

土壤中鉄、鋁的 EDTA 測定法 与快速全量分析

刘 铮 錢 承 櫟

(中国科学院土壤研究所)

一、前 言

习用的土壤中鉄、鋁的測定法是繁瑣費时的,随着分析化学的进步,这一問題一定能夠满意的解决。乙二胺四乙酸及其鈉盐(以下簡称 EDTA)近年来广泛的应用于各种金属的測定,尤其是硷土金属的滴定。对于鉄、鋁滴定也出現了許多研究工作。V. Patrovsky' 与 M. Huka^[1] 用 EDTA 滴定法来进行硅酸盐的分析,快速而簡便,开辟了一条可行的道路。在土壤分析中,除了鈣、鎂以外,其他金属还很少引用 EDTA 滴定法来进行分析的。本文目的在于試驗用 EDTA 滴定法測定土壤中的鉄、鋁,并介紹滴定装置以及 EDTA 滴定的全量分析系統。試驗結果說明本法可以用于土壤分析,并且能够进而代替习用的分析法,用 EDTA 滴定土壤中的鉄、鋁、錳、鈣、鎂。

A. Ringbom^[2]首先用 EDTA 滴定三价鉄,所用指示剂为水楊酸,酸度 pH 2,以蚁酸溶液緩冲。鉄滴定完毕后加入过量的醋酸脲 (Nitrilotriacetate) 与醋酸钠緩冲溶液,在 pH 5 用硫酸銅标准溶液逆滴定鋁。其后 I. Sajó^[3] 在鋁浓度很低时,用 EDTA 溶液滴定鉄,酸度为 pH 2,用 20% 磺基水楊酸作为指示剂。比較詳尽的是 K. Ter Haar 与 J. Bazen^[4] 的三价鉄滴定法,所不同的是在 pH 2 时以硫氰化物作为指示剂用 EDTA 滴定,在所用的酸度下,鋁不參與反应。滴定完毕后,加过量 EDTA 与 Alizarin 指示剂,用硝酸鈷标准液逆滴定。P. Wehber 与 W. Johannsen^[5] 认为在 pH 3.0—3.5 間,温度 20°C 时,用硫氰化物为指示剂滴定鉄的結果較为滿意。D. Lydersen 与 O. Gjems^[6] 确定了指示剂浓度对滴定終点顏色轉变的影响。H. Flaschka 与 H. Abdine^[7] 也进行过类似的試驗。G. Schwarzenbach^[8] 推荐用氧化还原指示剂 Variamineblau B-Base, 在 pH 2—3, 温度 40—50°C 滴定鉄,而后用 pM 指示剂埃洛黑 T (Eriochrom black T) 在 pH 7—8 时滴定鋁。上述文献多侧重操作方法的叙述,对于工作条件的試驗和分析結果的比較,做得是不够的, P. Wehber^[9] 的工作补足了这一缺点,对于用磺基水楊酸和 Variamineblau B-Base 的鉄滴定法和在同一溶液中滴定鋁的方法做了詳尽的比較,确定了在 pH 1.8—2.0, 温度 20°C 的鉄滴定的工作条件,并且介绍了每 100 毫升溶液含鉄 5—60 毫克、含鋁 5—30 毫克的浓度范围。V. Patrovsky' 与 M. Huka^[1] 用 EDTA 溶液在同一被測溶液中先后滴定鉄、鋁,只是操作方法的叙述和与习用分析法的比較,未对工作条件作詳尽的探討, EDTA 滴定与习用方法測得的結果是相符合的。这些文献,都証实了 EDTA 在同一溶液中滴定鉄鋁的可能性。

二、試驗部分

(一) 鉄的滴定

試剂：

(1) 0.1N EDTA 溶液,用 Komplexon III 配成 37.22 克/升水溶液,如嫌过浓可改用 0.01N 或 0.05N。称取試样以前,在 50°C 烘干,可以不必标定(100°C 时結晶水有損失);如欲标定,可以用碳酸鈣或鎂或金属鎂。根据經驗,用純銅标定 EDTA 溶液較为方便。将銅溶于酸后,加氨水到有沉淀发生为止,加一滴酸使沉淀溶解,加 0.3—0.4 克 Murexide 指示剂,用 EDTA 溶液滴定,銅浓度应为 1—2 毫克当量/升。滴定終点溶液顏色由黄变紫,非常灵敏,无中間色,每毫升 0.1N EDTA 溶液相当于 6.357 毫克銅。

(2) 2% 磺基水楊酸(Sulfosalicylic acid), A. R., 水溶液。

(3) 盐酸(1:1), A. R.

