

应用微分电位滴定仪测定 盐渍土中氯离子的初步研究*

张粹雯 方建安 宣家祥 张宗侯

(中国科学院南京土壤研究所)

在盐渍化土壤中,阴离子氯具有高度的迁移性,土壤水盐运动的状况常借氯离子动态变化来指示,此外,氯离子对植物的危害,也比其他阴离子显著。因此,氯离子的测定,不论在理论研究上或在生产实践中都有一定的意义。

盐渍土中含氯量的测定,一般用容量滴定法(莫尔法),但因其终点显示是用目测指示剂的颜色变化来决定,待测标本如果混浊或有色,就会给测定带来一定困难。

应用离子选择性电极测定土壤溶液含氯量的研究,已有较多报道^[1,2],但多限于直接电位法。由于电极电位受到一系列因素的影响,而且参比电极的液接界电位以及电极的 E_0' 项都可发生变化,故用此法测定含氯量的精密度大多在 5% 左右。为了进一步提高精密度,可采用电位滴定方法,只要等当点附近的电位突跃较大,可使精度提高到 1% 之内。

盐渍土中盐溶液的浓度和离子组成的变化是很大的,在同一剖面或同一地块中,盐分浓度的变化可达数十倍之差。这些变化势必影响到土壤溶液离子强度的变化,要对这样复杂多变的盐渍土悬液进行电位滴定(如用 ZD-2 型自动电位滴定仪测定),需要经常校正等当点电位值,才能取得比较满意的结果。所以当待测溶液离子强度变化较大时,预定终点电位法需要经常校正等当点电位,手续较麻烦。

微分电位滴定法无须预先确定和经常校正等当点电位,而且电极 E_0' 的漂移和仪器的零漂等,都不影响测定精度,这就给工作带来很大方便。我所附属工厂试制的数字式自动微分电位滴定仪,就是根据这个要求研制的,经过试用基本符合要求。

一、测 定 原 理

在恒流滴定条件下,利用电子电路计算 S 形电位滴定曲线的二次偏导数,并使对应于滴定体积的电势的二次偏导数,与对应于时间的电势的二次偏导数成比例关系。即:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \left(\frac{dV}{dt} = \text{常数} \right) = k \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

式中, E ——电势; V ——滴定体积; t ——时间。当电压对应时间的二次偏导数为零时(相当于滴定的等当点时),恰好触发一个电子开关,使滴定液停止输送。

图 1 所示,是在微分电位滴定仪上用 0.02 N AgNO_3 滴定氯化钠的二次导数曲线。

* 参加过该项工作的有: 杨坤玺、钱菊芳、李郁、孙培红、张建坤、陶金宝、金茂福、陈章英等人。

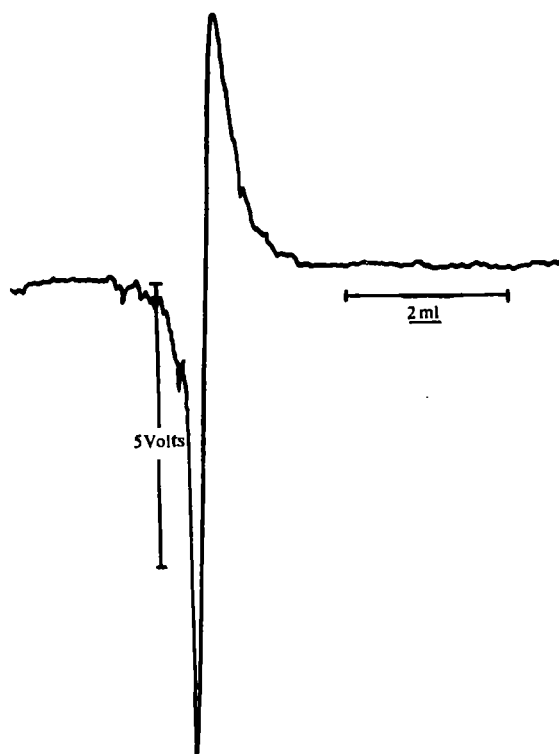


图1 自动微分电位滴定仪上记录的用硝酸银滴定氯化物的二次导数曲线

Fig. 1 Second derivative curve for the titration of chloride with silver nitrate as recorded by the automatic differential potentiometric titrator

二、仪器的主要组成部分

参照 Malmstadt 和 Fett^[4] 文献中介绍的二次微分滴定器的基本原理的基础上, 结合采用目前新的技术措施试制成数字式自动微分电位滴定仪。仪器的方框图, 如图 2 所示。这种仪器能自动滴定、检测终点、添加滴定剂、数字显示耗用滴定剂的体积, 并能配数字打印机自动打印记录(照片 1)。它由放大—微分电路、控制电路、讯号源、计数器、步进电机驱动的滴定管和电源等部分组成。

