

电导法测定土壤中硫酸根的含量

顾鸿语 王遵尧 郑学荣

(盐城工学院化工系 盐城 224003) (江苏固鼎股份有限公司)

摘 要

采用氯化钡标准溶液电导滴定法确定终点,测定土壤中硫酸根含量。土样经水分散后,用氯化钡标准溶液滴定,不受溶液颜色、浊度的影响,不需指示剂;碱性土壤测定时要将水溶液调至 pH=5.0-7.0;测定时间仅需数分钟;测定的准确度与硫酸钡重量法接近。

关键词 土壤;硫酸根含量;电导滴定;氯化钡

在远离工业区或离海很远的地区经常出现作物缺硫现象^[1]。土壤中各种形态的硫都要氧化成硫酸根后才能被作物吸收,土壤溶液中的硫酸盐和吸收在土壤胶体上的硫酸盐是土壤中的有效硫。测定土壤中硫酸根含量对作物的硫素营养和施肥施用有重要意义。

目前关于土壤中硫酸根离子的测定方法,首先要制备水浸提液,再分别采用硫酸钡重量法、EDTA 容量法、阳离子交换法或硫酸钡比浊法测定^[2],硫酸钡重量法准确度较高,但操作冗长,后三种方法的测定准确度较低。

我们将处理后的土样用蒸馏水分散后,采用氯化钡标准溶液电导滴定法确定终点,测定其中硫酸根含量,准确度与硫酸钡重量法接近。本方法不要制取浸提液,不受样品溶液浊度、色度等影响,简便快速。

1 材料和方法

1.1 仪器和药品

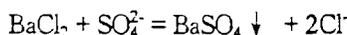
电导率的测定采用 DDS-12A 型电导率仪和 216 型电导电极。氯化钡为分析纯试剂,配成溶液后采用硫酸钡重量法标定其浓度。用半微量滴定管滴加标准溶液。

1.2 供试土样

土样的采取采用蛇形取样法,在 5m×10m 的面积内,于 20cm 深的土层取 20 个点,计 1Kg 左右,烘干后磨碎过 18 目筛(1mm 筛孔)。1 号土样是灰潮土,采自盐都县郭猛乡;2 号土样是潞育土,采自盐都楼王镇;3 号土样是潮盐土,采自盐城市新兴镇。

1.3 实验方法和基本原理

称取适量土样于 100ml 烧杯中,加入蒸馏水 50ml,在磁力搅拌器上搅拌 5min,用半微量滴定管滴加氯化钡标准溶液,同时测定溶液的电导率。在搅拌过程中,土样中的硫酸根溶于水,滴加 BaCl₂ 溶液后生成 BaSO₄ 沉淀:



此时溶液中 Cl^- 增加, SO_4^{2-} 减少, Cl^- 增加的摩尔数近似等于 SO_4^{2-} 减少的摩尔数的 2 倍, 溶液的电导率变化很小。在化学计量点后, 基本无 BaSO_4 沉淀生成, 加入 BaCl_2 溶液后 Ba^{2+} 和 Cl^- 都增加, 溶液的电导率上升较快, 如图 1, 在化学计量点附近存在一个拐点。在化学计量点附近等量加入 BaCl_2 标准溶液, 采用二次微商法^[3] 确定终点。表 1 是用 0.1003mol/L BaCl_2 溶液滴定 10.00g 1 号土样的实验数据和结果, 根据二次微商法确定的终点为 $V_{\text{BaCl}_2} = 1.18\text{ml}$, 硫酸根含量为 1.12g/kg。

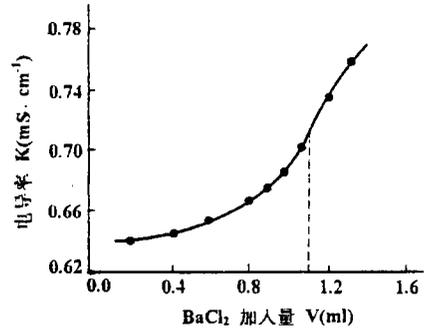


图 1 电导滴定曲线

表 1 电导滴定时的电导率和二次微商处理结果

BaCl ₂ 加入量 (ml)	电导率 k (mS·cm ⁻¹)	Δk (mS·cm ⁻¹)	Δv (ml)	Δk/Δv	Δ(Δk/Δv)	Δ ² k/Δv ²
0.00	0.620					
0.20	0.640					
0.40	0.645	0.005	0.200	0.025	0.015	0.075
0.60	0.653	0.008	0.200	0.04	0.005	0.025
0.80	0.662	0.009	0.200	0.045	0.065	0.325
0.90	0.673	0.011	0.100	0.11	0.02	0.2
1.00	0.686	0.013	0.100	0.13	0.03	0.3
1.10	0.702	0.016	0.100	0.16	0.16	1.6
1.20	0.734	0.032	0.100	0.32	-0.04	-0.4
1.30	0.762	0.028	0.100	0.28	-0.01	-0.1
1.40	0.789	0.027	0.100	0.27		