(4) 氨水(1:1), A. R.

(5) 鉄溶液,用純鉄溶于酸中,浓度 1 毫克鉄/毫升。

操作方法：吸取鉄溶液,使体积为 50 毫升左右,加 2 毫升 2% 磺基水楊酸指示剂。酸度应为 pH 2—3,否則加氨水或盐酸調准酸度。加热到 40—50°C,用 EDTA 溶液滴定。終点时溶液顏色由酒紅色变为黄色,非常灵敏。

每毫升 0.1N EDTA 溶液相当于 5.585 毫克鉄。

磺基水楊酸是金属指示剂的一种。金属指示剂是能与金属成为有色的內絡合物(螯形物)的有机物。在滴定以前指示剂与金属相絡合;滴定終点时,所有的游离金属已完全消失,溶液由原有的金属—指示剂絡合物顏色,变成指示剂的顏色。逆滴定的終点时,游离金属开始出现,溶液呈现金属—指示剂的絡合物的顏色。

用磺基水楊酸滴定鉄时温度不能低于 40°C,否則变色点推迟,所消耗的 EDTA 溶液增多^[10]。指示剂过多无影响;指示剂过少时,变色点提早。

由于指示剂的顏色轉变受溶液酸度的影响,而且在滴定时有氢离子释出,滴定应在緩冲溶液中进行,小心的校准酸度。

以磺基水楊酸作指示剂滴定鉄受其他金属离子的干扰很小,Fe, Mn, Co, Al 都无干扰。少量 Cr 存在时于干扰亦无显著影响,Cu、Ni 存在时使結果增高^[9]。有人認为鋁与水楊酸也能生成絡合物,經 P. Wehber 試驗,認为干扰很輕,一般情况下可以不必考

表 1 鉄的 EDTA 滴定和鋁的影响

溶液号	Al (毫克)	Fe (毫克)	
	含量	含量	測得量
1	—	20.0	19.9
2	—	14.2	14.2
3	—	4.0	4.0
4	4.92	5.11	5.13
5	4.92	10.22	10.43
6	9.84	5.11	5.33

考虑。醋酸盐、酒石酸盐、氧化物都无干扰，在有氟化物与磷酸根存在时，滴定是不能进行的^[10]。

磺基水杨酸与铁的络合物的结构和稳定常数请参阅有关文献^[11]，用铁溶液按上述步骤滴定所得结果见表 1。

(二) 铝的滴定

试剂：

(1) 六次甲基四胺(Urotropine, 即 Hexamethylenetetramine) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 固体, A. R.

六次甲基四胺的制备：在购买不到时，可以在实验室自制，将二份浓氨水与一份甲醛溶液(40%)在水浴上蒸发至干，或将甲醛气体通入氨水都可得到六次甲基四胺，获得量与由反应式计算所得相同。

(2) 0.1% 儿茶酚紫水溶液 (Brenzcatechinviolett, 即 Pyrocatechin violet), 构造式如下：

(3) 0.1 N EDTA 溶液。

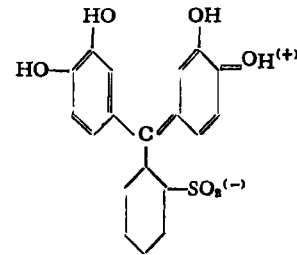
(4) 0.1 N CuSO_4 溶液, 24.96 克

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ 。

(5) 醋酸钠, A. R. 固体。

(6) 盐酸(1:1), A. R.

(7) 氨水(1:1), A. R.