1. 仪器中放大—微分电路主要有两个作用: (1) 微分电路前有一个极性转换开关, 这是为了保证滴定曲线无论是正突跃还是负突跃, 能使控制电路正确地检测终点。(2) 把电极产生的讯号电压加以放大, 同时由于二级 RC 微分电路的作用, 产生一个与接到输入端的 S 形电位滴定曲线电压的二次微分严密成比例的输出电压, 在两个 RC 微分器参数相等时, 这个输出电压为:

$$U_{ac}(t) = K_{f_1} \cdot K_{f_2} \cdot U_{sr} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

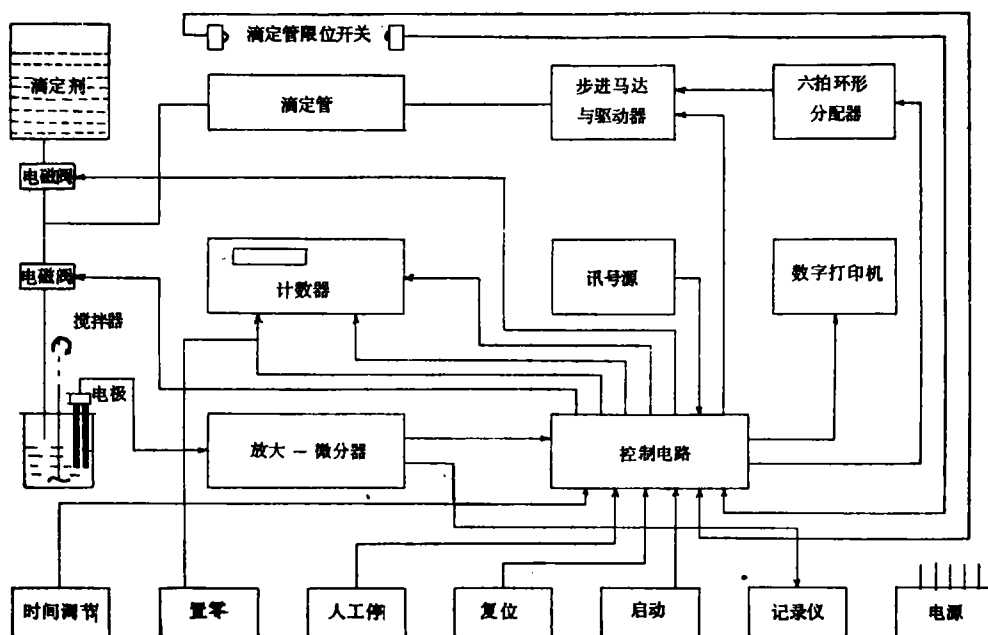
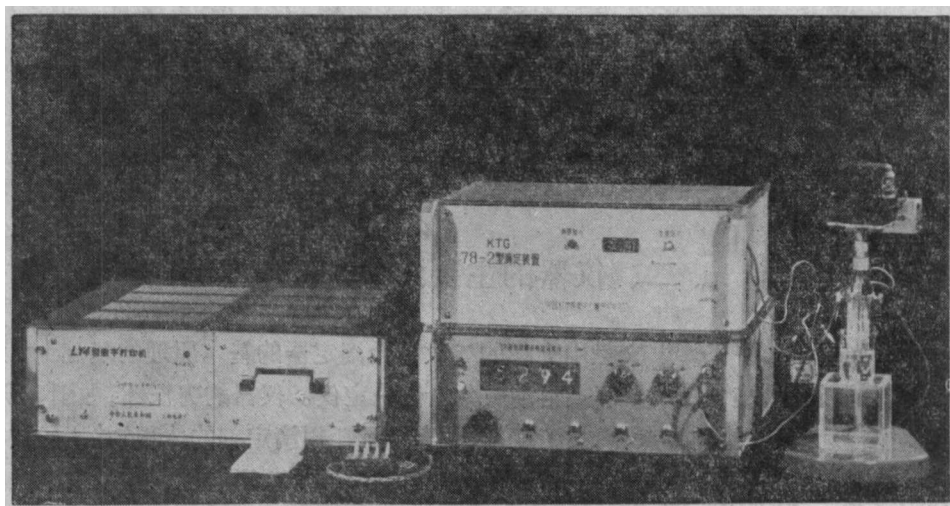


图 2 数字式自动微分电位滴定仪方框图

Fig. 2 Block diagram of the digital automatic differential potentiometric titrator



