

用氟离子电极测定土壤溶液中 无机单核铝的实验验证¹⁾

徐仁扣 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008)

摘 要

本文在 Al-F 体系中, 验证了氟离子电极直接电位法测定和区分溶液中无机单核铝结果的可靠性. 研究表明, 氟离子电极直接电位法测定结果的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内. 在非 25℃ 条件下, 采用校正温度影响的平衡常数进行计算, 结果与 25℃ 条件下无明显差别. 对于我国南方大多数中等及其以下强度的酸性土壤, 可以用氟离子电极直接电位法测定和区分土壤溶液中的无机单核铝. 但对强酸性土壤, 由于溶液中 Al/F 比发生了改变, 溶液中游离氟离子的活度低于氟电极的检测下限, 不宜使用直接电位法. 从采自我国南方的几种酸性土壤的测定结果看, 中等及其以下强度酸性土壤的溶液中, Al-F 络合物是无机单核铝的主要形态.

关键词: 氟离子电极, 无机单核铝, 土壤溶液.

土壤溶液和水体中铝离子的形态区分多采用有机络合剂显色后定时比色, 再结合化学平衡计算来进行的^[1-4]. 近些年来, 氟离子电极法被应用于研究铝离子的形态区分, 并取得了一些进展. Lindsay^[5]从理论上提出了这一方法. David 等^[6]和 Driscoll 等^[7]将这一方法应用于土壤溶液中铝离子的形态区分的研究, 取得了满意的结果. Hodges^[8]将这一方法与其它四种常用的方法进行了比较, 结果表明这一方法有一些明显的优点. Munns 等^[9]将氟离子电极法与 8-羟基喹啉法和邻苯二酚紫法进行了比较. 结果表明, 氟离子电极法测定的结果远高于后两种方法, 特别在 pH 较高和铝离子浓度较低的情况下更是如此. 但作者未能找出产生这一差别的原因. 本文在 Al-F 体系中验证了氟离子电极方法测定结果的可靠性, 并探讨了其应用于土壤研究的可行性.

1 材料和方法

1.1 土壤样品

土壤样品分别采自广东、湖南、江西、福建和浙江, 经风干、磨细过 60 目筛备用.

1.2 仪器

1) 国家自然科学基金资助项目 (49401009, 49471041).

所用仪器有, pH/mV 计 (Orion 720 型), SY-2D 型电导仪 (本所工厂生产), pH 玻璃电极、电导电极、氟离子电极 (检测下限可达 $5 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 和甘汞电极 (均为江苏电分析仪器厂生产), 磁力搅拌器。

玻璃器皿对 F^- 离子有一定的吸附作用, 所以实验中所用容量器皿除移液管和容量瓶外, 均为聚乙烯塑料制品。容量器皿每次使用前均应在 $1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的硝酸中浸泡, 然后用去离子水洗涤干净。

1.3 溶液配制

铝标准溶液: 准确称取纯铝箔 (含量不少于 99.5%) 0.2698g, 在 20ml 浓 HCl 中完全溶解后, 移入 1.0L 容量瓶中定容至刻线, 此溶液浓度为 $0.01 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。以此溶液作母液, 根据需要配制其它浓度的铝标准溶液。

氟标准溶液: 准确称取在 120°C 下烘干 2h 的 NaF 4.199g, 溶解并定容至 1.0L, 得到浓度为 $0.100 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的氟标准溶液。其它浓度的标准溶液以此为母液稀释而成。氟标准溶液保存于塑料瓶中。

Al-F 合成液: 根据所需 Al-F 比, 分别取一定量铝标准液和氟标准液配制而成。为防止沉淀和聚合反应的发生, 先配制成 pH 较低的溶液, 然后用稀 NaOH 调至所需 pH, 并放置 2h, 使反应达平衡。

总离子强度调节剂 (TISAB): 称取 14.6g NaCl, 34.0g NaAc $\cdot$ 3H₂O, 105g 柠檬酸和 40.0g NaOH, 溶解并缓慢混合后配成 1.0L 溶液。

