

# 用氟离子电极零点电位法区分酸性土壤溶液中无机铝离子的形态

徐仁扣 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

## 摘 要

本文介绍氟离子电极零点电位法测定强酸性土壤溶液中的游离F<sup>-</sup>,并区分无机单核铝离子的形态。结果表明,零点电位法对F<sup>-</sup>的检测下限为10<sup>-7</sup>mol/L,在合成的Al-F体系中,该方法的相对误差在±5%范围内。对几种强酸性土壤的研究结果表明,用该方法测定强酸性土壤溶液中的游离F<sup>-</sup>并区分无机单核铝的形态是可行的。

**关键词** 零点电位法;酸性土壤;游离氟;铝离子形态

土壤溶液中铝离子的化学形态一直是土壤学家和环境学家研究的热点,同时又是研究的难点。土壤中交换性铝水解是土壤酸度的本质,土壤溶液中铝离子的化学形态与植物生长密切相关,土壤剖面中铝离子的迁移和转化在土壤发生中有重要意义。由于土壤溶液中铝的化学形态甚为复杂,溶液中铝离子的形态区分一直是研究的难点。常用的区分方法是用有机络合剂(如8-羟基喹啉,试铁灵等)显色后定时比色,再结合化学平衡计算来进行的<sup>[1]</sup>。近年来氟离子电极方法被应用于研究铝离子的形态区分,并取得了一些进展<sup>[2]</sup>。如果能准确测定溶液中游离F<sup>-</sup>和总氟的浓度以及pH,结合化学平衡计算,氟离子电极方法可以取得满意的结果。但溶液中游离F<sup>-</sup>的浓度受溶液pH、Al/F比和总氟等的影响,在强酸性条件下土壤溶液中的游离F<sup>-</sup>的浓度往往低于氟电极的检测下限,不能用直接电位法测定。Hodges(1987)用氟电极外推法测定低浓度的游离F<sup>-</sup><sup>[2]</sup>。本文介绍用氟离子电极零点电位法测定溶液中游离F<sup>-</sup>,并区分溶液中无机铝离子的形态。土壤溶液中的无机铝主要有Al<sup>3+</sup>、Al-F络合物和Al-OH等。

## 1 材料和方法

### 1.1 土壤样品

土壤样品分别采自广东、福建和浙江等省。土样经风干、磨细、过60目筛备用。

### 1.2 仪器

所用仪器有pH/mV计(Orion 720型)、SY-2D型数字电导仪、pH玻璃电极、电导电极、氟离子电极、甘汞电极和磁力搅拌器等。

实验中所用容量器皿除移液管和容量瓶外,均为聚乙烯塑料制品。容量器皿每次使用前均应在 1mol/L 的硝酸中浸泡,然后用去离子水洗涤干净。

### 1.3 溶液的配制

**氟标准溶液:**准确称取在 120℃ 下烘干 2 小时的 NaF 4.199g,溶解并定至 1.0L,得到浓度为 0.100mol/L 的氟标准溶液。其它浓度的标准溶液以此为母液稀释而成。

**铝标准溶液:**准确称取纯铝箔(含量不少于 99.5%)0.2698g,在 20ml 浓 HCL 中完全溶解后,移入 1.0L 容量瓶中,并定容至刻线,此溶液为 0.01mol/L。以此溶液为母液,根据需要配制成其它浓度的铝标准溶液。

**Al-F 合成液:**根据所需的 Al/F 比,分别取一定量的铝标准液和氟标准液配制而成。为防止沉淀和聚合反应的发生,先配制成 pH 较低的溶液,然后用稀 NaOH 调至所需的 pH,并放置 2 小时,使反应达到平衡。溶液的离子强度用 NaCl 调节。

**总离子强度调节剂(TISAB):**称取 14.6g NaCl、34.0g NaAc·3H<sub>2</sub>O、105g 柠檬酸和 40g NaOH,分别溶解后缓慢混合,配制成 1.0L 溶液。总离子强度调节剂在测定总氟时用以释放被 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 络合的氟,并保持溶液 pH 和离子强度恒定。

### 1.4 土壤溶液的提取

称取 25g 风干土于 100ml 塑料离心管中,加入 50ml 去离子水,摇匀后振荡 2 小时,放置 24 小时待反应处于平衡后,离心过滤。测定溶液的 pH、电导率、总氟和游离 F<sup>-</sup> 的浓度。溶液 pH、电导率和游离 F<sup>-</sup> 的浓度,最好在溶液提取后立刻测定,放置时间不宜超过 24 小时,以免溶液组成发生变化。