(8) 铝标准溶液 用 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ 配成，用量 17.588g/l，合 1 毫克铝/毫升。

操作方法^[11]：铝的测定用逆滴定方式进行，先加入过量的 0.1 N EDTA 溶液，再加入固体醋酸钠，用量约 1 克，放置 5—10 分钟，稍加搅拌使固体完全溶解，加氨水校准酸度到 pH 4.5。加入几滴 0.1% 儿茶酚紫溶液后，溶液应呈黄色，否则表示所加的 EDTA 溶液不够量，应再加若干毫升。最后加 1—2 克固体六次甲基四胺与氨水，到溶液变成土黄色为止。用 0.1 N CuSO_4 溶液逆滴定。滴定终点时，溶液颜色由土黄色变成蓝色。由于有中间色存在(绿色)，并且反应较慢，接近终点时，应缓缓滴加。每次加入硫酸铜溶液后都应充分搅拌，以防过量。

由所加的 0.1 N EDTA 溶液的量与 0.1 N CuSO_4 溶液用量的差数(毫升数)计算出铝的含量。每相差 1 毫升相当于 2.69 毫克铝。

儿茶酚紫是 H_4F 型的金属指示剂，能与许多金属生成蓝色的络合物。具有两个正位的氢氧根，是很活跃的螯形剂。它的颜色的转变随 pH 值而异。在强酸性溶液中为紫色，是以 H_4F 型存在的两性离子。在 pH 0.17 时，变成黄色，有一个连在中心碳原子的邻位氢氧根分出一个质子($\text{H}_4\text{F} \rightarrow \text{H}_3\text{F}^-$)。在 pH 2—6 间，儿茶酚紫仍为黄色。pH 7.41 时，又有一个邻位氢氧根分出一个质子，颜色又变成紫色($\text{H}_3\text{F}^- \rightarrow \text{H}_2\text{F}^{2-}$)。pH 10 以上所有的氢氧根皆已中和($\text{H}_2\text{F}^{2-} \rightarrow \text{HF}^{-3} \rightarrow \text{F}^{-4}$)，呈蓝色。

儿茶酚紫与铁仅有酚反应(Phenolreaktion)，而无可见的颜色转变，所以能够在有铁存在时滴定铝。应当注意的是：它能与许多金属离子络合，例如在酸性范围里(pH 2—6 间)能与 Bi^{3+} 、 Th^{4+} 络合成蓝色络合物，由黄变蓝。pH 7 以上则与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、

Cd^{2+} 等两价离子結合,由紫变蓝。所以滴定时应小心的校准 pH;必要时将鉄、鋁由溶液中沉淀出来,溶解后再进行滴定以避免干扰^[8,16]。

用鋁溶液按上述操作方法滴定結果見表 2。

表 2 鋁的 EDTA 滴定和鉄的影响

溶液号	Fe (毫克)		鋁 (毫克)	
	含 量	加入量	含 量	測 得 量
1	—	—	25.0	24.97
2	—	—	10.0	9.99
3	—	—	5.0	4.99
4	5.11	—	4.92	5.00
5	10.22	—	4.92	5.03
6	5.11	—	9.84	10.06

(三) 土壤中鉄鋁的滴定

由于鉄、鋁滴定时受其他金属离子的干扰,所以先行分离,沉淀出鉄、鋁,用酸溶解后再用 EDTA 滴定。习用的氨水沉淀操作不便,并且可能发生共沉淀和碳酸鈣沉淀。所以用六次甲基四胺沉淀鉄、鋁、鉄、鋁的氢氧化物不经过烧灼称重和重行熔融等步骤,直接用酸溶解,在同一溶液中先后滴定鉄、鋁,能节省很多时间。

六次甲基四胺是弱硷,能与许多金属生成沉淀。适当的控制条件,能使鉄鋁定量的沉淀,与錳、鉻、鋅、鎳、鈷分离;虽与空气接触,并不生成碳酸鈣沉淀^[17]。

操作方法: 将一克土壤用无水碳酸鈉熔融,脱硅后,将溶液体积调整到 100 毫升左右。加 1 毫升硝酸氧化,加入氨水到刚有永久性氢氧化物沉淀为止;加一滴浓盐酸使沉淀溶解,加入 10 毫升 30% 六次甲基四胺溶液,加热近沸騰(90°C 左右),于是生成鉄、鋁、鈷的氢氧化物沉淀,过滤,用 0.5% 六次甲基四胺溶液洗沉淀。用极少量的热浓盐酸或硫酸溶解沉淀,用蒸餾水洗淨滤紙和漏斗,溶液合并后,定容成 100 毫升。