2 结果与讨论

2.1 搅拌时间对结果的影响

搅拌时间的长短一定程度上决定了从土样中浸出 SO_4^{2-} 的多少, 我们比较了不同搅拌时间的 1 号土样的测定结果。从以硫酸钡重量法的测定结果(1.09g/kg)为参考值计算的测定误差(表 2)看, 以搅拌 4-5min 滴定较适宜。

表 2 不同搅拌时间的测定结果和误差*

搅拌时间(min)	0	1	2	3	4	5	10	30	60
SO_4^{2-} 含量平均值(g/kg)(n=4)	0.85	0.90	0.97	1.03	1.08	1.12	1.11	1.14	1.10
绝对误差(g/kg)	-0.24	-0.19	-0.12	-0.06	-0.01	0.03	0.02	0.05	0.01
相对误差(%)	-22.0	-17.3	-10.9	-5.45	-0.92	2.75	1.83	4.59	0.92

* 以硫酸钡重量法测定结果为参照的误差。

2.2 水溶液 pH 的影响

不同地区的土壤性质不同,其水溶液的 pH 也不同,有的偏酸性,有的偏碱性。本实验中 1 号土样溶液的 pH=5.2。在测定过程中用氢氧化钠或盐酸溶液调节水溶液的 pH 在 3.0-10.0 之间得到的测定结果列于表 3,并列出了以硫酸钡重量法的测定结果(1.09g/kg)为参考值计算的测定误差。从表 3 可见,当 $\text{pH} < 4.0$ 时测定结果偏低,当 $\text{pH} > 8.0$ 后测定结果偏高,这是由于溶液的 pH 增大后,土壤溶液中的碳酸根主要以 CO_3^{2-} 的形式存在,它与 Ba^{2+} 生成 BaCO_3 沉淀,形成正误差。因此,本方法测定的适宜 pH 是 5.0-7.0,如果土样的水溶液偏碱性,需调至中性或弱酸性。

表 3 在不同 pH 值时的测定和误差*

pH	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
SO_4^{2-} 含量平均值(g/kg)(n=4)	0.73	0.95	1.13	1.15	1.10	1.25	1.35	2.45
绝对误差(g/kg)	-0.46	-0.24	0.04	0.06	0.01	0.16	0.26	1.36
相对误差(%)	-42.2	-22.0	3.67	5.50	0.92	14.7	23.9	125

* 以硫酸钡重量法测定结果为参照的误差。

2.3 结果处理的简化

采用二次微商法处理实验结果时,需要计算 $\Delta k/\Delta v$ 和 $\Delta^2 k/\Delta v^2$ 。本方法在化学计量点前后等量加入滴定剂,处理结果时由于 Δv 相同,可用 $\Delta^2 k$ 代替 $\Delta^2 k/\Delta v^2$,简化结果处理,提高处理速度。

2.4 回收率的测定及与其它方法比较

添加不同体积的 0.1008mg/L Na_2SO_4 于样品的水溶液中,使 SO_4^{2-} 含量增加一倍,测得的回收率在 98-102% 之间。

对 3 种土样用本方法平行测定 5 次,硫酸根的含量列于表 4,并与硫酸钡重量法的测定值进行比较,相互之间很接近。本方法在测定过程中操作比硫酸钡重量法简单,从称样到测定结束仅需数分钟,所需试剂少,干扰因素容易消除。

表 4 电导法与硫酸钡重量法测定结果的比较

土样 编号	土样名称	硫酸钡重量法 (g/kg)	电导法		电导法与硫酸钡重量法的误差	
			平均值(g/kg)(n=5)	标准偏差	绝对误差(g/kg)	相对误差(%)
1	灰潮土	1.09	1.12	0.03	0.03	2.7
2	瘠育型土	2.58	2.63	0.02	0.05	1.9
3	潮盐土	0.38	0.43	0.02	0.05	1.31

参 考 文 献

- [1] 腊塞尔 E. W. 著(谭世文译),土壤条件与植物生长,北京:科学出版社,1979,485。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析,上海:上海科学技术出版社,1978,200。
- [3] 南京药学院主编,分析化学,北京:人民卫生出版社,1979,261-264。