

研究方法

用铜电极电位滴定法测定土壤交换性铝

张 宏 孔晓玲 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

以 Cu^{2+} 电极为指示电极,用间接电位滴定法测定溶液中的铝,其相对误差小于2.0%。为加速反应,并使络合反应进行完全,应加入过量 EDTA,并将溶液加热至沸。实验结果还表明,土壤中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 对测定不发生干扰。当土壤中交换性铝的含量为0.03—8 me/100g时,本法测定的相对误差低于5.0%,与经典的中和法相比,本法操作简便,终点易于判断,精密度更高。

土壤交换性铝的测定法对于研究土壤酸度十分重要。长期以来,测定土壤交换性铝一直沿用氯化钾交换——中和滴定法^[1]。但这一方法有两个缺点,即终点不易判断和受空气中二氧化碳的影响。几年前,有人报道以氟电极为指示电极,用电位滴定法测定铝,但该方法需要预置终点电位,而终点电位与铝含量的关系,很难准确地确定,从而直接影响测定的精密度^[2]。我们试图以铜电极为指示电极,用间接电位滴定法测定土壤的交换性铝^[3,4]。本文介绍有关这方面的研究结果。

一、方法原理

在一定的温度和pH下, Al^{3+} 可与EDTA形成稳定的络合物($\log K = 16.13$)^[5]。在含有铝的体系中,加入缓冲溶液,使体系的pH维持在一定范围。然后加入过量的EDTA溶液,并加热至沸,使EDTA与铝及溶液中的其他离子完全络合。冷却后,以铜电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,用铜标准溶液滴定至电位出现突跃,这时,溶液中过量的EDTA即被除去(生成EDTA—Cu络合物)。然后加入足够量的NaF溶液,并加热,使铝与氟形成更稳定的络合物,而与铝络合的EDTA则被定量地释放出来。冷却后,同样以铜标准溶液滴定所释放出来的EDTA至终点。根据第二次消耗的铜标准溶液的体积,用下式计算土壤中交换性铝的含量:

$$\frac{V_{\text{Cu}^{2+}} \times C_{\text{Cu}^{2+}} \times 3 \times S}{\text{样品重(g)}} \times 100 (\text{m.e./100g土})$$

式中: $V_{\text{Cu}^{2+}}$ 为第二次滴定至终点时所消耗的标准铜溶液的体积(ml);

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ 为标准铜溶液的浓度(N);

S 为用于测定的提取液体积与提取液总体积之比。

二、材料和方法

(一)仪器和试剂

DD—2 B型电极电位仪,铜离子选择性电极,电磁搅拌器等。

0.01Mol铜标准溶液：称取2.50g结晶硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，用水溶解后，加入 H_2SO_4 (1:1) 4滴，稀释至1L，其准确浓度通过电位滴定法，用浓度为0.01Mol的EDTA标准溶液标定。

0.01MolEDTA标准溶液：称取固体EDTA二钠盐3.72g，水溶解后，准确稀释定容至1L。其准确浓度用Zn标准溶液来标定。

1.000×10^{-1} Mol铝标准溶液：称取1.349g高纯铝箔，以1:1的盐酸完全溶解后，转移至500毫升容量瓶中，并定容。实验中所用其它浓度的溶液均由此浓度稀释而得。

(二)实验方法

称取通过60目筛的风干样品10.00g，放在已置滤纸的漏斗内，下承接250 ml的容量瓶。然后用1Mol氯化钾溶液少量多次地淋洗土壤样品，待滤液接近容量瓶刻度，定容摇匀。

准确吸取上述提取液100ml于250ml的烧杯中(如果用自动电位滴定仪，则取50ml提取液即可)，加入10ml pH为4.5的醋酸铵—冰醋酸缓冲溶液和0.01M的EDTA溶液约6ml(当土壤 $\text{pH} < 4$ 时，可适当多加些)。加热使溶液沸腾数分钟，然后冷却至室温。插入电极对，在电磁搅拌下，用铜标准溶液滴定至出现电位突跃。接着加入30ml 1 Mol的氟化钠溶液，加热至沸若干分钟，冷却后，如上法再行滴定至终点，记下第二次消耗的铜标准溶液的体积。

三、结果与讨论

(一)纯溶液中铝的测定

为了检验方法的可靠性，选用不同浓度的铝溶液用本法进行测定，结果见表1。

表 1 标准铝溶液的测定结果

标准铝量 (mMol)	测定值 (mMol)	平均	相对误差 (%)	回收率 (%)
0.0010	0.00102	0.00104	1.9	104
	0.00106			
0.0050	0.00495	0.0050	1.0	100
	0.00505			
0.0100	0.0103	0.0104	1.0	96.0
	0.0104			
0.0500	0.0494	0.0497	0.4	99.4
	0.0499			