如欲測定鈷,可吸取一部分溶液,用 H_2O_2 比色法測定。

吸取 50 毫升溶液进行鉄鋁滴定,操作方法如前述。滴定鉄后,在同一溶液中滴定鋁。

用土壤試样按上述操作方法滴定鉄、鋁的結果見表 3,同时加入已知量鉄、鋁进行回收試驗。

表 3 土壤中鉄、鋁的 EDTA 滴定

土壤 試样	Fe (毫克)			Al (毫克)		
	含 量	加入量	測得量	含 量	加入量	測得量
1	7.88	10.22	18.01	17.48	20.20	37.69
2	9.34	11.24	20.64	10.48	10.10	20.68
3	7.53	10.22	17.70	15.32	20.20	35.43
4	16.51	20.44	36.90	7.53	10.10	17.99
5	17.61	20.44	38.01	8.13	10.10	18.50
6	2.25	5.11	7.52	4.30	5.05	9.62
7	13.60	10.22	23.80	17.36	20.20	37.87

三、滴 定 装 置

用 EDTA 滴定金属,有的灵敏,有的不灵敏,滴定终点难于辨别,需要一定时间的练习,为了避免主观的误差,有必要使用滴定装置,用仪表代替颜色转变来决定终点。

滴定装置可以利用一定类型的光电比色计或者自制。

试用了 B. Lange 牌双光电池万用比色计,将一个光电池卸下,只使用一个光电池。长方形 100 毫升比色杯适于滴定用途,原有电流计不够灵敏,另接灵敏检流计或电流放大器。

烧杯比色计(以烧杯代替比色杯的筒式光电比色计)也适于滴定。

滴定装置可以用薄木片自制(如图),盒状,内部涂黑,上边加盖,可以随时取下。盖上有圆孔,滴定管尖端由圆孔伸入。木盒无底,放在磁力搅拌器上。木盒前后有窗,前窗方或圆形,内嵌滤光片;后窗圆形,内嵌光电池,被滴定液放在高形烧杯中,把烧杯放入上述木盒,用强的点光源,例如卸去狭缝的极谱仪投射灯由前窗照入。光线透过滤光片,被滴定溶液,而后照在光电池上。光电流用灵敏检流计检出(灵敏度每毫米相当于 $n \times 10^{-9}$ 安培)。无投射灯时可以改用低电压大功率的聚光灯泡(投射灯泡),电源电压应稳定。

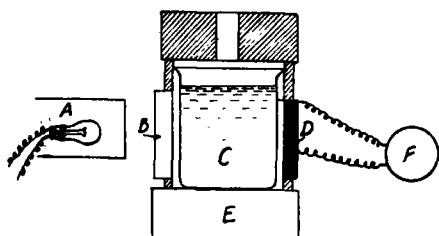


图1 滴定装置图

A 光源, B 滤光片, C 比色杯(烧杯) D 光电池,
E 搅拌器, F 电流计或放大器

光电流用灵敏检流计检出(灵敏度每毫米相当于 $n \times 10^{-9}$ 安培)。无投射灯时可以改用低电压大功率的聚光灯泡(投射灯泡),电源电压应稳定。

电流放大器也可以代替检流计。由于光电池不适用于外阻大的场合,所以应采用交流放大器。B. Lange 厂的 Verstärker Type F 适用这项用途。

铁的滴定很灵敏,不需要滴定装置。铝滴定时使用放大装置时有助于终点的辨别,滴定曲线的转向点即滴定终点。

使用滴定装置或光电比色计时应注意滤光片的选择。选择滤光片以溶液或指示剂的吸收曲线的最大吸收峰为根据。最大吸收峰的波长,应是滤光片最大透过点的波长。

儿茶酚紫的吸收光谱视其离解阶段而异^[8]:

强酸性反应时(H_4F)	最大吸收峰在 570 毫微米
酸性反应时(H_3F^-)	最大吸收峰在 470 毫微米
硷性反应时(H_2F)	最大吸收峰在 620 毫微米

铝的 EDTA 滴定是采用逆滴定方式进行的,在终点以前溶液呈现儿茶酚紫指示剂的颜色(黄色),终点时呈现铜与儿茶酚紫的络合物的颜色,铜离子在 pH 5 以上与儿茶酚紫相结合时呈蓝色,所以应按黄色的互补色来选择滤光片。

上述滴定装置适用于钙镁的滴定,其最大吸收峰如下:

Ca-Murexide	505 毫微米
Murexide	540 毫微米
Mg-Erio Black T	550 毫微米
Erio Black T	620 毫微米

由于吸收峰相距甚近,有必要使用干涉滤光片,尤其是钙的滴定。

四、用 EDTA 滴定法的土壤全量分析

按照上述步骤,土壤全量分析可以采用 EDTA 滴定,鉄、鋁、鈣、鎂的測定是完全用容量法进行。鉄鋁虽然仍旧沉淀分离,但不必經過烧灼称重熔融等手續,能节省很多時間。分离出鉄鋁以后的滤液用来繼續測定鈣、鎂,鈣、鎂的滴定按习用的方法进行^[12,13]。

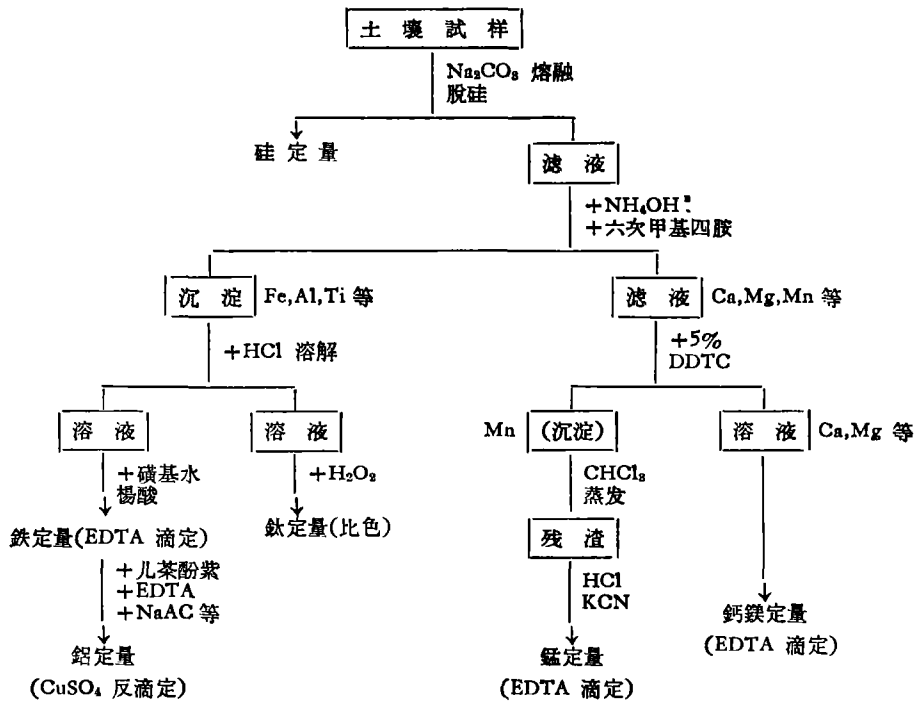
錳定量可以用比色法或 EDTA 滴定。由于錳对鈣、鎂滴定有干扰,錳含量在 0.5 毫克以上时,使鈣的滴定終点不清,所以在測定鈣、鎂以前,分离出錳用 EDTA 滴定錳,对鈣、鎂定量是有益处的。

在溶液中加入 5% 二乙基代氨基甲硫羧酸鈉(即 Sodium diethyldithio carbamate, 簡称 DDTC),溶液,使之与錳結合,用氯仿萃取分离,錳进入氯仿层。蒸发除去氯仿后,加盐酸溶解殘渣,用 EDTA 溶液滴定^[11,10]。錳含量低时,仍旧以比色为适宜。