### 1.5 零点电位法测定游离氟离子的浓度

如果将两支性能相同的氟离子电极分别放在两个含氟离子的溶液中,一个是浓度为 C<sub>1</sub> 的试液,另一个是浓度为 C<sub>2</sub> 的参比溶液。当用盐桥将两个溶液联接起来时,此浓差电池的电动势为:

$$E = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_1}{a_2} + E_j$$

假设盐桥两个顶端的液接电位相等(当两个溶液的组成相似时近似如此),则 E<sub>j</sub> = 0。倘若两个溶液的离子强度近似相等,当 C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub> 时,电池电动势应为零,故此方法称为零点电位法<sup>[3]</sup>。在实际工作中,由于电极之间存在个体差异,当 C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub> 时,电池电动势往往为一个不为零的值,此值称为零点电位。因此,可以用加入氟离子标准溶液的办法逐渐改变参比溶液的浓度,当上述浓差电池的电动势为零点电位时,被测溶液与参比溶液浓度相等。

实际测定时,取两支氟离子电极(最好是同型号的电极)和两支甘汞电极,按图 1 所示联接好,两支甘汞电极之间用导线直接相连以代替盐桥。将两对电极分别浸入离子强度和氟离子浓度完全相同的两份溶液中,以相同的速度在磁力搅拌器上搅拌,待读数稳定后记录零点电位值。然后将一对电极浸入待测液,另一对电极浸入离子强度与待测液相近的参比溶液中(参比溶液

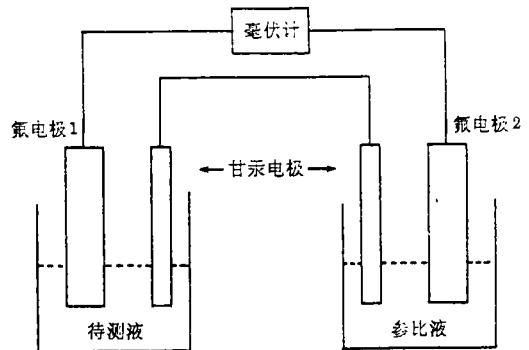


图 1 测定土壤溶液中游离 F<sup>-</sup> 的零点电位法装置图

的离子强度用 NaCl 调节), 在搅拌条件下用微量加液器逐步向参比溶液中加入氟标准溶液 (也可用微量滴定管滴加), 直至两电极间的电位差等于零点电位时为止。此时可根据参比溶液中氟离子的浓度求出待测液中游离氟离子的浓度, 并根据活度系数计算出活度值。由于低浓度下电极的响应较慢, 达到稳定读数所需时间较长, 所以每次加入标准溶液后应等待一段时间。

### 1.6 溶液中总氟的测定

取 25ml 待测液, 加入 2ml TISAB 缓冲液摇匀放置 20 分钟后用氟电极测定。用含同浓度的 TISAB 的溶液制作标准曲线。对含铝较高的待测液, 适当稀释后再加入 TISAB 缓冲液。

### 1.7 铝离子形态的计算

溶液中铝离子的形态是根据测定的总氟、游离氟和 pH, 依据化学平衡关系计算出来的, 计算中所用的平衡常数列于表 1。土壤溶液中总氟包括游离 F<sup>-</sup>、与铝和铁络合的 F 和与 H<sup>+</sup> 缔合的 F, 有如下关系式:

$$[F]_{\text{总}} = [F] + [Al-F] + [Fe-F] + [HF] \quad (1)$$

一般土壤溶液中 Fe<sup>3+</sup> 的浓度极低, 而 Fe<sup>2+</sup> 与 F 形成的络合物的稳定常数很小, 所以(1)中的 [Fe-F] 一般可以忽略不计, 则有:

$$[Al-F] = [F]_{\text{总}} - [F] - [HF] \quad (2)$$

当已知溶液中总氟、游离 F 的浓度和 pH 时, 可求得与铝络合的氟的浓度。溶液中 Al-F 络合物包括不同化学计量比的一系列化合物, 有:

$$[Al-F] = [AlF_2^+] + 2[AlF_2^+] + 3[AlF_3^0] + \dots + 6[AlF_6^{3-}] \quad (3)$$

