

氮量一般很少,蒸馏滴定法的误差较大,而电位法的灵敏度较高,所以在象天然水这样的测定中,使用电位法比蒸馏法更为有利。

(三)土壤中硝酸盐的测定

也可以将土壤中的硝酸盐还原成铵后,用氨气电极进行测定。为此,取20毫升KCl提取液,加1.5毫升4MNaOH溶液和0.25克铝箔,在密封条件下放置过夜,使硝酸盐还原,然后将氨气电极插入,测得铵量减去土壤原含的铵量,作为土壤的硝酸盐量。从用三种土壤进行的回收试验(表4)看,当土壤原含硝酸盐少时,所加入的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 可定量回收。当土壤含硝酸盐较多时,需相应加大铝箔用量。

采用此法时可用同一土壤提取液分别测定铵态氮和硝态氮,手续比化学法简便得多。

表4 土壤提取液中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的回收试验

土 壤	提取液含 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 (毫克)	加入 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 (毫克)	测得 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 (毫克)	回 收 率 (%)
淮安瘦土	0.029	0.1	0.130	101
南京瘦土	0.056	0.1	0.150	94
南京肥土	0.139	0.1	0.218	79

四、摘 要

使用自制的聚偏氟乙烯膜,试制成了响应较为迅速的氨气电极,电极的响应时间、重现性、测定范围等性能都颇为良好。应用这种电极,可以在田间测定土壤及水中的铵态氮,方法简便迅速。也可将硝酸盐还原后,用氨气电极进行测定。

参 考 文 献

- [1] Ross, J. W. et al., Pure Appl. Chem., 36, 473—487, 1973.
- [2] Bailey, P. L. and Riley, M., Analyst, 100, 145—156, 1975.
- [3] Evans, W. H. and Partridge, B. F., Analyst, 99, 367—375, 1974.
- [4] Grieken, R. E. et al., Z. Anal. Chem., 275, 337—341, 1975.
- [5] Banwari, W. L. et al., Comm. Soil Sci. Plant Anal., 3, 449—458, 1972.
- [6] Eastin, E. F., Comm. Soil Sci. Plant Anal., 7, 477—482, 1976.

应用氟离子电极测定土壤中的铝

陈志荣 郑春荣 乙榴玉

(中国科学院南京土壤研究所)

氟离子电极自1966年问世以来,应用日益广泛。电极的结构和使用与pH电极相类似,它具有较高的灵敏度,操作方便,干扰较少,并能连续自动使用等优点。氟电极不但可以

用于直接测氟,而且可以用来间接测定某些元素,如铁、铝、硅、钙、镁、锂等元素^[1,2,3]。本文应用电极法,对土壤全量分析中铝的间接测定条件和干扰离子的排除进行了一些试验。结果证明氟电极能够较好的应用于铝的测定,铁、钛、钙、镁等干扰离子一般不需隐蔽和分离。方法操作简单,具有一定的准确度,测铝范围0.05—3.0毫克。

一、试验仪器及主要试剂

1. 仪器 氟离子电极(测氟线性下限 $1 \times 10^{-6} MF^-$,本所工厂电极组试制); UJ—25型电位差计; pNa计; pH计及电极; 磁力搅拌器。

2. 试剂 (1) 0.08M标准氟溶液: 将优级纯氟化钠于 $120^\circ C$ 烘2小时,称取3.360克溶于1升水中,贮存于塑料瓶中; (2) 0.04M标准铝溶液: 称取高纯铝箔(99.95%) 1.0792克溶于少量盐酸中,稀释至1升; (3) 离子强度和pH缓冲液: 称取8.16克NaAc、 $3H_2O$ (分析纯)和14.4克NaCl(分析纯)溶于水中,加入17.3毫升冰醋酸(分析纯),稀至1升。此溶液pH为3.8,近似离子强度为0.3。上述试剂均需用去离子水配制,一般蒸馏水中常含有少量氟。