滤出錳的滤液,用来測定鈣、鎂,全部过程如表 4 所示。

至于鉀、鈉的測定,仍需另备試样,按习用方法处理,沉淀分离,而后用 EDTA 溶液滴定鉍或鉍(鉍),并不省事,这里不再贅述^[14,15]。

表 4 EDTA 全量分析系統



参 考 文 献

- [1] V. Patrovský, M. Huka: Komplexometrická Titrace (Chelatometrie XXI), Odměrně stanovení železa, hliníku u titannu v krémicituanech. Chem. Listy 50, 1108, 1955. Zit. Z. Anal. Chem. 156, 60, 1957.

1) 土壤中錳的 EDTA 滴定另文发表。

- [2] A. Ringbom: 8. Nord. Kemikermøde, Forh. 1953, 96. Zit. *Z. Anal. Chem.* 158, 321, 1957.
- [3] J. Sajó: Magyar Kömiai Folyóirat 60, 268, 1954. Zit. *Z. Anal. Chem.* 158, 321, 1957.
- [4] K. Ter Haar, J. Bazen The Titration of Aluminium with Komplexon III at pH 2.0 to 2.8. *Anal. Chem. Acta*, 10, 23, 1954.
- [5] P. Wehber, W. Johannsen: Chelatometrie XIV, Der Eisen (III)-rhodanid-Indikator. *Z. Anal. Chem.* 158, 7, 1957.
- [6] D. Lydersen, O. Gjems: Titration von Eisen (III)-Salz mit Versenat. *Z. Anal. Chem.* 138, 249, 1953.
- [7] H. Flaschka, H. Abdine: Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider. Ebenda, 157, 77, 1956.
- [8] G. Schwarzenbach: Die komplexometrische Titration. 3. Aufl. Stuttgart. 1957.
- [9] P. Wehber: Chelatometrie XVI. Die komplexometrische Nebeneinanderbestimmung von Eisen (III)- und Aluminiumionen. *Z. Anal. Chem.* 158, 321, 1957.
- [10] S. Kranz: Analytische Chemie. Band I. z. Aufl. Leipzig. 1956.
- [11] A. Ågren: Complex formation between iron (III)-ion and sulfosalicylic acid. *Acta Chem. Scand.* 8, 266, 1954.
- [12] G. Schwarzenbach, W. Biedermann: Komplexe X. Erdalkalikomplexe von o,o'-dioxyazofarbstoffen. *Helv. Chim. Acta*, 31, 078, 1948.
- [13] R. B. Corey, M. H. Jackson: Silicate analysis by a rapid semimikrochemical system. *Anal. Chem.* 25, 625, 1953.
- [14] H. Flaschka: Mikrotitration mit AeDTA IV. Bestimmung von Natrium. *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, 39, 315, 1952.
- [15] R. Rielleri: Komplexometrische Kaliumbestimmung. *Z. Anal. Chem.* 157, 1957.
- [16] V. Suket al: Komplexometrische Titrations (Chelatometrie) X: Brenzcatechinviolett, ein neuer spezifische Indikator; Die Bestimmung von Kupfer. *Collection Czech. Chem. Commun.* 20, 158, 1955.
- [17] L. Lehrmann et al: Organic reagents in quantitative analysis. I. The separation of iron, Chromium, and aluminium. *J. Amer. Chem. Soc.* 55, 3509, 1933.

ZUR KOMPLEXOMETRISCHEN TITRATION VON ALUMINIUM UND EISEN IM BODEN

LIU CHENG UND CHEN CHENG-LYEN

(Zusammenfassung)

Es Wird eine Komplexometrische Eisen-und Aluminiumbestimmung im Boden beschrieben. Die Bestimmung des Eisens erfolgt mit Sulfosalicylsäure als Indikator. Aluminium wird durch Zugabe eines Überschusses an AeDTA-Lösung und Rücktitration mit CuSO_4 -Lösung unter Verwendung von Brenzcatechinviolett als Indikator bestimmt. Eisen und Aluminium müssen zuerst mit Urotropin ausfällt werden.