照片 1 数字式自动微分电位滴定器

Fig. 1 The digital automatic differential potentiometric titrator

式中 K_1 , K_2 分别为两级放大器放大倍数, $\tau = RC$, U_{ir} 为电极讯号电压。

2. 控制电路: 控制电路主要有复位电路、启动与停止电路和电磁阀开关电路三个部分组成。控制电路的功能如下:

按动“复位钮”时能自动完成: (1) 开启吸液电磁阀; (2) 接通步进电机电源, 并接受大约为 400 c/s 的讯号反转, 滴定管自动吸液; (3) 计数器置零; (4) 当滴定管满管时, 发

出讯号,自动切断步进电机电源和 400 c/s 讯号源,使步进电机停转,并关闭吸液阀,自动停止吸液。

按“启动钮”时能自动完成:(1)开启滴定电磁阀;(2)接通步进电机电源,并接受 50 c/s 或 25c/s 的讯号而正转,开始滴定:(3)计数器计数,当滴定到终点时,自动关闭滴定阀,切断步进电机电源和滴定讯号源,步进电机停止转动,停止滴定,并自动打印数字结果。

3. 讯号源: 讯号源频率有三种: 25c/s, 50c/s 和 400c/s, 其中 25c/s 和 50c/s 二种频率讯号为滴定讯号,分别相当于每分钟 1.5 毫升和 3.0 毫升的滴定速度。由于步进电机与计数器是接受同一个讯号源的脉冲,所以讯号的频稳度不影响滴定精度。

4. 计数器: 计数器是由四位二—十进位的计数板组成,根据设计,计数器上的读数,正好表示滴定剂的耗用量。

5. 自动滴定管: 仪器中的自动滴定管,是由步进电机带动丝杆,推动注射器往复运动,并把注射器的体积量转换成数字量。仪器采用六拍(A—AB—B—BC—C—CA)脉冲环形分配器对步进电机进行供电。这种工作状态,步进电机的步距角为 1.5° , 因此,马达转一周需要 240 个脉冲,丝杆转一周位移 2 毫米,则注射器的位移、体积与计数器显示值之间的关系见表 1。

表 1 注射器的位移、体积与计数器显示值之间的关系

Table 1 Relationship among the translocation, volume of the syringe and the values of scaler

位 移 (mm) Translocation	体 积 (ml) Volume	计数器显示值 Values of scaler
2	0.240	240
4	0.480	480
⋮	⋮	⋮
20	2.400	2400
40	4.800	4800
⋮	⋮	⋮

从表 1 可见,计数器的千位数代表毫升数,百位数代表零点几毫升……。根据表 1 中数据按下式求出注射器半径:

$$R = \sqrt{\frac{V}{\pi L}}$$

V 为体积 L 为一定体积相应的位移。滴定体积与计数器显示值之间关系为: $D = V/n = 0.24/240 = 0.001$ 毫升/字,即最小读数为 0.001 毫升。

本实验中与仪器配合使用的电极和试剂有:

指示电极: $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ 压片式混晶固态氯离子选择电极。

参比电极: 双液接界参比电极,外盐桥为 1 M KNO_3 。

一个滴定台,一个带动玻璃螺旋桨的电动搅拌器,滴定液输送头和 0.02 N AgNO_3 试剂。

三、实验与方法

选择了氯化物盐土、氯化物-硫酸盐盐土、黑钙土、碱化土壤等离子强度差异较大的土壤 30 个,按水:土 = 5:1 的比例浸提,称 20 克土壤,加 100 毫升蒸馏水,振荡 3 分钟后静置半小时,除含电解质浓度高的氯化物盐土为清液外,其它为微悬浊溶液和浅棕色溶液,这些土壤的含氯量范围在 0.2—30 毫克当量/100 克土,各样品分别用微分自动电位滴定、预定终点电位滴定和莫尔法三种方法测定氯化物含量。

1. 莫尔法:以 K_2CrO_4 作指示剂,用 0.02 N $AgNO_3$ 滴定至不变的砖红色。

2. 预定终点电位滴定法:(用上海二分厂生产的 ZD-2 型电位滴定仪)根据经典求值法^[1],预先测定等当点电位,在仪器上预先固定终点电位的 mV 值,用 0.02 N $AgNO_3$ 滴定,到预定等当点时,仪器自动终止滴液,记录滴定管上耗用 $AgNO_3$ 体积读数。