从表1可见，本法的二次平行测定结果的相对误差不超过2%。加入标准铝后，用本法测定铝的回收率在96—104%之间。此外，实验结果表明，在实际测定时的检测下限可至0.0005Mol。因此，当用本法测定纯溶液中的铝时，结果是令人满意的。

(二)共存离子的影响

一般认为，在KCl提取液中可能干扰测定的离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 。我们在0.010mMol的铝标准溶液中分别加入一定量的干扰离子后，用本法进行测定，结果

表 2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 对测定结果的影响

干扰离子		所用铝量	测定值	相对误差
种类	加入量 (mMol)	(mMol)	(%)	(%)
Ca^{2+}	0.050	0.010	0.010	1
Mg^{2+}	0.044	0.010	0.0099	1.0
Mn^{2+}	0.010	0.010	0.0101	1.0

表 3 Fe^{3+} 对测定结果的影响

加入 Fe^{3+} 量 (mMol)	标准铝量 (mMol)	测定值 (mMol)	相对误差 (%)
0.001	0.0181	0.0180	0.6
0.002	0.0181	0.0184	1.7
0.003	0.0181	0.0181	0
0.010	0.0181	0.0190	5.0
0.018	0.100	0.0110	10
0.020	0.0181	0.0192	6.1
0.036	0.0100	0.0111	11

见表 2 和表 3。

由表 2 可知, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 均不发生干扰。表 3 表明, Fe^{3+} 的存在对测定有一定的影响。其干扰有两个方面, 当体系中有 Fe^{3+} 存在时, 滴定至电位突跃后, 电位又很快下降, 使终点难以准确判断。但实验表明, 尽管随即可出现电位回复, 第一次出现电位突跃时, 即表示滴定已达终点。因此, 只要了解这一现象, 仍然可以准确地确定滴定终点。另外, 当 Fe^{3+} 的浓度大于 $3.0 \times 10^{-5} \text{Mol}$ 时, 不但可有电位回复, 而且会多消耗 0.1ml 滴定液。但是实验结果表明, 当 Fe^{3+} 的浓度大于 $3.0 \times 10^{-5} \text{Mol}$ 后, 误差值与 Fe^{3+} 量无关。因此, 当发现滴定至终点后出现电位回复时, 应从测定值中扣除由 Fe^{3+} 所引起的绝对误差值。

有人报道, 氯离子可使铜电极的斜率降低。在本工作中, 铜电极用作电位滴定终点的指示电极, 在终点附近电位跳跃很大, 所以即使土壤或提取液中的氯离子使电极斜率降低, 仍然可以方便地观察到滴定终点, 而不致影响测定的精密度。

(三)温度的影响

室温下 Al^{3+} 与 EDTA 的络合反应进行得较为缓慢, 所以采用加热至沸的办法以加快反应, 并保证其进行完全。实验表明, 如果不加热, 反应进行得不充分, 还会造成一定的测定误差。例如, 对于 0.01818mMol 铝标准溶液, 如果测定时不加热, 结果为 0.01683mMol, 相对误差可达 7%; 如果加入 EDTA 后不加热即滴定, 加入 NaF 溶液, 并加热后再滴定, 测得的值为 0.01723mMol, 相对误差为 5%。由此可知, 加热至沸是必要的。但如果在 34℃ 的温度下放置两小时以上, 即使不加热, 也可得到很好的测定结果。

(四)EDTA用量的影响

由本法的测定原理可知, 加入过量的 EDTA 有两个目的, 一是与铝完全定量络合; 二是

表 4 土壤交换性铝的测定结果

样品编号	采集地点	土壤名称	深度 (cm)	铝含量 (m.e./100g土)	相对误差 (%)	加入标准铝量 (mMol)	回收率 (%)
1	广东石牌	赤红壤	30以下	1.69	1.5	0.027	99
				1.74		0.018	102
2	广东徐闻	砖红壤	0—5	0.32	3.2	0.0089	101
				0.30		0.0089	105
3	广东湛江	砖红壤	30以下	0.76	0	0.0090	100
				0.76		0.0090	100
4	广东博罗	赤红壤	30以下	0.49	4.3	0.0181	100
				0.45		0.0181	100
5	广东高要	赤红壤	0—5	7.95	0.6	0.0181	99
				8.05		0.0181	105
6	广东高要	赤红壤	15以下	4.03	1.2	0.0181	99
				4.13		0.0181	94
7	广东潮安	赤红壤	0—2	5.36	0.09	0.0181	102
				5.37		0.0181	98
8	广东潮安	赤红壤	25以下	4.17	0.8	0.0181	90
				4.24		0.0181	102
9	云南黑龙潭	砖红壤	30以下	0.036	4.0	0.0090	100
				0.039		0.0090	100

