

自动电位滴定在土壤 HCO_3^- 离子含量分析中的应用

马晓平¹, 谢少艾², 周丕生¹

(1. 上海交通大学 农业与生物学院, 上海 201101 ; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘 要 :在林业行业标准—森林土壤分析方法测定土壤盐分 HCO_3^- 离子含量过程中, 利用自动电位滴定仪进行滴定, 可获得准确的滴定液体积读数, 避免因土壤 HCO_3^- 离子含量低, 滴定终点显色不明确而造成的读数偏差增大, 提高分析结果的质量。

关键词 :土壤 ; HCO_3^- 离子 ; 分析 ; 自动电位滴定

中图分类号 : S151. 93

文献标识码 : A

Application of Auto-potentiometer Titration for Analyses the Content of HCO_3^- ion in Soil

MA Xiao-ping¹, XIE Shao-ai², ZHOU Pi-sheng¹

(1. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201101;

2. School of Chemistry and Chemical Technology; Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In the processes of determining content of HCO_3^- ion in soil with the method of forestry profession standard, it can acquire the exact reading of titration volumes with auto-potentiometric titrimeter, which correct the analysis accuracy due to augment of reading deviation for the low content of HCO_3^- ion in soil and not show the accurate color changing at the end-point of titration.

Key words: soil ; HCO_3^- analyse ; auto-potentiometer titration

随着经济的发展和城市化进程的加快, 设施园艺面积不断扩大, 城市绿地不断增加, 设施土壤不合理施肥造成的次生盐渍化以及绿化土壤中建筑垃圾混杂等需进行土壤中的 HCO_3^- 离子的测定^[1-3]。在土壤 HCO_3^- 离子的测定中, 一般按我国林业行业标准—森林土壤分析方法 LY/T1251—1999^[4] 进行测定, 但是用常规的酸碱滴定法测定土壤 HCO_3^- 离子含量存在以下不足: 指示剂甲基橙在终点由黄色变橙红色时存在过渡黄橙色和浅橙红色, 终点滴定所用的标准酸有 2~3 滴判断范围, 滴定终点难以掌握, 有些低浓度样和提取液颜色较深样滴定终点更加难以把握, 且变色后颜色有回复, 下一滴定难以参照前一滴定终点, 靠视觉不易统一掌握, 终点判断有随意性, 增大了滴液体积读数的偏差, 引起二个重复样相对相差的增大 (CO_3^{2-} 离子也会碰到相似的问题)。本法曾提到终点辨认无把握可用 pH 计测定 pH 值来配合判断终点, 但此法不仅耗时长而且会引入新误差, 对大量样品的测定更是不合适的。为了解决这个问题, 结合滴定原理和实际, 本试验试图应用自动电位滴定法^[5]与常规滴定精确度^[6]比较, 以便选择更合适的方法。

收稿日期 2003-06-27; 修稿日期 2003-07-22

基金项目 上海市科技兴农重点攻关项目资助 (农科攻字 (2001) 第 5-17 号)

作者简介 马晓平 (1968-), 男, 上海人, 学士, 实验师。

1 材料和方法

1.1 材料

主要仪器是 ZD-2 型自动电位滴定仪,上海雷磁仪器厂,主要技术参数:pH 测试范围 0~14.00,精度 0.03 pH,0.02 ml。试剂是 0.01889 mol/L($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 硫酸标准溶液;1 g/L 甲基橙指示剂;10 g/L 酚酞指示剂。供试土壤(见表 1)。

表 1 供试土壤采集地及其有关性质

Table 1 The source of soil samples and relative characters

样号 Sample No.	采集地 Collection place	EC/ mS · cm ⁻¹	HCO ₃ ⁻ / cmol · kg ⁻¹	占 e ⁻ 比 Ratio / %	全盐量 Total salinity / g · kg ⁻¹
1	海港新城绿化基地 Green land of new city in sea harbour	1.7180	0.5594	6.85	4.9298
2	南汇祝桥远东园艺场连栋温室 Greenhouse in fareast horticulture in Zhuqiao town	0.8231	0.7437	19.70	2.4098
3	南汇书院农业试验场大棚 Protected land in Agri-test farm in Shuyuan town	0.1564	0.4002	51.47	0.5539
4	南汇三墩农艺村大棚 Protected land in Nongyi village in Sandun town	0.3395	0.5761	34.55	1.1649

1.2 方法

土样 HCO₃⁻ 含量测定步骤按我国林业行业标准—森林土壤分析方法 LY/T1251—1999^[4] 进行:称取 50 g 土样,加入 250 ml 蒸馏水,振荡 3 min,滤出澄清液,取 25 ml 分别用常规滴定法和自动电位滴定法测定。