1.4 土壤溶液的提取

称取 50g 风干土于 100ml 离心管中, 加入 50ml 去离子水, 摇匀后振荡 2h, 放置 24h, 使固液相之间达到反应平衡, 然后离心过滤, 测定滤液的 pH 值、电导率、总氟浓度和游离氟的活度, 并根据化学平衡计算溶液中无机单核铝的形态分布。pH 值、电导率和游离氟的活度最好在溶液提取后马上测定, 放置时间不宜超过 24h, 以免溶液 pH 发生变化。采用较低的水土比是为了使实验条件尽量接近田间实际情况。

提取不同 pH 的酸性土壤溶液时, 称取 25g 风干土于 100ml 离心管中, 分别加入含不同浓度 KCl 的中性盐溶液 50ml, 振荡 2h, 放置 24h 后离心过滤。对强酸性土壤溶液, 采用我们建立的氟离子加入法测定和区分无机单核铝 (化学传感器, 16: 179—184)。

1.5 测定和计算

提取液中游离氟的活度, 用氟离子电极直接测定。测定提取液中总氟的浓度时, 取 25ml 待测液, 加 2ml TISAB 缓冲液, 摇匀放置 20min 后用氟电极测定。此时应用含同浓度 TISAB 的溶液制作标准曲线。

溶液中 Al^{3+} 的活度可根据化学平衡关系计算而得。计算中所用的平衡常数引自有关参考文献^[10,11]。土壤溶液中总氟包括游离氟 (以 F^- 形态存在), 与 Al, Fe 等络合的氟和与 H^+ 缔合的氟 (以 HF 形态存在), 有如下关系式:

$$[\text{F}]_{\text{总}} = [\text{F}^-] + [\text{Al-F}] + [\text{Fe-F}] + [\text{HF}] \quad (1)$$

Fe^{2+} 与氟形成的络合物的稳定常数很小 (FeF^+ 的 $1g\beta < 1.5$ ^[10]), 假设土壤溶液中 Fe^{2+} 浓度为 $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 以表 3 中土壤溶液中游离 F^- 离子的最大值 $6.6 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 计算, FeF^+ 的浓度为 $2 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 而表 3 中总氟的浓度在 $5.62 \times 10^{-6} - 1.95 \times 10^{-5}$ 范围

内, 由于旱地土壤处于氧化状态, 水溶态 Fe^{2+} 远低于 $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [12], Fe^{2+} 对溶液中总氟的影响完全可忽略不计. 但对淹水土壤如水稻土, 必须考虑 Fe^{2+} 对总氟的影响. 土壤溶液中 Fe^{3+} 浓度一般极低, 如以溶解度最大的无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积计算, pH 4.0 时 Fe^{3+} 浓度约为 $10^{-8} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Fe^{3+} -F 络合物的稳定常数 $\lg \beta_1 = 6$, $\lg \beta_2 = 9$ [5]), 若以游离 F^- 离子为 $6.6 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 计算, 与 Fe^{3+} 络合的氟的浓度约为 $1.1 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 而 pH 4.5 时, Fe^{3+} 浓度仅为 $10^{-10} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 因此, Fe^{3+} 对总氟的影响也可以忽略. 从上述讨论来看, 除淹水土壤外, 式 (1) 中的 $[\text{Fe-F}]$ 项可以忽略. 此时式 (1) 变为:

$$[\text{Al-F}] = [\text{F}]_{\Sigma} - [\text{F}^-] - [\text{HF}] \quad (2)$$

当已知溶液中的总氟浓度 $[\text{F}]_{\Sigma}$ 、游离氟浓度 $[\text{F}^-]$ 和 pH 时, 即可求得与铝络合的氟浓度 $[\text{Al-F}]$. 溶液中的 Al-F 络合物包括不同化学计量比的一系列络合物, 有:

$$[\text{Al-F}] = [\text{AlF}^{2+}] + 2[\text{AlF}_2^+] + 3[\text{AlF}_3^0] + \cdots + 6[\text{AlF}_6^{3-}] \quad (3)$$

根据质量作用定律:

$$[\text{Al-F}] = (\text{Al}^{3+}) \left[\frac{k_1 (\text{F}^-)}{\gamma_{\text{AlF}^{2+}}} + \frac{2k_2 (\text{F}^-)^2}{\gamma_{\text{AlF}_2^+}} + \frac{3k_3 (\text{F}^-)^3}{\gamma_{\text{AlF}_3^0}} + \cdots + \frac{6k_6 (\text{F}^-)^6}{\gamma_{\text{AlF}_6^{3-}}} \right] \quad (4)$$

