

恒 pH 自动滴定系统及其在土壤表面 化学研究中的应用*

周世伟 张效年

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

方 晖 高 怀

(现代声学国家重点实验室, 南京大学声学所, 南京 210093)

摘 要 利用 MIA-3 型自动分析系统的硬件, 根据研究的需要开发了一个专用软件, 建成适用于恒 pH 自动滴定系统。并对一个含氧化铁很高的砖红壤的表面羟基的释放过程进行了测试应用。结果显示, 在 Na_2SO_4 溶液中, 羟基释放量明显受 pH 和 SO_4^{2-} 加入量的影响, 羟基释放量的动态变化很好地符合 Elovich 方程。

关键词 恒 pH 滴定系统, 砖红壤, 表面羟基释放, OH^- 释放动力学

中图分类号 S153.3

土壤胶体带有表面电荷, 这是土壤具有一系列表面化学性质的主要原因。土壤胶体的许多表面化学性质是在与液相中的离子之间的反应中显现出来的, 所以测量胶体悬液中的离子的变化是研究胶体表面化学性质的主要途径^[1]。对溶液中离子的电位法测量仪器及微机控制的电位滴定系统已有专门的介绍^[2,3]。由中国科学院南京土壤研究所研制的 MIA-3 型微机化多功能离子分析器具有五大方法十八种应用软件, 它不仅在许多行业、部门的常规化验室中得到广泛应用, 可以根据工作需要开发专用的软件, 在胶体表面化学研究中, 也有广阔的应用前景。

在土壤表面化学研究中常常需要将土壤悬液保持在恒定 pH(恒定电位)的条件下进行测定, 不仅需要测定反应后的离子数量, 也需要测定在反应过程中离子数量的变化, 即研究土壤与离子之间的反应动力学特性。本文是利用 MIA-3 型多功能自动分析系统的硬件, 根据上述的研究需要, 开发了一个专用软件, 建成适用于恒 pH 自动滴定系统, 并以测试一个含游离氧化铁很高的土壤(砖红壤的铁磐层)的表面羟基的释放为例对系统进行了试用。本系统的建立将大大提高胶体表面化学研究的自动化程度。

1 系统的组成

恒 pH 滴定系统由 MIA-3 型微机化多功能离子分析器、pH 电极及参比电极、DAB-IB

* 国家自然科学基金(49971046)和国家自然科学基金重点项目(49831005)资助

收稿日期: 2001-05-26; 收到修改稿日期: 2001-12-27

数字自动滴定管、微机和应用软件组成。如图 1 所示。

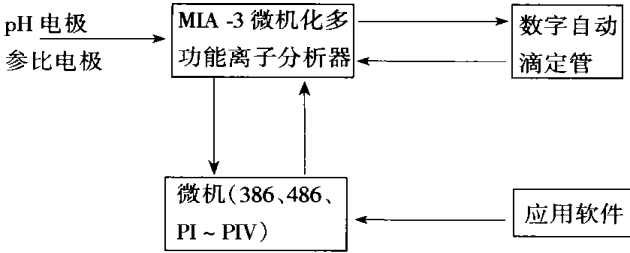


图 1 系统组成框图

Fig. 1 Frame of system composition

1.1 MIA-3 微机化多功能离子分析器^[4]

它由高阻抗输入放大器、多通道模拟开关、双积分 A/D 转换器、I/O 接口、控制电路、温度及具有量程自动转换的电导测量电路等组成，它在微机及应用软件的控制下工作。体系的 pH 是靠 pH 电极电位测量得到的，滴定过程中 pH 电极信号输入到 MIA-3 离子分析器，经过 A/D 转换后通过 I/O 接口送入计算机内存供数据处理、打印或绘制滴定曲线。

1.2 DAB-1B 数字自动滴定管^[5]

用于正确计量输送滴定液(酸或碱)体积。它通过 MIA-3 离子分析器受控于微机和应用软件，同时在空管、补液及空位补偿时产生 Busy 信号，通知计算机暂时停止发送滴定液。