根据质量作用定律得:

$$[Al^{3+}] = [Al-F] / \left[ \frac{K_1(F)}{\nu_{AlF_2^+}} + \frac{2K_2(F)^2}{\nu_{AlF_2^+}} + \frac{3K_3(F)^3}{\nu_{AlF_3^0}} + \dots + \frac{6K_6(F)^6}{\nu_{AlF_6^{3-}}} \right] \quad (4)$$

其中  $\nu_{AlF_2^+}$ 、 $\nu_{AlF_2^+}$ 、 $\nu_{AlF_3^0}$ 、 $\dots$ 、 $\nu_{AlF_6^{3-}}$  分别为  $AlF_2^+$ 、 $AlF_2^+$ 、 $AlF_3^0$ 、 $\dots$ 、 $AlF_6^{3-}$  的活度系数, 可用 Davies (1962) 建议的方程计算<sup>[6]</sup>:

$$\log \nu_i = -AZ_i^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right)$$

$\nu_i$  为离子的活度系数, I 为离子强度, Z<sub>i</sub> 为离子 I 的电荷数, A 为常数 0.509。土壤溶液的离子强度 I 根据测定的电导率计算, 计算时采用 Griffin 和 Jurinak 建议的经验方程<sup>[7]</sup>:  $I = 0.013EC$ , EC 为电导率, 单位为 mv/cm (10<sup>2</sup>S/cm)。根据方程(4)可计算出溶液中 Al<sup>3+</sup> 的活度, 并可根据化学平衡(表 1)计算出 Al-F 络合物及 Al-OH 等无机铝的浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 零点电位及检测下限

表 1 计算铝离子形态所用的平衡常数(25℃)

反 应	logK <sup>0</sup>
Al <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-5.0
Al <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-10.1
Al <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> + 3H <sup>+</sup>	-16.8
Al <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	-22.7
Al <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> = AlF <sup>2+</sup>	7.0
Al <sup>3+</sup> + 2F <sup>-</sup> = AlF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.7
Al <sup>3+</sup> + 3F <sup>-</sup> = AlF <sub>3</sub> <sup>0</sup>	16.8
Al <sup>3+</sup> + 4F <sup>-</sup> = AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	19.4
HF = H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	-3.17

\* 引自参考文献[4], 其余引自参考文献[5]

图2是在 $10^{-4}$  mol/L NaCl 介质中测定的氟电极的零点电位值与氟离子浓度的关系。从图中可以看出,在 $0.1\text{--}0.7\mu\text{mol/L}$  浓度范围内,零点电位基本保持不变。当氟离子浓度小于 $0.1\mu\text{mol/L}$  时零点电位变小。因此,即使氟离子的浓度低至 $1 \times 10^{-7}$  mol/L 时,仍可用氟电极零点电位法进行测定。实验结果表明,离子强度的改变对零点电位值无明显影响。因此实际测定时,如果有几个离子强度不等的待测液,零点电位只需标定一次。但在测定过程中保持参比溶液与待测溶液离子强度

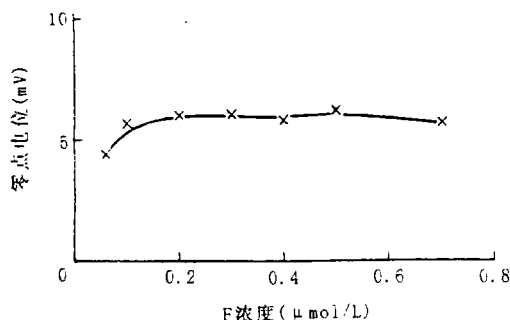


图2 零点电位与 F 浓度的关系

一致是必须的,如果两溶液离子强度不等,盐桥两端的液接电位不能相互抵消,且两个半电池中离子的活度系数不一样,影响测定结果。

## 2.2 零点电位法测定结果的可靠性

当一个体系中化学反应达到平衡时,与化学平衡有关的任一化学组分浓度的改变都将使化学平衡发生移动。游离 F 是体系处于化学平衡时未参与反应的氟离子,因此无法用测定回收率的方法来检验结果的可靠性。本工作通过比较合成的 Al-F 体系中零点电位法测定的总铝与加入的总铝验证该方法的可靠性。由于实验是在较低的 pH 下进行的( $\text{pH} < 4.04$ ),可以忽略铝的聚合作用。表2列出了两种离子强度和4种 Al/F 比下的测定结果。从测定的总铝与加入的总铝的比较可见,测定结果的相对误差为 $-3.2\text{--}4.6\%$ ,在 $\pm 5\%$  范围内,说明用此方法测定的结果是可靠的。

