

硫酸根的测定——EDTA 间接络合滴定法

一、方法原理

在干旱地区的盐土中易溶性盐往往以硫酸盐为主。硫酸根分析是水溶性盐分析中比较麻烦的一个项目。经典方法是硫酸钡沉淀称重法，但由于手续繁琐而妨碍了它的广泛使用。近几十年来，滴定方法的发展，特别是 EDTA 滴定方法的出现有取代重量法之势。硫酸钡比浊测定 SO_4^{2-} 虽然快速方便，但易受沉淀条件的影响，结果准确性差。硫酸—联苯胺比浊法虽然精度差，但作为野外快速测定硫酸根还是比较方便的。用铬酸钡测定 SO_4^{2-} ，可以用硫代硫酸钠滴定法，也可以用 CrO_4^{2-} 比色法，前者比较麻烦，后者较快速，但精确度较差。四羟基醌（二钠盐）可以快速测 SO_4^{2-} ，四羟基醌（二钠盐）是一种 Ba^{2+} 的指示剂，在一定条件下，四羟基醌与溶液中的 Ba^{2+} 形成红色络合物。所以可用 BaCl_2 滴定来测定 SO_4^{2-} 。

用过量氯化钡将溶液中的硫酸根完全沉淀。为了防止 BaCO_3 沉淀的产生，在加入 BaCl_2 溶液之前，待测液必须酸化，同时加热至沸以赶出 CO_2 ，趁热加入 BaCl_2 溶液以促进 BaSO_4 沉淀形成较大颗粒。

过量 Ba^{2+} 连同待测液中原有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，在 pH 10 时，以铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准液滴定。为了使终点明显，应添加一定量的镁。从加入钡镁所消耗 EDTA 的量（用空白标定求得）和同体积待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的 EDTA 的量之和减去待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及与 SO_4^{2-} 作用后剩余钡及镁所消耗的 EDTA 量，即为消耗于沉淀 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 量，从而可求出 SO_4^{2-} 量。如果待测溶液中 SO_4^{2-} 浓度过大，则应减少用量。

二、试剂

1. 钡镁混合液：称 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （化学纯）2.44 g 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （化学纯）2.04 g 溶于水中，稀释至 1 L，此溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度各为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，每 mL 约可沉淀 SO_4^{2-} 1 mg。

2. HCl（1:4）溶液：一份浓盐酸（HCl， $\rho \approx 1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，化学纯）与四份水

混合。

3. 0.01 mol·L⁻¹EDTA 二钠盐标准溶液：取 EDTA 二钠盐 3.720 g 溶于无 CO₂ 的蒸馏水中，微热溶解，冷却定容至 1000 mL。用标准 Ca²⁺溶液标定，方法同滴定 Ca²⁺。此液贮于塑料瓶中备用。

4. pH10 的缓冲溶液：称取氯化铵（NH₄Cl，分析纯）33.75 g 溶于 150 mL 水中，加氨水 285 mL，用水稀释至 500 mL。

5. 铬黑 T 指示剂和 K-B 指示剂（同 1.15.4）。

三、操作步骤

1. 吸取 25.00 mL 土水比为 1:5 的土壤浸出液于 150 mL 三角瓶中，加 HCl（1:4）5 滴，加热至沸，趁热用移液管缓缓地准确加入过量 25~100%的钡镁混合液（5~10 mL）^{（注 1）}继续微沸 5 min，然后放置 2 h 以上。

加 pH 10 缓冲溶液 5 mL，加铬黑 T 指示剂 1~2 滴，或 K-B 指示剂 1 小勺（约 0.1 g），摇匀。用 EDTA 标准溶液滴定由酒红色变为纯蓝色。如果终点前颜色太浅，可补加一些指示剂，记录 EDTA 标准溶液的体积（V₁）。

2. 空白标定。取 25mL 水，加入 HCl（1:4）5 滴，钡镁混合液 5 或 10mL（用量与上述待测液相同），pH10 缓冲溶液 5mL 和铬黑 T 指示剂 1~2 滴或 K-B 指示剂 1 小勺（约 0.1 g），摇匀后，用 EDTA 标准溶液滴定由酒红色变为纯蓝色，记录 EDTA 溶液的体积（V₂）。

3. 土壤浸出液中钙镁含量的测定（如土壤中 Ca²⁺、Mg²⁺已知，可免去此步骤）。

吸取上述土壤浸出液相同体积（测定见 1.15.4 操作步骤 2），记录 EDTA 溶液的用量（V₃）。

四、结果计算

$$\text{土壤中水溶性 } 1/2\text{SO}_4^{2-} \text{ 的含量 (cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times (V_2 + V_3 - V_1) \times ts \times 2}{m} \times 100$$

$$\text{土壤水溶性 SO}_4^{2-} \text{ 含量 (g} \cdot \text{kg}^{-1}) = 1/2 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.480$$

式中：

V_1 ——待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 作用后剩余钡镁剂所消耗的总

EDTA 溶液的体积 (mL);

V_2 ——钡镁剂 (空白标定) 所消耗的 EDTA 溶液的体积 (mL);

V_3 ——同体积待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的 EDTA 溶液的体积 (mL);

c ——EDTA 标准溶液的摩尔浓度 ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$);

0.0480—— $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$);

m ——烘干土样质量 (g)。

参考文献

鲍士旦主编. 土壤农化分析 (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000:
178~200.