表

两种方法测定结果的比较

样品编号	采集地点	土壤名称	深度 (cm)	电 位 滴 定 法		中 和 法			
				铝 含 量 (m.e/100g±)	相对平均偏差 (%)	铝 含 量 (m.e/100g±)	相对平均偏差 (%)		
1	广东石牌	赤红壤	30以下	1.47	平均 1.46	1.2	1.66	平均 1.71	2.6
				1.43			1.78		
				1.46			1.66		
				1.49			1.72		
2	广东徐闻	砖红壤	0—5	0.32	0.32	3.1	0.36	0.36	2.1
				0.30			0.35		
				0.31			0.35		
				0.33			0.37		
3	广东湛江	砖红壤	30以下	0.80	0.78	1.9	0.72	0.72	4.5
				0.78			0.65		
				0.76			0.75		
				0.76			0.75		
4	广东博罗	赤红壤	30以下	0.44	0.44	1.1	0.46	0.46	3.8
				0.45			0.49		
				0.43			0.43		
				0.44			0.45		
5	广东高要	赤红壤	0—5	7.23	7.29	0.3	6.46	6.10	7.5
				7.29			5.94		
				7.25			6.65		
				7.30			5.35		
6	广东高要	赤红壤	15以下	4.04	4.01	0.5	4.48	4.51	1.0
				4.00			4.46		
				3.98			4.58		
				4.00			4.53		
8	广东潮安	赤红壤	25以下	4.50	4.45	1.4	4.50	4.29	9.3
				4.55			3.49		
				4.38			4.56		
				4.38			4.62		
9	云南黑龙潭	砖红壤	30以下	0.041	0.041	4.9	0.032	0.020	4.4
				0.045			0.0057		
				0.037			0.017		
				0.041			0.026		
10	江西张玉庙	红 壤	30以下	2.04	1.97	5.3	1.76	1.9	6.0
				2.01			1.84		
				1.94			1.98		
				1.90			2.08		
11	江西潭口	红 壤	30以下	2.94	2.96	1.8	3.14	3.05	2.3
				2.98			2.99		
				2.98			2.96		
				2.95			3.09		

与能和EDTA起作用的金属离子(如与 Fe^{3+} 络合),从而掩蔽这些离子。因此,EDTA需要充分过量。当EDTA过量一定程度以后,它的浓度再增大,并不影响测定结果。例如当取

0.0181mMol铝溶液测定时,分别加入0.02mMol和0.04mMol EDTA 溶液,测得的结果均为0.0184mMol铝。

(五)土壤交换性铝的测定

选取10个不同类型的土壤样品,用本法进行了测定,结果列于表4。从表可以看出,尽管10个样品的交换性铝含量的变异幅度很大,从0.030到8.00m·e/100g土,但二次重复测定的相对误差大多不超过4%。在土壤提取液中加入一定量的铝后,再用同法进行测定,并计算回收率。由表4可见,回收率一般介于90%—105%。其二次重复测定的相对误差不超过4%。由此可知,在一个较宽的土壤交换性铝的范围内,用本法测定的结果,无论是精密度还是回收率,都可令人满意。

(六)与中和法的比较

为了与经典的中和法进行比较,对部分样品用中和法进行了测定。两种方法测定结果列于表5。

可以看到,中和法的测定结果与电极法基本接近。但是中和法的精密度介于1—10%。当交换性铝的含量低至0.02m·e/100g土时,二次重复测定的相对误差可达40%以上。很明显,与电极法相比,中和法的精密度较低。特别值得提出的是,9号样品用中和法测得的数值较电极法为低,这是由于当样品中铝的含量过低时,中和法的滴定终点很难准确判断所致。所以当铝含量较低时,中和法的测定结果不太可靠,而电极法的测定结果较为可靠。

四、结 语

通过上述讨论,可以得出如下的结论:(1)本法的准确度、精密度和检出下限都令人满意,且基本无干扰。所以是一个较好的测定方法。(2)由于本法不受空气中CO₂的影响,且可直接测出交换性铝量,而中和法则需要两次测定并用差减法才可得到结果。故与中和法相比,本法的测定结果更为可靠。(3)本法中终点突跃明显,即使在铝含量很低时,仍然很容易判断;而且整个测定操作较为简单易行。

参 考 文 献

- 〔1〕中国科学院南京土壤研究所编,土壤理化分析,上海科学技术出版社,1978。
- 〔2〕张国雄等,氟离子选择电极的应用:Ⅱ,合金铜、合金、硅酸盐中铝的测定。分析化学,3(3):169—174,1975。
- 〔3〕刘其华、卢比德,铜离子电极的制备及其在电镀液分析中的应用。离子选择电极通讯,1(4):54—58,1981。
- 〔4〕H. F. Steger, Talanta, Vol. 32, No. 3, pp 235—237, 1985。
- 〔5〕刘绍璞等编,金属化学分析概论与应用,四川科学技术出版社,1985。