表2 Al-F 体系的组成及不同形态铝离子的浓度

pH	离子强度	加入总 Al / 加入总 F / 游离 F / $\text{Al}^{3+}$ / Al-F / Al-OH / 测定总 Al							相对误差
		$\mu\text{mol/L}$							
3.84	0.0001	10	6.0	0.15	3.92	5.62	0.14	9.68	-3.2%
3.84	0.0001	10	7.0	0.21	3.25	6.52	0.11	9.88	-1.2%
3.86	0.0001	10	8.0	0.31	2.49	7.39	0.09	9.97	-0.3%
3.98	0.001	10	7.0	0.22	3.52	6.50	0.20	10.22	2.2%
4.04	0.001	10	8.0	0.32	2.74	7.37	0.18	10.29	2.9%
4.03	0.001	10	9.0	0.46	2.13	8.19	0.14	10.46	4.6%

## 2.3 零点电位法在土壤研究中的应用

选择采自我国南方的几种酸性表层土壤,按2:1的水土比提取土壤溶液,用氟电极零点电位法测定游离 F 的浓度,并计算溶液中的无机单核铝,结果列于表3。从表中结果看,对强酸性土壤,由于溶液中大量可溶性铝的存在,大部分可溶性氟以 Al-F 络合物的形式存在,游离 F 的浓度很低,即使溶液总氟浓度较高时亦如此。从表中结果可见,对我国南方大多数强酸性土壤,土壤溶液中游离氟离子的浓度都在氟电极零点电位法测定的范围内。因此,用零点电位法可以测定这类土壤中游离氟离子的浓度,并区分无机铝的形态。

当强酸性土壤溶液中游离氟离子的浓度低于氟电极的检测下限时,有人曾用氟电极外推法进行测定<sup>[2]</sup>,但到目前为止还未见验证该方法测定结果可靠性的报道,另外外推法对测定条件的要求也较高。应用氟电极零点电位法似乎可以得到较好的结果。作者曾用氟离子加入法区分强酸性矿质土壤溶液中无机铝的形态<sup>[8]</sup>,但这种方法不适于含有有机质较多的土壤。而氟电极零点电位法可以应用于含有有机质较多的土壤溶液中游离氟离子浓度的测定,并有效地区分无机铝离子的形态。

表3 酸性土壤溶液中的游离F及无机铝的浓度

土壤名称	采样地点	pH	μmol/L				
			总 F	游离 F	Al <sup>3+</sup>	Al-F	Al-OH
赤红壤	福建南靖	4.5	8.5	0.27	2.28	6.33	0.56
红壤	福建邵武	4.28	9.55	0.18	4.24	7.64	0.60
红壤	浙江遂昌	4.36	16.2	0.22	5.65	12.7	0.88
赤红壤	广东鼎湖山	4.44	9.10	0.21	3.31	7.0	0.70
黄壤	福建南平	4.18	24.0	0.11	27.4	22.9	3.50

从表3看,在强酸性土壤溶液中,Al<sup>3+</sup>和Al-F络合物在三种无机铝中占有很大比例,而Al-OH所占比例很小。我们曾经研究酸性至弱酸性土壤溶液中铝离子的形态,其中单核无机铝绝大部分以Al-F络合物的形态存在。而强酸性条件下,铝的溶解度增加,Al<sup>3+</sup>也成为主要的无机形态铝,其浓度甚至超过Al-F络合物。Al<sup>3+</sup>是目前公认的对植物毒性最大的可溶性铝,因此,强酸性土壤中的铝毒是一个不容忽视的问题。

## 参 考 文 献

- [1] Bloom, R. R. et al, Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42:713.
- [2] Hodges, S. C, Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51:57.
- [3] 于天仁、季国亮等编著,土壤和水研究中的电化学方法,科学出版社,1991,69页。
- [4] 常文保、李克安编,简明分析化学手册,北京大学出版社,1981,85页。
- [5] Sposito, G, The Environmental Chemistry of Aluminum. CRC Press, Inc, 1989.
- [6] Davies, C. W, Ion Association. Butterworths, London, 1962.
- [7] Griffin, R. A. and Jurinak, J. J, Soil Sci, 1973, 116:26.
- [8] 徐仁扣、季国亮,氟离子加入法区分强酸性矿质土壤溶液中无机单核铝的形态,化学传感器,1996,16(3):179—184.