1.2.1 平行滴定偏差比较 4 号样提取液分别用二种滴定法测定 HCO₃⁻ 含量,计算比较二种滴定法的相对平均偏差和最大相对相差。

1.2.2 重复(平行)测定偏差比较 分别用二种滴定法测定四个 HCO₃⁻ 占阴离子总量不同的供试土样 HCO₃⁻ 含量,比较二种滴定法的偏差。

1.2.3 标准 NaHCO₃ 回收率质量比较

- a 自动电位滴定 25 ml 1.048 mmol · L⁻¹ 标准 NaHCO₃ 溶液。
- b 自动电位滴定在 25 ml 4 号样提取液中加入 25 ml 1.048 mmol · L⁻¹ 标准 NaHCO₃ 溶液。
- c 常规滴定 25 ml 1.048 mmol · L⁻¹ 标准 NaHCO₃ 溶液。
- d 常规滴定在 25 ml 4 号样提取液中加入 25 ml 1.048 mmol · L⁻¹ 标准 NaHCO₃ 溶液。
- 计算 1.048 mmol · L⁻¹ 标准 NaHCO₃ 溶液回收率,绘出 a、b、c、d 标准 NaHCO₃ 回收率质量控制图。

2 结果与分析

2.1 平行滴定结果偏差

表 2 为 4 号样提取液的平行滴定结果(Q 检验离群值,数据均保留),自动电位滴定相对平均偏差和最大相对相差明显小于常规滴定;自动电位滴定容量精度与仪器相近,常规滴定容量精度大于仪器,精度低,反映了常规滴定终点判断的模糊性。

2.2 重复测定结果偏差

由表 3 可知,同一滴定方法重复测定 HCO₃⁻ 占阴离子总量不同的土样 HCO₃⁻ 含量结果的相对平均偏差没有明显差异;自动电位滴定结果偏差均小于常规滴定。

表 2 平行滴定结果偏差比较

Table 2 Deviation comparing of parallel titration

滴定方法 Method of titration	标准酸用量 Titration volumes of standard acid/ ml		HCO ₃ ⁻ 含量 Content of HCO ₃ ⁻ / cmol · kg ⁻¹		体积精度 Precision of volumes / %	相对平均偏差 Relative average deviation / %	最大相对相差 Max. Relative discrepancy / %
自动电位滴定 Auto – potentionmetric titration	1. 53	1. 52	0. 5780	0. 5743	0. 03ml	0. 65	1. 97
	1. 51	1. 52	0. 5705	0. 5743			
	1. 54	1. 54	0. 5818	0. 5818			
	1. 57	1. 54	0. 5931	0. 5818	0. 08	1. 42	5. 23
常规滴定 Generala titration	1. 53	1. 49	0. 5780	0. 5629			
	1. 50	1. 52	0. 5667	0. 5734			

比较 4 号样表 2 和表 3 相对平均偏差, 同一土样重复测定 HCO_3^- 含量结果的相对平均偏差比同一提取液平行滴定增大, 这是由于重复测定包含了更多随机误差因素引起, 自动电位滴定不能弥补; HCO_3^- 占阴离子总量百分比高的土样一般含盐量低, 色深, 在常规滴定中终点较难判断, 相对平均偏差会增大。

表 3 不同土样重复测定结果偏差比较

Table 3 Deviation comparing of repeat determination of different soil samples

滴定方法 Method of titration	样 号 No.	土重 Weight of soil /g	标准酸用量 Titration volumes of standard acie/ ml		HCO ₃ ⁻ 含量 Content of HCO ₃ ⁻ cmol · kg ⁻¹	绝对平均偏差 Absolute average deviation / cmol · kg ⁻¹	相对平均偏差 Relative average deviation / %
自动电 位滴定 Auto – potentionmetric titration	1	49. 83 49. 71	1. 53	1. 45	0. 5800 0. 5510	0. 0072	1. 28
		49. 76 49. 84	1. 44	1. 48	0. 5467 0. 5609		
	2	49. 97 49. 85	2. 04	2. 01	0. 7712 0. 7617	0. 0110	1. 46
		49. 78 49. 89	1. 93	1. 94	0. 7324 0. 7345		
	3	49. 66 49. 83	1. 07	1. 10	0. 4070 0. 4170	0. 0070	1. 69
		49. 97 49. 68	1. 13	1. 04	0. 4272 0. 3954		
	4	49. 68 49. 63	1. 58	1. 48	0. 6008 0. 5633	0. 0094	1. 61
		49. 64 49. 65	1. 50	1. 55	0. 5701 0. 5897		
常规滴定 General titration	1	49. 83 49. 71	1. 42	1. 57	0. 5383 0. 5966	0. 0165	2. 94
		49. 76 49. 84	1. 41	1. 52	0. 5353 0. 5761		
	2	49. 97 49. 85	2. 02	1. 89	0. 7636 0. 4162	0. 0164	2. 20
		49. 78 49. 89	2. 04	1. 91	0. 7741 0. 7232		
	3	49. 66 49. 83	1. 14	1. 19	0. 4244 0. 4326	0. 0160	3. 83
		49. 97 49. 67	1. 06	1. 02	0. 4067 0. 3966		
	4	49. 68 49. 63	1. 52	1. 63	0. 5780 0. 6204	0. 0140	2. 37
		49. 64 49. 65	1. 48	1. 59	0. 5631 0. 6049		

