone by o-phenanthroline spectrophotometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 216–224.
- [14] 傅翠梨, 陈文瑞, 郭阿明, 等. 邻菲罗啉光度法测定高岭土中可溶铁和非可溶铁[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4): 621–626.
- Fu C L, Chen W R, Guo A M, et al. Determination of soluble and insoluble iron in kaolin by phenanthroline spectrophotometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(4): 621–626.
- [15] 潘涵香, 胡超勇, 王红梅, 等. 邻二氮菲分光光度法测定碳酸盐相中微量亚铁[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(3): 198–200.
- Pan H X, Hu C Y, Wang H M, et al. Determination of trace Fe(II) in carbonate phase by spectrophotometry with 1, 10-phenanthroline[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(3): 198–200.
- [16] 程米亮, 赵利启, 杨长丕, 等. 邻菲罗啉分光光度法测定电解液中铁的方法改进[J]. *化工设计通讯*, 2021, 47(8): 99–100.
- Cheng M L, Zhao L Q, Yang C P, et al. An improved spectrophotometric method for the determination of iron in electrolyte with 1, 10-phenanthroline[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2021, 47(8): 99–100.
- [17] 程芳婷, 罗细珍, 孙立忠. 常用的铁离子含量分析方法探讨[J]. *工业水处理*, 2007, 27(1): 61–63.
- Cheng F T, Luo X Z, Sun L Z. Discussion of common methods for the determination of iron[J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(1): 61–63.
- [18] 韩林宝, 代群威, 党政, 等. 厌氧环境下邻菲罗啉分光光度法测定纤维水镁石中 Fe(II) 与 Fe(III)[J]. *冶金分析*, 2018, 38(5): 25–29.
- Han L B, Dai Q E, Dang Z, et al. Determination of Fe(II) and Fe(III) in fiber brucite by phenanthroline spectrophotometry under anaerobic condition[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(5): 25–29.
- [19] 苏洋. 邻菲罗啉光度法测定钒铝合金中铁[J]. *冶金分析*, 2019, 39(2): 77–80.
- Su Y. Determination of iron in vanadium-aluminum alloy by phenanthroline spectrophotometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(2): 77–80.
- [20] 马红宇, 赵静, 张利文. 分光光度法测定乳化含硫污水中铁含量[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(5): 72–76.
- Ma H Y, Zhao J, Zhang L W. Determination of iron content in emulsified sulfur-containing sewage by spectrophotometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(5): 72–76.
- [21] 张榕, 段宁, 降林华, 等. 紫外可见分光光度法直接测定高浓度六价铬溶液的光程优化研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(6): 829–1837.
- Zhang R, Duan N, Jiang L H, et al. Study on optical path optimization for direct determination of spectrophotometry of high concentration hexavalent chromium solution by ultraviolet visible spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(6): 829–1837.
- [22] 彭杰, 向红英, 周清, 等. 土壤氧化铁的高光谱响应研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 502–506.
- Peng J, Xiang H Y, Zhou Q, et al. Influence of soil iron oxide on VNIR diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(2): 502–506.
- [23] 严煜, 韩乃旭, 卢水淼, 等. 工业在线-电感耦合等离子体发射光谱法分析湿法冶炼硫酸锌溶液中铜镉钴铁[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 153–159.
- Yan Y, Han N X, Lu S M, et al. Industrial on-line ICP-

- OES analysis of copper, cadmium, cobalt and iron in hydrometallurgical zinc sulfate solution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 153–159.
- [24] 陈新, 罗琼, 胡建民. 石墨炉原子吸收光谱法测定麦麸颗粒中镉[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(7): 684–688.
- Chen X, Luo Q, Hu J M, et al. Determination of cadmium in wheat bran pellets by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(7): 684–688.
- [25] 汪磊, 蒙益林, 耿小颖. 火焰原子吸收光谱法测定氧化石墨烯中铁和钾的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2022, 58(9): 1088–1092.
- Wang L, Meng Y L, Geng X Y, et al. Determination of iron and potassium in graphene oxide by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(9): 1088–1092.
- [26] 马毅红, 蒙兰粉, 尹艺青. 离子液体双水相体系分离-火焰原子吸收光谱法测定铁尾矿中铁[J]. *冶金分析*, 2012, 32(9): 36–39.
- Ma Y H, Meng L F, Yin Y Q. Determination of iron in iron tailings by ionic liquid aqueous two-phase system separation-flame atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(9): 36–39.
- [27] 张伟琦, 谢涛, 孙稚菁, 等. 微波消解火焰原子吸收光谱法测定土壤中六价铬[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(1): 44–53.
- Zhang W Q, Xie T, Sun Z J, et al. Developments of the method of microwave digestion and flame atomic absorption spectrometry for determination of hexavalent chromium in soils[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(1): 44–53.
- [28] 杨琳, 李雪蕾, 王相舒, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态钴[J]. *岩矿测试*, 2013, 59(8): 775–779.
- Yang L, Li X L, Wang X S, et al. Determination of available cobalt in soils by flame atomic absorption spectrometry with cloud point extraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 59(8): 775–779.
- [29] 刘琳娟, 张琪, 陆培培. 标准加入-原子吸收光谱法测定钢渣中的铁[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(6): 695–698.
- Liu L J, Zhang Q, Lu P P. Determination of iron in steel slag by standard addition-atomic absorption spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(6): 695–698.
- [30] 王娜, 滕新华, 吴彦涛, 等. 三氯化铝浸取-火焰原子吸收光谱法测定水系沉积物中低含量的碳酸铁[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(2): 229–233.
- Wang N, Teng X H, Wu Y T, et al. Determination of low-content iron carbonate in stream sediments by flame atomic absorption spectrometry with aluminum chloride extraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(2): 229–233.
- [31] 余星兴, 袁大刚, 陈剑科, 等. 基于Munsell颜色的土壤游离铁预测研究[J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1322–1329.
- Yu X X, Yuan D G, Chen J K, et al. Prediction of soil free iron oxide content based on soils Munsell color[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(5): 1322–1329.
- [32] 胡健平, 王日中, 杜宝华, 等. 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿中的银铜铅锌[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 388–395.
- Hu J P, Wang R Z, Du B H, et al. Determination of silver copper lead and zinc in sulfide ores by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 388–395.
- [33] 褚琳琳, 王静云, 金晓霞, 等. 碱溶液提取-离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中六价铬[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 826–835.
- Chu L L, Wang J Y, Jin X X, et al. Determination of hexavalent chromium in soil by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkaline digestion-ion exchange[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 826–835.