3. 微分自动电位滴定法:应用我所附属工厂自己试制的数字式自动微分电位滴定仪。吸取一定体积的待测液 1—5 毫升(视含氯量而定),放入 25 毫升烧杯中,稀释至总体积约 20 毫升,置于滴定台上,插入指示电极和参比电极,开动电动搅拌开关,让溶液搅拌 3—5 秒钟后,掀一下“启动钮”,滴定液开始滴定,到达等当点时,滴定管自动终止滴液,在数码管上显示出滴定剂的耗用量的毫升数。或由打印机自动打印记录。

四、结果和讨论

1. 微分电位滴定的准确度与重现性:从 Cl^- 的给定值与测定值之间的关系和从测定结果的重现性可见。图 3 所示,是配制的标准 NaCl 溶液中含 Cl^- 量 x 与用微分电位滴定测得的含 Cl^- 量 y 之间的关系,其回归方程为: $y = 1.047x - 0.021$, 相关系数 $r = 0.995$ 。这表明微分电位滴定法的准确度是好的。

表 2 同一样品多次重复测定值
Table 2 Reproducibility of determination

重复测定值 (meq/100g土) Determined value (meq/100g-soil)	平均值 $\bar{x}$ Mean value	标准差 S Standard deviation	标准误 $S\bar{x}$ Standard error	变异系数 CV% Coefficient of variation	全距 R Range
2.65 2.62 2.66 2.65 2.70 2.65	2.655	0.03	0.01	1.13	0.08
3.56 3.55 3.57 3.55	3.557	0.01	0.01	0.28	0.02

由表 2 可见同一样品多次测定的重现性也是好的。

2. 影响测定准确度的一些因素: (1) 电位滴定中, 滴定曲线的斜率和总电压的变化决定于待测离子的组成和浓度以及进行的实验条件。如滴定液的浓度和输送率、搅拌的速度、输送液头的位置, 电极的浸没深度等。随着待测溶液的离子强度增加, 斜率和总电压变化减小。因此, 如果待测溶液的离子强度高的话, 用微分电位滴定法比预定终点电位法等

表 3 微分电位滴定法、莫尔法、预定终点电位滴定法测得的结果比较

Table 3 Comparison of results obtained by automatic differential potentiometric titration, Mohr method and anticipated end point potentiometric titration

采 样 地 点 Locality	土壤中氯离子含量(毫克当量/100 克土) Content of chloride in soil (meq/100g·soil)			Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻
	微分电位滴定法 Differential potentiometric titration	莫 尔 法 Mohr method	预定终点电位滴定法 Anticipated end point potentiometric titration	
江苏滨海 (苕子试验地) Jiangsu	1.35	1.11	1.38	1:1
	2.62	2.22	2.22	2:1
	9.56	9.71	9.12	5:1
	10.98	11.10	11.10	5:1
新疆焉耆 北大渠公社 Xinjiang	10.15	9.99	9.99	1:2
	2.76	2.77	—	1:1
	2.19	2.16	—	2:1
	2.11	2.11	2.22	2:1
	2.16	2.11	2.22	4:1
	2.43	2.16	2.22	5:1
	2.10	1.99	2.05	2:0
河南小河农场 Henan	4.09	3.97		
	0.25	0.23		
	0.19	0.18		
河南封邱 Henan	4.10	4.30		
	1.04	0.98		
	0.61	0.55		
	0.79	0.69		
	0.65	0.57		
	21.29	21.68		
	17.75	18.56		
	17.20	17.86		
新疆疏勒县 Xinjiang	6.41	5.77	5.72	1:6
	2.10	1.98	1.87	1:10
	3.61	3.27	3.64	1:4
甘 肃 Gansu	5.67	5.22		
	3.61	3.12		
新 疆 下 野 地 Xinjiang	3.69	3.61	3.61	14:1
	5.34	4.99	4.99	1:3

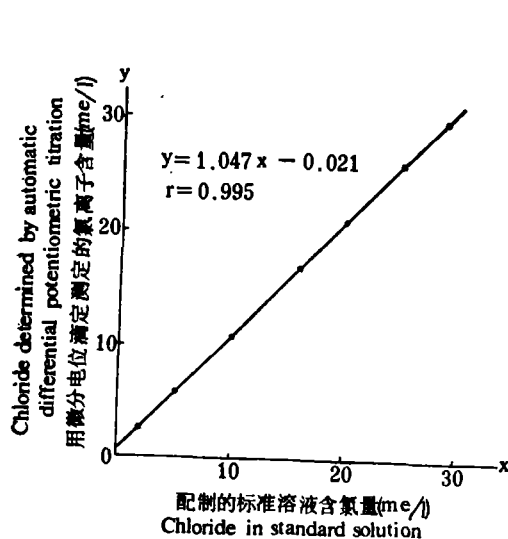


图3 配制的标准溶液含氯量与用微分电位滴定测得的氯离子含量关系

Fig. 3 Relationship between chloride in standard solution and chloride determined with automatic differential potentiometric titrator