2. 3 标准 NaHCO_3 回收率质量比较

由表 4 和图 1 可以看出: 自动电位滴定和常规滴定准确度是一致的; 自动电位滴定比常规滴定精密度高, 即自动电位滴定分析质量比常规滴定好。加入样品提取液中的标准 NaHCO_3 回收率降低主要是由土壤溶液离子重新平衡引起的。

3 结论

3. 1 自动电位滴定法较好地解决了土壤 HCO_3^- 离子的测定中常规滴定法终点不易判断的问题, 自动电位滴定比常规滴定精密度高。

3. 2 自动电位滴定可以有效降低我国林业行业标准—森林土壤分析方法 LY/T1251—1999 要求的相对相差, 使测试质量提高。但也要明确有其它重要因素决定了偏差值。

表 4 标准 NaHCO₃ 回收率
Table 4 Recovery efficiency of standard NaHCO₃

滴定方法 Method of titration	标准酸滴定体积 Titration volumes of standard acid/ mL	回收标准 NaHCO ₃ 浓度 Recovery concentration of standard NaHCO ₃ / mmol · L ⁻¹	平均值 Average/ mmol · L ⁻¹	回收率 Recpvery efficiency/ %	标准偏差 Standard of deviation
自动电位滴定 Auto – potentiometric titration	1. 36 1. 37 1. 37 1. 38	1. 028 1. 035 1. 035 1. 043	1. 035	98. 73	0. 006
	1. 36 1. 38 1. 37 1. 36	1. 028 1. 043 1. 035 1. 028			
	1. 37 1. 37 1. 39 1. 36	1. 035 1. 035 1. 050 1. 028			
	1. 37 1. 37 1. 37 1. 36	1. 035 1. 035 1. 035 1. 028			
	2. 63 2. 65 2. 65 2. 62	0. 967 0. 982 0. 982 0. 960	0. 980	93. 46	0. 012
	2. 63 2. 67 2. 66 2. 66	0. 967 0. 967 0. 990 0. 990			
	2. 64 2. 66 2. 68 2. 63	0. 975 0. 990 1. 005 0. 967			
	2. 64 2. 63 2. 65 2. 64	0. 975 0. 967 0. 982 0. 975			
	1. 38 1. 40 1. 37 1. 37	1. 043 1. 058 1. 035 1. 035			
	1. 36 1. 38 1. 35 1. 37	1. 028 1. 043 1. 020 1. 035			
常规滴定 General titration	1. 35 1. 35 1. 34 1. 36	1. 020 1. 020 1. 013 1. 028	1. 033	98. 55	0. 012
	1. 38 1. 38 1. 37 1. 36	1. 043 1. 043 1. 035 1. 028			
	2. 63 2. 68 2. 72 2. 71	0. 967 1. 005 1. 035 1. 028	0. 976	93. 10	0. 034
	2. 63 2. 69 2. 68 2. 62	0. 967 1. 013 1. 005 0. 960			
	2. 58 2. 61 2. 64 2. 59	0. 929 0. 952 0. 975 0. 937			
	2. 57 2. 65 2. 63 2. 63	0. 922 0. 982 0. 967 0. 967			

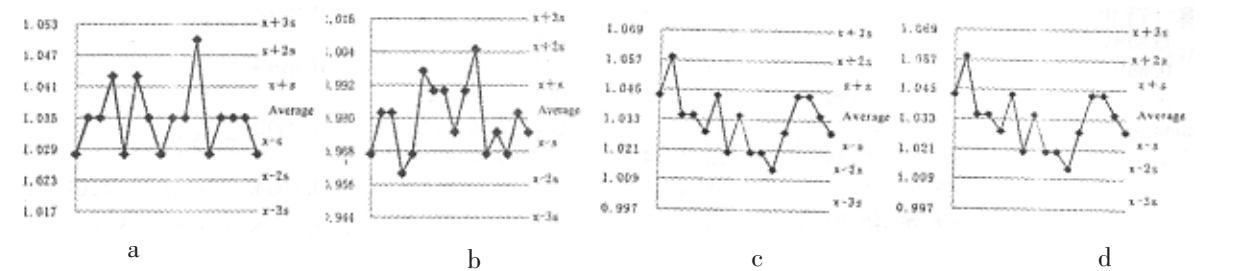


图 1 NaHCO₃ 回收率质量控制图
(横坐标表示测定次数,纵坐标表示测定结果,单位: mmol · L⁻¹)
Fig. 1 Recovery efficiency quality control graph of standard NaHCO₃
(The horizontal axes is measure times, the vertical axes is measure result, unit: mmol · L⁻¹)

