

用自动热滴定法测定土壤中的硫酸盐

季国亮

(中国科学院南京土壤研究所)

在测定土壤中的硫酸盐的各种方法中,重量法较为费时,使用指示剂的滴定法因难于找到合适的指示剂,不易看出滴定终点。有人用铅离子选择性电极做指示电极,用过氯酸铅进行电位滴定,可以得到较为满意的结果^[2],但因为硫酸铅的溶解度较大,必须加入大量的有机溶剂,这时如果溶液中的钙或氯离子过多,可以引起测定误差或使曲线的转折点不明显。近年来随着热敏电阻的发展,有人^[1,3]用热滴定法测定溶液中的硫酸盐。本文是将热滴定法应用于土壤中硫酸盐测定的初步结果。

一、方法原理

Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 生成 $BaSO_4$ 沉淀为一放热反应,其热效应与 SO_4^{2-} 的含量成正比,因此,可以根据溶液温度的变化,测定溶液中 SO_4^{2-} 的含量。

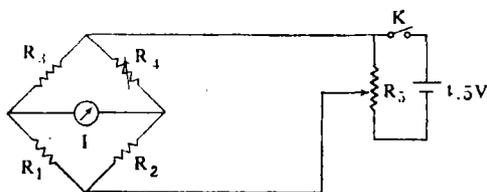


图1 惠斯顿电桥线路图

R_1 ——热敏电阻 ($1K\Omega$), R_2, R_3 ——金属膜电阻 ($1K\Omega$), R_4 ——电位器 ($1.5K\Omega$), R_5 ——电位器 (100Ω),

I——记录仪 K——开关

Fig. 1 Circuit of the Wheatstone bridge

R_1 ——thermistor ($1K\Omega$), R_2, R_3 ——resistors ($1K\Omega$), R_4 ——potentiometer ($1.5K\Omega$), R_5 ——potentiometer (100Ω),

I——recorder, K——switch

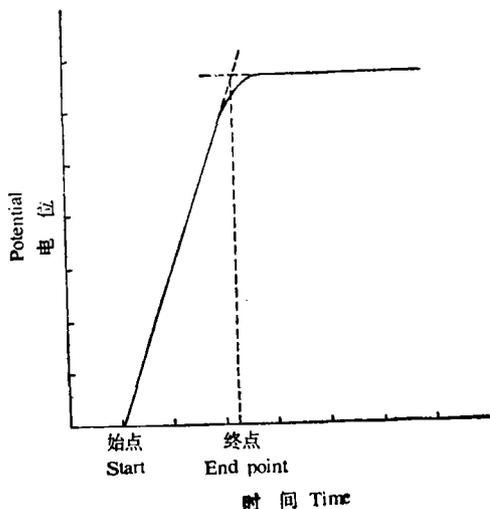


图2 SO_4^{2-} 的热滴定曲线

Fig. 2 Thermometric titration curve of sulfate

为了测量极微小的温度变化,我们用半导体热敏电阻作感温元件,并将其接入惠斯顿电桥的一臂(图1)。当将 $BaCl_2$ 溶液以恒定的速度滴入被测溶液时,溶液的温度不断变化,热敏电阻的阻值随着改变,使电桥输出相应的不平衡电位,用记录仪记录不平衡电位的变化,可以得到一条有转折点的滴定曲线(图2)。转折点前后二条直线延长线的交点,即为滴定终点。根据滴定到终点所需要的时间,计算溶液中 SO_4^{2-} 的含量。

二、实验部分

仪器与试剂

1. 流速稳定的滴定装置(图 3)或自动滴定仪;
2. 磁力搅拌器;
3. 自动记录仪(量程 0—1 毫伏);
4. 惠斯顿电桥(图 1);
5. BaCl_2 溶液 (1.5%, 为了加速 BaSO_4 沉淀, 内加 0.02% 明胶);
6. 乙醇 (95%, C. P.)。

方法

称取一定量的土壤样品, 按土:水=1:5 的比例加入蒸馏水, 振荡 3 分钟, 用巴氏滤管抽滤, 制成土壤提取液。

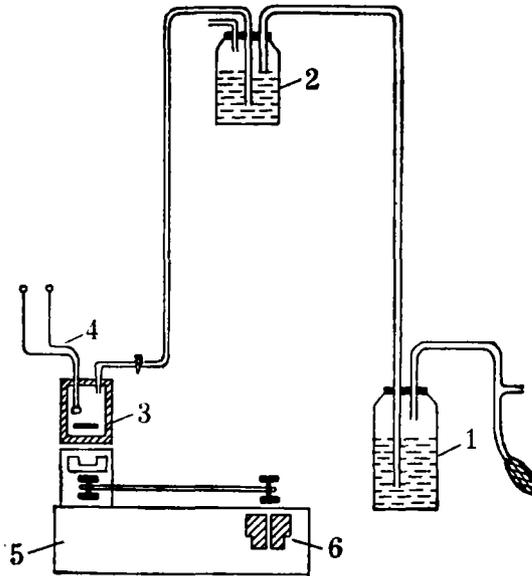


图 3 热滴定的装置

1. BaCl_2 溶液贮槽 2. 液位器 3. 滴定池 4. 热敏电阻
5. 磁力搅拌器 6. 马达

Fig. 3 Apparatus used for thermometric titration
1. Stock tank of BaCl_2 solution, 2. Level vessel,
3. Titration cell, 4. Thermistor, 5. Magnetic stirrer, 6. Motor

