

微机电位自动滴定系统测定土壤全氮

张连弟 方建安 杨坤玺

(中国科学院南京土壤研究所)

一、方法原理

氮素是植物生长三要素之首,土壤中的氮素含量与植物生长直接相关,是土壤肥力的重要指标之一。测定土壤全氮一般用硫酸和混合催化剂消化,使N转化成 NH_4^+ ,加碱蒸馏,用 H_3BO_3 吸收蒸出的 NH_3 ,然后用标准酸溶液滴定^[1]。根据滴定剂的耗用量求出氮的含量:

$$\text{N}\% = \frac{N \times (V - V_0) \times 0.014}{W} \times 100$$

式中 N 为HCl标准溶液的浓度, V 为等当点时滴定剂耗用量(ml); V_0 为滴定空白溶液时滴定剂的耗用量(ml);0.014为1毫当量氮的克数; W 为样品重量(g);100为换算成百分含量。

通常都采用普通滴定管和化学指示剂进行手工滴定。它不但费时,劳动强度大,而且终点不易准确判断。在现代分析中采用电位滴定法测定全氮,以pH玻璃电极作为指示电极,甘汞电极作为参考电极,克服了由于终点显色不清晰等造成的测量误差。尤其采用微机控制的电位自动滴定系统测定全氮时,使分析速度和精度得到很大的提高,同时减轻了劳动强度,向分析仪器微机化、自动化迈进了一步。

微机控制的电位自动滴定系统由MIA-1型微机化多功能离子分析器、DAB-1型数字自动滴定管、机械搅拌器、PC-1500袖珍计算机和应用程序组成,如图1所示。

微机控制的电位自动滴定系统应用程序可以适用于酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和络合滴定等具有S型滴定曲线的滴定。可以进行单终点或多终点滴定。采用的软件技术主要有数据自动采集,平衡电位滴定技术,控制数字自动滴定管发送滴定剂,滴定剂增量动态调整技术和假终点自动判别技术,自动绘制滴定曲线和打印等当点时的滴定剂耗用量和电位值等。

二、试剂及仪器设备

(一)试剂

1. 浓 H_2SO_4 (GB625-77)
2. 混合加速剂:100克 K_2SO_4 (HG3-920-76)10克, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (GB665-78)

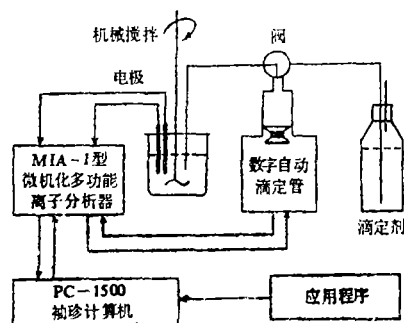


图1 微机控制的电位滴定系统框图

和1克硒粉研细混匀。

3. 10N NaOH: 取400克NaOH(GB629-76)加水至一升。

4. 0.02N HCl: 取浓HCl(GB622-76)1.66ml加水至1升,准确标定其浓度。

5. 2% H_3BO_3 : 取20g H_3BO_3 (GB628-78)加水至1升。

(二)仪器设备

1. 定氮的消化及蒸馏装置;
2. DAB-1型数字自动滴定管(中科院南京土壤所、江苏电分析仪器厂研制和生产);
3. MIA-1型微机化多功能离子分析器(中科院南京土壤所研制和生产);
4. 微机滴定应用程序(中科院南京土壤所提供)[2]。

三、分析过程

(一)样品前处理

称土0.5—1克,放入150ml开氏瓶中,加入1.8克混合催化剂和5ml浓 H_2SO_4 ,在可调节温度的电炉上消化1.5—2小时,取下冷却,加水80—100ml,加10N NaOH 20—25ml在定氮仪上蒸馏,用2%的 H_3BO_3 在200ml烧杯中吸收蒸出的 NH_3 ,蒸好后的溶液将用于滴定。

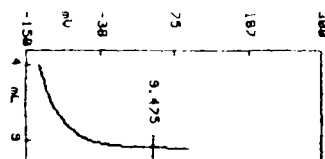
(二)微机滴定操作

将上面蒸馏好的溶液放在滴定台上,以pH玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,在电动机械搅拌的情况下,以0.02N HCl标准溶液为滴定剂,进行微机控制的电位自动滴定。

滴定程序启动后,首先进行人机对话,输入分析日期,分析者和各种滴定参数,如两次采样的间隔时间T,滴定速度A,终点数NZ,最大滴定体积,相当于5ml滴定剂的图纸长度和滴定曲线最低电位Es和最高电位EL(估计值,不适当时可以修改)等。

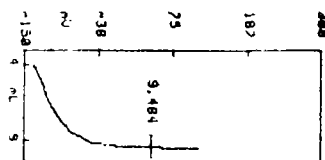
在作样品滴定分析时,不再打入上述参数,只要打入样品号和起始体积(视滴定剂用量大小来确定,这样可以加快滴定速度),就自动滴定,直至打印出结果(图2)。如果对应应用程序作局部的修改,也可以打印出百分含量。

DATE: 90.3.6
ANALYST: ZH
SPEED: 6
WAIT TIME: 25
STEP/5mL: 50
SAMPLE: S(.05NHCl)



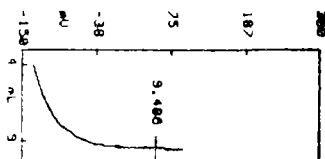
Uep(mL) Eep(mV)
9.475 41.3

SAMPLE: S(.05NHCl)



Uep(mL) Eep(mV)
9.484 41.3

SAMPLE: S(.05NHCl)



Uep(mL) Eep(mV)
9.486 50.8

图2 微机滴定系统测定的结果

四、结果与讨论

1. 用微机控制的电位自动滴定系统首先用0.05N HCl标准溶液对 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液进行了11次平行滴定,其结果如表1所示。

表1 用 HCl 溶液 滴定 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的结果

次 数	1	2	3	4	5	9	7	8	9	10	11
Vep(ml)	9.475	9.484	9.486	9.508	9.483	9.457	9.465	9.504	9.496	9.484	9.475
Eep(mV)	41.3	41.3	50.8	74.3	81.5	20	62.2	80.1	93.5	58.9	43.5

Vep(ml)平均值($\bar{X}$) = 9.483; 标准差 $S_x = 0.015$; 变异系数C.V% = 0.16

用微机电位自动滴定系和手工显色滴定的方法对土壤样品的全氮进行了对照分析,分析结果列于表2。

根据实验结果,表明微机控制的电位自动滴定具有较高的测定精度和好的重视性。在滴定剂的耗用量在9ml左右时,标准差为0.015,变异系数小于0.16%。两种滴定方法对样品的对比测定,其结果完全符合中华人民共和国国家标准GB7848—87要求。

表2 微机滴定与手工滴定测定土壤全氮结果比较

标本号	微机滴定法 Ng/kg	手工滴定法 Ng/kg	绝对偏差	相对偏差 %
混合参比样	1.66	1.67	0.005	0.3
水稻土	2.25	2.31	0.03	1.3
栗钙土	2.32	2.33	0.005	0.2

2. 微机控制的电位自动滴定不但能打印出滴定结果,同时还能给出滴定曲线和等当点在曲线上的位置,可以进一步判断结果的可靠性。

3. 整个滴定过程全部自动化,不需要工作者参与,且工作效率和分析速度又高。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤所,土壤理化分析,上海科学技术出版社,1978。
- [2] 方建安、王放生、杨坤铎,分析仪器,(2),(26)1989。