2 系统的应用软件

2.1 样品滴定程序

根据恒 pH 滴定方法原理, 其应用软件滴定过程的框图如图 2 所示。

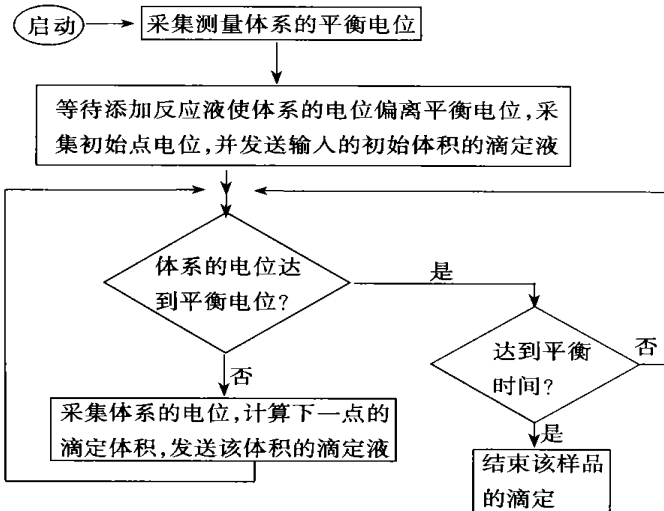


图 2 滴定程序框图

Fig. 2 Titration procedure chart

在开始滴定样品悬液前,程序先采集该样品的平衡电位,作为判断滴定终点的依据。接着程序等待操作者向悬液体系中添加反应液,并根据体系的电位是否超出平衡电位变化范围自动识别这个过程。加入反应液并且体系的电位超出平衡电位范围后,软件采集初始点的电位,作为滴定分析的基础,以后随着滴定过程的进行,体系的电位将从初始点电位趋向平衡电位。

随后是发送滴定液和采集体系的电位并且判断滴定是否结束的循环过程。第一次滴定液的发送体积(初始体积)是人工设定的,后面的发送体积是根据体系的电位计算的,以保证恒 pH 条件,这在下节中讨论。滴定终点的判别是根据在每次发送滴定液后,体系的电位达到平衡电位并保持的时间,如果这个时间达到预设的平衡时间,则认为达到滴定终点,结束该样品的滴定;否则继续等待及滴定。在等待过程中,如果体系的电位超出平衡电位范围时,则进行下一次发送滴定液、采集体系的电位及判断滴定终点的过程。

2.2 pH 的自动控制

恒 pH 滴定要求在滴定过程中尽快使体系的电位回到平衡电位。这是一个自动控制的问题。但它与一般的自动控制相比,有其特殊性。这主要表现在滴定过程中,滴定只能使体系的电位向一个方向变化,如果滴定液为酸,则体系的电位升高;如果为碱,则降低。也就是说,如果某次发送滴定液体积过量,则再也不能通过添加滴定液调节使系统 pH 回到平衡点。如:若添加反应液后,体系产生碱,体系的电位降低,则要发送酸滴定液,使体系的电位逐步升高趋向平衡电位,如果发送滴定液体积过量,则体系的电位将高于平衡电位,特别在临近滴定终点,反应已几乎完成,体系的电位将无法回到平衡电位,这样所得到的滴定体积将大于真实的滴定体积。

软件中采用两个方法解决这个问题。一是如果出现上述情况,根据滴定终点前后两点的体积和电位,用数值内插法计算平衡电位所对应的滴定体积。二是使用合适的数学模型避免上述情况的发生。第一种方法很简单但是其结果有一定的误差,这里不作介绍,它只是作为第二种方法的补救措施。下面讨论第二种方法。