分别取 25.0 毫升硫酸标准液(浓度为 0.01 N 左右)或土壤提取液于 50 毫升的容量瓶中, 加入 1 N HCl 2.5 毫升, 乙醇 15 毫升左右, 摇匀(横向, 容量瓶不要颠倒), 在冷水浴中放置 10 分钟左右, 然后用乙醇定容至 50 毫升, 并冷却至室温。

自上述容量瓶中取一定体积(20 毫升)的硫酸标准液于一塑料杯中, 将塑料杯放入保

温杯, 搅拌片刻后开始滴定, 并记录滴定曲线, 从滴定曲线上找出滴定到终点所需要的时间 (t_1)。

另取同样体积的样品溶液, 用同样手续进行滴定, 设滴定到终点所需要的时间为 t_2 , 则样品中 SO_4^{2-} 的含量为:

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{C_{(N)} \times t_2}{t_1 \times 2} \text{ 毫克当量/100 克土}$$

其中 $C_{(N)}$ 为硫酸标准液的毫克当量浓度。

三、结果与讨论

(一) 水溶液中 SO_4^{2-} 的热滴定

如果将土壤提取液直接用热滴定法测定, 不但手续简便, 而且可以节省试剂。为了探讨这条途径的可能性, 我们直接用土壤提取液, 对热滴定法与 EDTA 间接滴定法进行了比较(表 1)。

表 1 水溶液中二种测定方法结果的比较

Table 1 Comparison of results obtained by two methods in soil extracts

土 样 号 No.	SO_4^{2-} (meq/100g土)		相对误差 (%) Relative errors
	热 滴 定 法 Thermometric titration method	EDTA 间接滴定法 Indirect volumetric method by EDTA	
1	13.03	13.45	+3.2
2	40.14	43.45	+8.2
3	13.32	12.43	-7.2
4	12.97	13.80	+6.4

在土壤提取液中加入一定量的硫酸, 用热滴定法测定其中硫酸根的含量, 并计算其回收率(表 2)。结果表明, 直接在水溶液中进行热滴定, SO_4^{2-} 的回收率可在 $100 \pm 10\%$ 左右。

表 2 土壤提取液中 SO_4^{2-} 的回收率

Table 2 Recovery of added sulfate in soil extracts

土 样 号 No.	SO_4^{2-} 加入量 (meq) SO_4^{2-} added	回收量 (meq) SO_4^{2-} found	回 收 率 (%) Recovery
1	0.0460	0.0507	110.3
	0.0919	0.0989	107.6
2	0.0460	0.0486	105.6
	0.0919	0.0868	94.4
3	0.0460	0.0497	108.1
	0.0919	0.0961	104.6

可见, 用热滴定法直接测定土壤提取液中的 SO_4^{2-} , 其精密度较差。这是因为, 硫酸钡在水中有一定的溶解度, 而一般土壤中 SO_4^{2-} 的含量都较低, 容易引起较大的相对误差。同

时,因为硫酸根的含量低,滴定时产生的热效应小,因此,滴定曲线的转折点不明显,确定终点时容易引起较大的误差。

(二) 乙醇-水溶液中 SO_4^{2-} 的热滴定

在乙醇-水溶液中, BaSO_4 的溶解度可以大大降低。同时,乙醇的比热比水小,可以使滴定曲线的转折点较为明显。因此在乙醇-水溶液中进行热滴定,应该有助于提高测定的精密度。

1. 乙醇浓度的影响 使用乙醇溶液可以提高热滴定法的精密度,但如果乙醇的浓度过大,则会造成浪费。因此,应该选择恰当的乙醇浓度。结果表明(表3),在一般情况下,乙醇的浓度为50%左右就够了。浓度太低,会降低测定的精密度;浓度超过50%以后,并不能进一步提高精密度,而且当土壤中可溶性盐含量很高时,反而会使精密度降低。

表3 乙醇浓度对测定结果的影响

Table 3 Effect of alcohol on determination of sulfate in soils

编 号 No.	乙醇浓度 (V%) Concentrations of alcohol	SO_4^{2-} (meq/100 g \pm)
1	19	22.5
2	28.5	23.0
3	38	23.1
4	47.5	24.0
5	57	23.9
6	66.5	22.8
7	76	20.5