二、方法试验结果

1. 滴定终点的选择

(1) 终点电位: 铝与氟离子能形成多种络合物,当铝量一定时,氟离子浓度增加,配位数也随之增加,同时也受到溶液介质性质的影响,特别是pH的影响很大。各级氟铝络合物的解离常数的PK值十分接近^[4,5],因此使滴定曲线没有明显的突跃点,所以很难依靠滴定曲线突跃点来确定终点。我们试用了pH3.8,离子强度0.3的缓冲液,对不同氟铝比的终点电位,游离氟的浓度,以及产生络合物的形式进行了试验,分析结果列于表1。

表1 不同氟铝比对终点电位及络合物形成的影响

铝量 (毫克分子)	加入氟量 (毫克分子)	终点电位 (毫伏)	测得游离 $[F^-]$ (克分子)	理论计算值 $[F^-]$ (克分子)	氟铝络合物形式
0.004	0.002	330.0	2.6×10^{-6}		
	0.004	305.0	1.9×10^{-6}		
	0.008	251.3	2.1×10^{-5}		
0.02	0.02	300.0	2.6×10^{-6}		
	0.04	237.2	3.4×10^{-5}		
	0.08	163.9	8.0×10^{-4}		
0.04	0.04	299.7	2.6×10^{-6}	2.5×10^{-6}	AlF_2^+ 为主
	0.08	237.7	3.4×10^{-5}	2.7×10^{-5}	AlF_2^+ 为主,少量 AlF_3
	0.12	179.7	3.8×10^{-4}	4.5×10^{-4}	AlF_2^+ 为主, AlF_3 增加
0.1	0.10	299.8	2.6×10^{-6}		
	0.20	237.2	3.4×10^{-5}		
	0.30	172.7	5.1×10^{-4}		
0.16	0.32	233.3	4.2×10^{-5}		
0.20	0.40	231.4	4.8×10^{-5}		

表中结果以0.04毫克分子铝为例,在pH3.8最主要的络合物是 $AlF_2(H_2O)_4^{+2}$,氟铝量相等时电位受铝量影响很小,但此时氟离子浓度接近电极下限,平衡极慢,把它作为终点是困难的。当氟量为铝量二倍三倍时电位均受铝量影响,三倍大于二倍。故选用氟量(克分子数)为铝量二倍作为滴定终点。

(2) 终点电位与铝量:二倍氟作为滴定终点时,铝量越高, $AlF_2(H_2O)_4^{+2}$ 解离出来的氟离子越多,终点电位越低。如上表所示,用0.04毫克分子铝(1.08毫克)的终点电位分析0.004毫克分子铝(0.108毫克),此时产生约13毫伏的误差,将使结果大大偏高,所以应该选择与样品含铝相近的铝量作为预定终点,并使铝量控制在0.5—3.0毫克之间,保证分析有较高的精度。

2. 干扰离子试验

在土壤全量分析中,用电极法测铝,可能引起干扰的有 SiO_3^- 、 Fe^{+++} 、 Ti^{+4} 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等,因为这些离子能在一定的条件下与氟离子形成不同形式的络合物。试验结果(表2)表明少量 SiO_3^- 、 Fe^{+++} 、 Ti^{+4} 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等离子对测铝无影响。在进行实际分析时,若土体含 Fe_2O_3 10%, TiO_2 1.5%以下时也无需隐蔽铁、钛。在遇到特殊的土样或方法用

表2 共存离子干扰试验

加入铝 (毫克分子)	共存离子			测得铝 (毫克分子)	误差 (%)
	名称	加入形式	加入量(毫克)		
0.0400	Fe^{+++}	$FeCl_3$	1	0.0400	0
			5	0.0480	+20
0.0400	Fe^{++}	$FeSO_4$	1	0.0400	0
			5	0.0400	0
			10	0.0400	0
0.0400	Ti^{+4}	$Ti(SO_4)_2$	0.2	0.0400	0
			0.5	0.0381	-4.8
			1.0	0.0377	-5.7
0.0400	SiO_3^-	Na_2SiO_3	1	0.0400	0
			5	0.0400	0
0.0400	Ca^{++}	$CaCl_2$	5	0.0400	0
0.0400	Mg^{++}	$MgCl_2$	5	0.0400	0