第二种方法采用的数学模型如下式所示:

$$V_{ap} = k(E - E_p)$$

其中, V_{ap} 为预计下次所要发送的体积, k 为比例系数, E_p 为体系的平衡电位, E 为体系的电位。

实际发送的体积为:

$$V_a = \begin{cases} V_{a, \max} & (V_{ap} > V_{a, \max}) \\ V_{ap} & (V_{a, \min} \leq V_{ap} \leq V_{a, \max}) \\ V_{a, \min} & (V_{ap} < V_{a, \min}) \end{cases}$$

其中, $V_{a, \max}$ 及 $V_{a, \min}$ 分别为每次发送体积的上限和下限。

这样可以通过选用不同的 k 值,提高不同滴定体系的精度。

3 应用举例

砖红壤是热带地区高度风化的酸性土壤。主要特点是含有大量氧化铁和氧化铝并同

时具有负电荷和正电荷。在水悬液中氧化铁、铝表面形成质子化表面, 具有 OH^- 基和 OH_2^+ 基。同时, 土壤胶体的固-液界面双电层中也吸附有 H^+ 和 OH^- 离子。当水悬液中加入专性吸附的阴离子时, 专性吸附的阴离子可以置换双电层中和胶体表面上的 OH^- 离子进入溶液使悬液的 pH 升高。这个置换反应过程, 因胶体表面性质和专性吸附离子的不同及环境条件而异^[6-10]。本实验加入的是 SO_4^{2-} 。

应用本自动滴定系统, 使土壤悬液保持在原有电位值(或预先调至某电位)不变, 加入反应离子(Na_2SO_4)后立即启动滴定系统。当 SO_4^{2-} 置换的砖红壤表面的 OH^- 离子进入溶液后悬液的 pH 升高, 自动滴定系统就启动自动滴定管向悬液中逐渐加酸, 直到恢复到原来 pH 值后停止滴入酸。因为土壤表面羟基的释放需延续一定时间, 因此本系统可以自动记录整个反应过程中释放的羟基的变化。这对研究土壤表面羟基释放的反应动力学性质非常有用。而这方面的研究结果甚少。

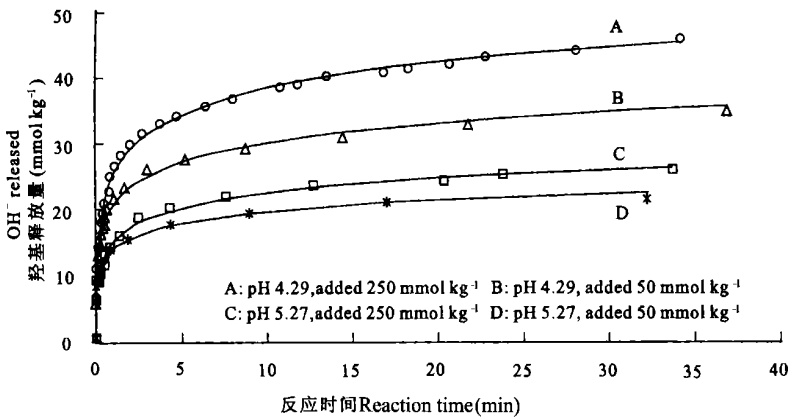


图 3 不同 pH 和 Na_2SO_4 加入量下砖红壤的羟基释放量与反应时间的关系

Fig. 3 Relationship between OH^- released and reaction time on latosol at different pH and addition of Na_2SO_4

图 3 显示用本系统测试的一个含氧化铁很高的砖红壤(铁磐层)在不同 pH 时加入不同量 Na_2SO_4 后表面羟基释放的动态过程。从图 3 可看出羟基释放量明显受 pH 和阴离子加入量的影响, 随 pH 升高而减少, 随阴离子加入量的增加而增大^[11,12], 其中 pH 的影响远大于阴离子浓度的影响^[6,9]。表 1 是图 3 中的两种 pH 下两种加入量时表面羟基释放量的动力学拟合方程。从表 1 看出, 砖红壤铁磐层与硫酸盐反应时的羟基释放动力学曲线很好地符合 Elovich 方程, 其相关系数 R^2 达 0.99 以上。表明图 3 中 OH^- 释放量与时间呈很好的对数相关。