3.3 现代社会经济和科技的发展, 行业标准法高准确度和高精密度分析要求与广大分析单位分析水平可以更好地衔接, 在我国林业行业标准—森林土壤分析方法 LY/T1251—1999 土壤 HCO₃⁻ 离子的测定中建议采用自动电位滴定, 本法也适用于土壤 CO₃²⁻ 离子的测定, 可以提高分析质量。

参考文献：

[1] 陈景奎,陈世勇,段立珍. 扩散法测定土壤碳酸盐总量[J]. 安徽农业技术师范学院学报, 1999, 13(1): 27-31.
[2] 臧凤艳,任瑞娴,卢世昌,等. 天津地区土壤中可溶性盐分测定方法的探讨[J]. 天津农学院学报, 2002, 9(2) :45-47.
[3] 马德正,马 岚,李焕锡. 自动电位滴定法测定含硼卤水中的 CO₃²⁻、HCO₃⁻ [J]. 青海环境,1994,4(1) :34-36.
[4] LY/T 1210~1275—1999, 森林土壤分析方法(Forest soil analysis methods) [S].
[5] 于天仁,张效年. 电化学方法及其在土壤研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社,1980,7.
[6] 北京农业大学,西北农业大学. 分析化学[M]. 北京: 农业出版社,1996,5 :24-45.

自动电位滴定在土壤HC03-离子含量分析中的应用

作者: 马晓平, 谢少艾, 周丕生
作者单位: 马晓平, 周丕生(上海交通大学农业与生物学院, 上海, 201101), 谢少艾(上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240)
刊名: 上海交通大学学报(农业科学版) 
英文刊名: JOURNAL OF SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY (AGRICULTURAL SCIENCE)
年, 卷(期): 2003, 21(4)
被引用次数: 1次

参考文献(6条)

1. 陈景奎;陈世勇;段立珍 扩散法测定土壤碳酸盐总量 1999(01)
2. 臧凤艳;任瑞娟;卢世昌 天津地区土壤中可溶性盐分测定方法的探讨[期刊论文]-天津农学院学报 2002(02)
3. 马德正;马岚;李焕锡 自动电位滴定法测定含硼卤水中的 CO_3^{2-} 、 HC0_3^- 1994(04)
4. LY/T1210~1275-1999. 森林土壤分析方法 1999
5. 于仁;张效年 电化学方法及其在土壤研究中的应用 1980
6. 北京农业大学 西北农业大学. 分析化学 1996

本文读者也读过(10条)

1. 龚金海. 王勇. 安飞军. GONG Jin-Hai. WANG Yong. An Fei-Jun 用自动电位滴定仪测定油田水中矿化离子[期刊论文]-油田化学2005, 22(3)
2. 施来顺. 胡德栋. 谢永芳 电位滴定法区分测定水中微量 ClO_2 , Cl_2 , ClO_2^- 及 ClO_3^- 的研究[期刊论文]-工业水处理2003, 23(4)
3. 於金梅. 陈松鹤. Yu Jinmei. Chen Songhe 自动电位滴定法测定双甘膦含量[期刊论文]-分析仪器2009(2)
4. 黄乐斯. 徐美娇. 彭娜. 彭锦锋. 吴文进. 范远红 自动电位滴定仪在铜元素分析中的应用研究[期刊论文]-广州化工2011, 39(23)
5. 戴玲. 陈莉. 常文贵 自动电位滴定测定多酚类化合物的方法研究[期刊论文]-安徽化工2006, 32(4)
6. 闻向东. 文斌. 沈金科. 杨芸 自动电位滴定法测定含碳渣样、瓦斯灰中的亚铁[会议论文]-2008
7. 耿永勤. 李忠. 孙桂芬 电位滴定法测定烟草中的总挥发酸[会议论文]-2007
8. 刘蒙 基于电位滴定技术的水玻璃模数自动测定方法及仪器[学位论文]2011
9. 马传芳. Ma Chuanfang 海水溶解氧自动电位滴定分析方法研究[期刊论文]-海洋技术2000, 19(4)
10. 林庆宇. 张志. 罗杨合. 练洁婷. LIN Qing-yu. ZHANG Zhi. LUO Yang-he. LIAN Jie-ting 自动电位滴定法快速测定铝箔生产液中的氯离子[期刊论文]-化学工程师2011, 25(9)

引证文献(1条)

1. 龚金海. 王勇. 安飞军 用自动电位滴定仪测定油田水中矿化离子[期刊论文]-油田化学 2005(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_shnxyxb200304018.aspx