

钙离子和镁离子的测定——EDTA 滴定法

一、方法原理

EDTA 能与许多金属离子 Mn、Cu、Zn、Ni、Co、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Al 等起配合反应，形成微离解的无色稳定性配合物。

但在土壤水溶液中除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外，能与 EDTA 配合的其它金属离子的数量极少，可不考虑。因而可用 EDTA 在 pH 10 时直接测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的数量。

干扰离子加掩蔽剂消除，待测液中 Mn、Fe、Al 等金属含量多时，可加三乙醇胺掩蔽。1:5 的三乙醇胺溶液 2 mL 能掩蔽 5~10 mg Fe、10 mg Al、4 mg Mn。

当待测液中含有大量 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 时，应预先酸化，加热除去 CO_2 ，否则用 NaOH 溶液调节待测溶液 pH 12 以上时会有 CaCO_3 沉淀形成，用 EDTA 滴定时，由于 CaCO_3 逐渐离解而使滴定终点拖长。

当单独测定 Ca 时，如果待测液含 Mg^{2+} 超过 Ca^{2+} 的 5 倍，用 EDTA 滴 Ca^{2+} 时应先稍加过量的 EDTA，使 Ca^{2+} 先和 EDTA 配合，防止碱化时形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀对 Ca^{2+} 吸附。最后再用 CaCl_2 标准溶液回滴过量 EDTA。

单独测定 Ca 时，使用的指示剂有紫尿酸铵，钙指示剂 (NN) 或酸性铬蓝 K 等。测定 Ca、Mg 含量时使用的指示剂有铬黑 T，酸性铬蓝 K 等。

二、主要仪器

电磁搅拌器、10 mL 半微量滴定管

三、试剂

1. $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液：溶解氢氧化钠 40 g 于水中，稀释至 250 mL，贮于塑料瓶中，备用。

2. 铬黑 T 指示剂：溶解铬黑 T 0.2 g 于 50 mL 甲醇中，贮于棕色瓶中备用，此液每月配制 1 次，或者溶解铬黑 T 0.2 g 于 50 mL 二乙醇胺中，贮于棕色瓶。这样配制的溶液比较稳定，可用数月。或者称铬黑 T 0.5 g 与干燥分析纯 NaCl 100

g 共同研细，贮于棕色瓶中，用毕即刻盖好，可长期使用。

3. 酸性铬蓝 K 萘酚绿 B 混和指示剂 (K-B 指示剂)：称取酸性铬蓝 K 0.5 g 和萘酚绿 B 1 g 与干燥分析纯 NaCl 100 g 共同研磨成细粉，贮于棕色瓶中或塑料瓶中，用毕即刻盖好。可长期使用。或者称取酸性铬蓝 K 0.1 g，萘酚绿 B 0.2 g，溶于 50 mL 水中备用，此液每月配制 1 次。

4. 浓 HCl (化学纯， $\rho=1.19\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

5. 1:1HCl (化学纯)。取 1 份盐酸加 1 份水。

6. pH 10 缓冲溶液：称取氯化铵 (化学纯) 67.5 g 溶于无二氧化碳的水中，加入新开瓶的浓氨水 (化学纯，密度 $0.9\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，含氨 25 %) 570 mL，用水稀释至 1 L，贮于塑料瓶中，并注意防止吸收空气中的二氧化碳。

7. $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}$ 标准溶液：准确称取在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 4~6 h 的分析纯 CaCO_3 0.5004 g。溶于 25 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中，煮沸除去 CO_2 ，再用无 CO_2 蒸馏水洗入 500 mL 量瓶，并定容至刻度。

8. $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 标准溶液：取 EDTA 二钠盐 3.720 g 溶于无二氧化碳的蒸馏水中，微热溶解，冷却定容至 1000 mL。用标准 Ca^{2+} 溶液标定，贮于塑料瓶中，备用。

四、操作步骤

1. 钙的测定：吸取土壤浸出液或水样 10~20 mL (含 Ca 0.02~0.2 mol) 放在 150 mL 烧杯中，加 1:1 HCl 2 滴，加热 1 min，除去 CO_2 ，冷却，将烧杯放在磁搅拌器上，杯下垫一张白纸，以便观察颜色变化。

给此液中加 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 3 滴中和 HCl，然后每 5 mL 待测液再加 1 滴 NaOH 和适量 K—B 指示剂，搅动以便形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

用 EDTA 标准溶液滴定，其终点由紫红色至蓝绿色。当接近终点时，应放慢滴定速度，5~10 s 加 1 滴。若无磁搅拌器时应充分搅动，谨防滴定过量，否则将会得不到准确终点。记下 EDTA 用量 (V_1)。

2. Ca、Mg 含量的测定：吸取土壤浸出液或水样 10~20 mL (每份含 Ca 和 Mg 0.01~0.1 mol) 放在 250 mL 的三角瓶中，加 1:1 HCl 2 滴摇动，加热至沸用 EDTA 标准溶液滴定，终点颜色由深红色到天蓝色，如加 KB 指示剂则终点颜色

由紫红变成蓝绿色，消耗 EDTA 量 (V_2)。

五、结果计算

$$\text{土壤水溶性钙}(1/2\text{Ca})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times V_1 \times 2 \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{土壤水溶性钙}(\text{Ca})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times V_1 \times ts \times 0.040}{m} \times 1000$$

$$\text{土壤水溶性镁}(1/2\text{Mg})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times (V_2 - V_1) \times 2 \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\text{Mg})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times (V_2 - V_1) \times ts \times 0.0244}{m} \times 1000$$

式中： V_1 ——滴定 Ca^{2+} 时所用的 EDTA 体积 (mL)；

V_2 ——滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量时所用的 EDTA 体积 (mL)；

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准溶液的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)；

ts ——分取倍数；

m ——烘干土壤样品的质量 (g)。