表 1 不同 pH 和 Na_2SO_4 加入量下砖红壤羟基释放动力学方程参数(Elovich 方程: $Y = a + b \ln(t)$)

Table 1 Parameters of kinetic equations of hydroxyl released on latosol at different pH and amounts of Na_2SO_4 added (Elovich equations: $Y = a + b \ln(t)$)

曲线 Curves	a	b	R^2
A	25.014	5.82	0.996
B	20.402	4.2635	0.994
C	14.875	3.3172	0.994
D	13.749	2.5721	0.990

Y: 羟基释放量(mmol kg^{-1}); t: 反应时间(min)

通过对砖红壤表面羟基释放研究,可看出本恒 pH 自动滴定系统不仅能测量土壤表面与离子反应平衡时释放的 OH^- 离子(或 H^+ 离子)数量的多少,更重要的是可以较准确完整地记录整个反应时间 OH^- 离子(或 H^+ 离子)释放的动力学过程。这对研究土壤表面酸度特征意义重大,因为以往对土壤的交换性碱和交换性酸研究,多集中于其数量的多少及随环境条件的变化,而很少涉及它们的动力学变化,尤其是交换性碱和交换性酸的这种快速释放过程。本滴定系统的开发和应用,正好弥补动力学研究的不足,因此,其在土壤表面化学上的应用前景极为乐观。

参 考 文 献

1. Yu T R. ed. Chemistry of Variable Charge Soils. Oxford: Oxford University Press, 1997. 505
2. 方建安,夏权编著. 电化学分析仪器. 南京:东南大学出版社,1992. 429
3. 于天仁,季国亮等编著. 土壤和水研究中的电化学方法. 北京:科学出版社,1991. 495
4. 方建安. 微机化多功能离子分析器的设计思想. 化学传感器, 1998, 18(3): 23~ 25
5. 方建安,陈亚华等. 一种新型数字自动滴定管的研制. 分析仪器, 1994, (1): 9~ 13
6. 章钢娅,张效年. 红壤交换性碱和交换性酸的研究: I. 与中性盐(Na_2SO_4 、 NaClO_4 和 KClO_4) 的关系. 土壤学报, 2000, 37(3): 355~ 363
7. 章钢娅,张效年. 红壤交换性碱和交换性酸的研究: II. 与中性盐(NaCl 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 的关系. 土壤学报, 2002, 39(1): 16~ 22
8. Zhang X N, Zhang G Y, Zhao A Z, Yu T R. Surface electrochemical properties of the B horizon of a Rhodic Ferralsol, China. Geoderma, 1989, 44: 275~ 286
9. Zhang G Y, Zhang X N, Yu T R. Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge soils. J Soil Sci, 1987, 38: 29~ 38
10. Tumer L J, Kramer J R. Sulfate ion binding on goethite and hematite. Soil Sci., 1991, 152: 226~ 230
11. Parfitt R L, Smart R S C. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42: 48~ 50
12. Rajan S S S. Sulfate adsorption on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42: 39~ 44

CONSTANT pH AUTOTITRATION SYSTEM AND ITS APPLICATION TO STUDY OF SOIL SURFACE CHEMISTRY

Zhou Shi-wei Zhang Xiao-nian

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Fang Hui Gao Huai

(State Key Laboratory of Modern Acoustics, Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Summary

By use of the hardware of MIA-3 autoanalytical system, we developed a special software according to the need of research, and set up an autotitration system which can be used in constant pH, and tried to apply it to the release process of surface hydroxyl of a latosol with great iron oxidex. The results conform that the quantities of hydroxyl released are affected by pH and the amount of SO_4^{2-} added in Na_2SO_4 solution, and that the dynamic changes of hydroxyl release accord with Elovich equations.

Key words Constant pH titration system, Latosol, Surface hydroxyl release, Kinetics of OH^- released