2. 其他沉淀的影响 一般无机盐类在乙醇中的溶解度比在水中小,所以当土壤中可溶盐含量较高时,土壤提取液中加入乙醇后会形成沉淀。为了了解这种现象对 SO_4^{2-} 热滴定的影响,我们将土壤提取液稀释不同倍数以后,在50%的乙醇溶液中进行滴定,结果见表4。

由此可见,如果土壤提取液与乙醇混和后形成沉淀,会使 SO_4^{2-} 的热滴定结果偏低。显然这是由于部分硫酸盐形成其他沉淀(主要是硫酸钙)的结果。因此,在实际工作中,如果土壤提取液与乙醇按1:1的比例混和后形成沉淀,应另取一份提取液先用水稀释,直至50%乙醇溶液中不形成沉淀为止。

3. SO_4^{2-} 的回收率 将已知量的 H_2SO_4 加入土壤提取液,然后在50%的乙醇溶液用热滴定法测定其中 SO_4^{2-} 的含量,并计算其回收率(表5)。结果表明, SO_4^{2-} 的回收率可达 $100 \pm 4\%$ 左右。

4. 几种测定方法的比较 为了确定热滴定法测定土壤中硫酸盐的可靠性,我们将滴定法(在50%乙醇中)、EDTA间接滴定法和重量法的结果作了比较(表6)。由表可见,热滴定法与重量法的相对误差为 $\pm 4\%$ 左右,其精密度与EDTA间接滴定法相当。

与电位滴定法^[2]比较起来,因为硫酸铅的溶度积比硫酸钡大两个数量级,必须在约

表 4 其他沉淀对 SO_4^{2-} 热滴定结果的影响

Table 4 Effect of other inorganic precipitates in 50% alcohol solutions on determination of sulfate in soils

土样号 No.	稀释倍数 Dilution ratio	SO_4^{2-} (meq/100 g 土)	备 注 Remarks
1	1	40.8	大量沉淀, 吸上部清液测定 Much precipitate, supernatant was used
	2	42.5	少量沉淀, 吸上部清液测定 A little precipitate, supernatant was used
	5	44.0	无 沉 淀 No precipitate
	10	44.5	无 沉 淀 No precipitate
2	1	15.4	无 沉 淀 No precipitate
	2	15.4	无 沉 淀 No precipitate
	5	15.3	无 沉 淀 No precipitate
	10	15.9	无 沉 淀 No precipitate
3	1	11.1	大 量 沉 淀 Much precipitate
	2	13.9	无 沉 淀 No precipitate
	5	14.6	无 沉 淀 No precipitate
	10	14.1	无 沉 淀 No precipitate
4	1	10.5	少 量 沉 淀 A little precipitate
	2	12.2	无 沉 淀 No precipitate
	5	12.8	无 沉 淀 No precipitate
	10	12.8	无 沉 淀 No precipitate

70%的甲醇溶液中进行滴定。本法所用乙醇较少,形成其他沉淀的可能性也较小。

(三) 用检流计记录滴定曲线

在条件许可时,最好用自动记录仪记录滴定曲线。在没有记录仪的情况下,是否可用别的仪器代替记录仪呢? 为此,我们分别用灵敏度为 10^{-10} 安培/毫米和 10^{-8} 安培/毫米

表 5 50% 乙醇溶液中 SO_4^{2-} 的回收率

Table 5 Recovery of added sulfate in 50% alcohol solutions

土样号 No.	SO_4^{2-} 加入量 (meq) SO_4^{2-} -added	回收量 (meq) SO_4^{2-} found	回收率 (%) Recovery	土样号 No.	SO_4^{2-} 加入量 (meq) SO_4^{2-} -added	回收量 (meq) SO_4^{2-} found	回收率 (%) Recovery
1	0.0956	0.0977	102.2	16	0.116	0.115	99.3
2	0.191	0.188	98.0	17	0.231	0.224	97.1
3	0.239	0.241	100.7	18	0.347	0.332	95.7
4	0.231	0.224	97.1	19	0.231	0.236	102.1
5	0.347	0.358	103.1	20	0.347	0.352	101.4
6	0.578	0.564	97.6	21	0.462	0.460	99.6
7	0.231	0.226	97.8	22	0.231	0.228	98.5
8	0.347	0.342	98.5	23	0.347	0.335	96.6
9	0.578	0.575	99.5	24	0.578	0.565	97.7
10	0.231	0.232	100.4	25	0.231	0.223	96.8
11	0.347	0.344	99.0	26	0.347	0.340	97.9
12	0.462	0.463	100.2	27	0.462	0.443	95.9
13	0.231	0.225	97.4	28	0.231	0.227	98.2
14	0.347	0.331	95.4	29	0.347	0.345	99.3
15	0.578	0.560	96.9	30	0.462	0.456	98.6