表3 抗坏血酸及乳酸对铁、钛的隐蔽效果

铝 (毫克分子)	加入铁、钛 (毫克)	隐蔽剂 (毫升)	测得铝 (毫克分子)	误差 (%)
0.0400	Fe^{+++} 5	20%抗坏血酸 2	0.0400	0
0.0400	Ti 0.5	10%乳酸 2	0.0400	0
0.0400	Ti 1.0	10%乳酸 2	0.0404	+1.0

于钢、合金钢铝分析时,才需采用抗坏血酸与乳酸分别隐蔽铁、钛。抗坏血酸可以隐蔽高量的铁,且对终点电位无影响。乳酸是钛的强络合物,但使终点电位降低。如表3、表4所示。

表4 乳酸对终点电位的影响(0.04毫克分子铝)

10% 乳酸加入量(毫升)	终 点 电 位 (毫 伏)
0	238.0
0.5	223.7
1.0	214.5
1.5	209.3
2.0	206.1

3. 土样测定结果

应用氟电极法对土体、胶体中铝进行了测定,测试表明电极法与重量法结果比较接近(表5)。在全量分析中用电极法测定铝,元素总含量的精确度由99.44—100.50%。

表5 电极法与重量法测铝结果比较 (Al₂O₃%)

采土地点	土壤名称	土层深度 (厘米)	电 极 法	重 量 法
大兴安岭呼玛农场	白浆化黑土	50—60	16.95	16.80
		100—110	17.35	17.37
呼玛县椅子圈	灰化暗棕壤	2—5	9.71	10.01
		5—10	13.45	13.93
		20—40	17.25	17.11
		40—50	19.13	19.16
莫旗南博泰山	淋溶黑钙土	0—20	15.51	15.38
		20—40	15.09	14.75
		40—75	14.98	14.98

三、分析方法

1. 预定终点电位

吸取近似样品中铝含量的铝标准液一份,及测定样品空白液一份,于100毫升烧杯中。用pH计测量,以N NaOH或NHCl调pH至3.5—4.0,加入5毫升离子强度缓冲液,稀至25毫升。连结电极系统成工作状态,使用2毫升微量滴定管以0.08M氟标准液滴定铝,速度控制在0.05—0.1毫升/分,温度宜控制在20—35°C,如低于20°C,可使用加热或磁力搅拌器加热,或用恒温水浴控制温度±1°C。整个测定需在搅拌情况下进行,以氟克分子数为铝量二倍作为滴定终点,平衡一分钟,测得电位为终点电位。

预定终点电位一般需要重复2—3次,第一份终点电位常高于第二第三份,注意引起测定系统误差。指示电极必须充分洗涤。

2. 样品分析

称取土样0.7克于铂坩埚中,加8倍无水碳酸钠拌匀,经熔融、脱硅、过滤、洗涤等手续,滤液定容至250毫升。吸取滤液5毫升于100毫升烧杯中(样品含Al₂O₃若在10%左右,

此时约含铝 1 毫克),加入少量水,调节pH3.5—4.0,加入 5 毫升缓冲液,稀至25毫升,按上述操作滴定至终点电位。测完第一份后,必须充分洗涤指示电极,并用滤纸吸干,方能作第二份样品测定。

结果计算:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{M \times V \times}{2} \times \frac{0.027 \times 1.89 \times P}{\text{土重}} \times 100$$

式中 M ——氟离子克分子浓度;

V ——消耗氟溶液毫升数;

P ——试液分取倍数;

1.89——将 Al 换算成 Al_2O_3 。

参 考 文 献

- [1] B.Jaselskis and M.K. Bandemar, Anal. chem., 41(6),855, 1969.
- [2] E.W. Baumann, Anal.chem., 42(1), 110, 1970.
- [3] 武藤义一等, 分析化学(日本), 20, 1271, 1971.
- [4] L.G.Sillen, Stability Constants of Metal-Ion complexes, 264, London, 1964.
- [5] 上海冶金所, 氟离子电极的应用—Ⅰ, 1973.(内部资料)

更 正

青年自学丛书《土壤知识》第171页上,土壤含水量(%)计算公式中分母的“湿土重”,均为“干土重”之误,特此更正。

《土壤知识》编写组

本刊1977年第2期120页第8及22行的公式中:

$(V - \frac{V_1}{a})$ 应改为 $(V - V_1 a)$,特此更正。