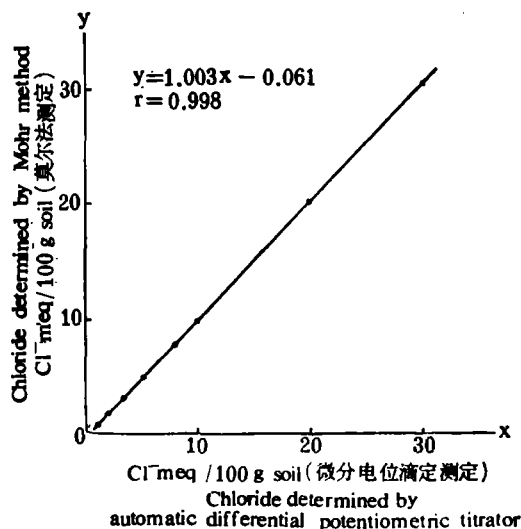


图4 微分电位滴定测得的氯离子值与用莫尔法测定的氯离子值之间的关系

Fig. 4 Relationship between chloride determined by automatic differential potentiometric titration and that determined by Mohr method

较有利。(2)二次微分滴定法虽然与预定终点法比较起来有较多的优点,但是精度的进一步提高受到二次微分曲线上噪声讯号的限制。在用计算机控制的滴定系统中,依靠计算机功能,使输入数据平滑处理可以进一步提高测量精度。(3)滴定液中氯离子浓度最好控制在 $5 \times 10^{-5} M$ 以上和 $10^{-2} M$ 以下,因 $AgCl$ 的溶解度积是 1.45×10^{-10} , 低于 5×10^{-5} 指示电极的电位稳定性较差。 Cl^- 含量超过 $10^{-2} M$ 时则沉淀太多也影响电极性能。

3. 微分电位滴定法与莫尔法等对比试验结果(表3)表明三种方法的测定结果十分相近,但用微分电位滴定仪滴定不须进行仪器校零、不用考虑因电极表面性能的微小变化而引起的电位改变,可以允许从一个滴定到下一个滴定的电位漂移,或者在滴定时的电位漂移,而且只要反应速度快,滴定曲线呈对称型的都可采用^[6],而预定终点方法的准确度,决定于人为确定等当点电位的可靠性,因土壤类型不同,终点电位需各个校正,手续十分麻烦。当用微分电位滴定法所得的结果与莫尔法所得结果作图时,两者呈良好的线性关系(图4),其回归方程式为: $y = 1.003x - 0.061$, 相关系数 $r = 0.998$ 。

由上可见,用微分电位滴定法确是一种准确、快速的滴定方法。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍, 1965: 海水分析化学。科学出版社。
- [2] Davey, B. G., 1969: The potentiometric estimation of chloride in water extracts of soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 385—387.
- [3] Billy, W. Hipp and Langdale, 1971: Use of a solid-state chloride electrode for chloride determinations in soil extracts. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 2(4): 237—240.
- [4] Malmstadt, H. V. and Fett, E. R., 1954: An automatic differential potentiometric titrator.

Anal. Chem., 26: 1348—1351.

[5] Svehla, G., 1978: Automatic Potentiometric Titration. Oxford, N. Y.

[6] Christiansen, T. F., Busck, J. E. and Krogh, S. C., 1976: Successive determinations of calcium and magnesium in drinking water by complexometric potentiometric digital titration to two equivalence point, Anal. Chem., 48(7): 1050—1056.

PRELIMINARY STUDY ON THE APPLICATION OF AN AUTOMATIC DIFFERENTIAL POTENTIOMETRIC TITRATOR FOR THE DETERMINATION OF CHLORIDE IN SALT- AFFECTED SOILS

Zhang Cui-wen, Fang Jian-an, Xuan Jia-xiang and Zhang Zong-hou
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

The chloride content in various salt-affected soils in Jiangsu, Xinjiang, Henan and Gansu provinces are determined by three methods, which are the automatic differential potentiometric titration, Mohr method and anticipated end point potentiometric titration.

The advantages of the application of an automatic differential potentiometric titrator for the determination of chloride in salt-affected soils are as follows:

1. The result of determination is not affected by the change in E_0' of electrode, slope of the titration curve and the variation in ionic strength of soil solution.
2. The method is rapid and accurate. It is not necessary to anticipate and check the end point potential. The results of determination have good reproducibility.
3. This instrument can also be used in other fields, such as complexometric titration, oxidation-reduction titration, acid-base titration etc.