表 6 三种测定方法结果的比较

Table 6 Comparison of the obtained measured by three methods

土样号 No.	SO_4^{2-} (meq/100g土)			相对误差 (%) [*] Relative errors	
	重量法 Gravimetric	间接滴定法 Indirect volumetric	热滴定法 Thermometric titration	间接滴定法 Indirect volumetric	热滴定法 Thermometric titration
1	3.86	4.04	3.79	+4.6	-1.8
2	2.43	2.51	2.49	+3.2	+2.4
3	16.71	17.20	16.79	+2.9	+0.5
4	5.17	5.11	5.04	-1.2	-2.5
5	13.60	13.83	13.07	+1.7	-4.0
6	3.15	3.28	3.24	+4.0	+2.8
7	7.02	7.00	7.04	-0.3	+0.3
8	24.37	24.45	24.10	+0.3	-1.1
9		2.99	2.73		
10		1.37	1.32		

* 与重量法结果的比较。

* As compared with gravimetric method.

的检流计进行了试验。将检流计代替记录仪接上惠斯顿电桥，待检流计的光点稳定后开始滴定，同时开始计时，随着不断滴定，检流计的光点不断移动，记录不同时间的光点位置，即可得到滴定曲线。图 4 为用检流计记录的滴定曲线。

分别用检流计和记录仪记录同一个土壤样品的滴定曲线，并计算其中 SO_4^{2-} 的含量，所得到的结果分别为 46.3 和 46.1 毫克当量/100 克土，可见二者的结果是一致的。因此，在没有记录仪的情况下，可以用高灵敏度的检流计记录滴定曲线。

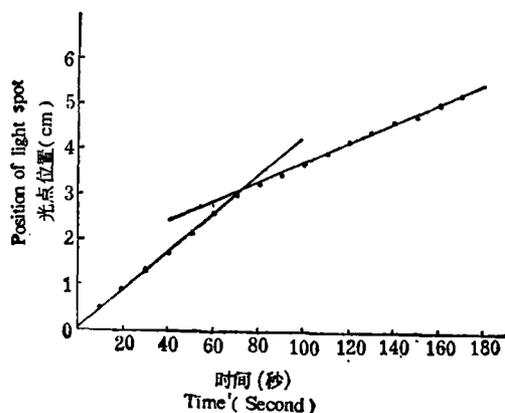


图4 用检流计记录的热滴定曲线

Fig. 4 Thermometric titration curve as recorded by galvanometer

四、小 结

探讨了应用热滴定法测定土壤中的硫酸盐的可能性。结果表明,用热滴定法直接测定土壤提取液中的 SO_4^{2-} , 精密度较差,加入硫酸的回收率为 $100 \pm 10\%$ 左右。在 50% 乙醇溶液中,热滴定法与重量法的相对误差为 $\pm 4\%$ 左右,加入硫酸的回收率可达 $100 \pm 4\%$, 其精密度与 EDTA 间接滴定法相当。无机盐在乙醇溶液中形成沉淀时,可使测定结果偏低。

在没有记录仪的情况下,可以用检流计记录滴定曲线。

本法的测定下限为 $0.001 M$, 在 1:5 的土水比时,相当于每 100 克土含 1 毫克当量硫酸盐。

参 考 文 献

- [1] Dube, G. and Kimmerle, F. M., 1975: Semi-automated thermometric titration of sulfate. *Anal. Chem.*, 47: 285—289.
- [2] Goertzen, J. D. and Oster, J. D., 1972: Potentiometric titration of sulfate in water and soil extracts using a lead electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 691—693.
- [3] Williams, M. B. and Janata, J., 1970: Thermometric titration of sulphate. *Talanta*, 17: 548—551.

DETERMINATION OF SULFATE IN SOIL BY THERMOMETRIC TITRATION METHOD

Ji Guo-liang

(Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

The applicability of thermometric titration method for the determination of sulfate in soil was studied. A thermistor was used to indicate the temperature change of the test solution. A constant flow device was used to deliver the barium chloride solution as titrant. The titration curves were recorded automatically by a strip-chart recorder.

It is found that the reproducibility of recovery of added sulfate was only about $\pm 10\%$ when thermometric titration method was directly applied to the determination in soil extracts. But in 50% alcohol solutions a reproducibility of about $\pm 4\%$ was obtained. The accuracy as compared with gravimetric method was about $\pm 4\%$. The minimum content of sulfate which can be measured with a reasonable accuracy is 1 meq/100 g soil when proportion of soil to water is 1:5.

It is concluded that the method has the advantage of rapidness with an accuracy comparable to indirect titration method by EDTA.