式中, $\gamma_{\text{AlF}^{2+}}$, $\gamma_{\text{AlF}_2^+}$, $\gamma_{\text{AlF}_3^0}$, $\cdots$, $\gamma_{\text{AlF}_6^{3-}}$ 分别为 AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3^0 , $\cdots$, AlF_6^{3-} 的活度系数. k_1 , k_2 , k_3 , $\cdots$, k_6 分别为 Al-F 络合物的稳定常数.

离子活度系数可用 Davies (1962) 建议的方程计算 [13]:

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0.3I \right)$$

γ_i 为离子 i 的活度系数, I 为离子强度, Z_i 为离子 i 的电荷数, A 为常数 0.509.

离子强度 I 可根据 Griffin 和 Jurinak (1973) 建议的经验方程计算 [14]: $I = 0.013EC$, 其中 EC 为电导率, 单位为 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. 不同温度下测得的电导率须换算成 25℃ 时的值. 校正时按温度每升高 1℃, 电导率增大 2% [15].

根据式 (4) 可以求出 Al^{3+} 的活度:

$$(\text{Al}^{3+}) = [\text{Al-F}] / \left[\frac{k_1 (\text{F}^-)}{\gamma_{\text{AlF}^{2+}}} + \frac{2k_2 (\text{F}^-)^2}{\gamma_{\text{AlF}_2^+}} + \frac{3k_3 (\text{F}^-)^3}{\gamma_{\text{AlF}_3^0}} + \cdots + \frac{6k_6 (\text{F}^-)^6}{\gamma_{\text{AlF}_6^{3-}}} \right] \quad (5)$$

用 (Al^{3+}) 可以求出其它无机单核形态的铝. 式中, $[\]$ 表示浓度, $(\)$ 表示活度.

La^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} 和 Zr^{4+} 等离子能与 F^- 形成稳定的络合物, 可能会影响到方程 (2) 的结果. 但由于这些元素在土壤中含量很低, 且土壤对这些高价离子有很强的吸附作用, 这些离子进入土壤溶液的量极其微小, 可以忽略其对总氟的影响. Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子虽可与 F^- 形成沉淀, 但当土壤溶液与固相分离后, 溶液中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 不影响氟的测定. SiO_2 与 HF 反应生成 H_2SiF_6 , 但 F^- 一般不与 SiO_2 作用, 因此, 土壤溶液中 SiO_2 与氟的作用也可忽略.

1.6 邻苯二酚紫比色法测定溶液总铝

取一定量待测液于 30ml 塑料瓶中, 加去离子水使总体积为 18ml, 加 0.5ml 含 10% 盐酸羟胺和 0.1% 邻菲罗啉的混合液, 加 1.5ml 0.04% 的邻苯二酚紫溶液, 加 5ml 30% 的六次甲基四胺溶液使溶液 pH 保持在 6.1—6.2 之间, 混匀显色 40min 后, 在 585nm 下测定吸光度, 在相同条件下制作铝标准曲线.

2 结果与讨论

2.1 测定值与理论值的比较

氟离子电极法测定平衡体系中游离氟离子活度, 并经过化学平衡计算求得各无机单核铝。体系中与平衡有关的任一组分浓度的改变, 都将使平衡发生移动, 所以无法通过求回收率来验证实验结果的可靠性。本工作通过比较 Al-F 体系中氟电极法测定的总无机单核铝与加入的总铝来验证结果的可靠性。由于实验中采用较大的 F/Al 比和较低的 pH, 可以忽略溶液中铝离子的聚合作用。表 1 列出了在 Al-F 体系中用氟电极法测定的不同 pH, 不同离子强度和不同 F^- , Al^{3+} 浓度下溶液中无机单核铝的浓度。从表中测定值与加入值的比较可见, 测定的相对误差从 -4.7% 到 2.8%, 在 $\pm 5\%$ 范围内, 说明该方法只要使用得当, 能够获得满意的结果。

表 1 Al-F 体系的组成及不同形态铝离子的浓度 (25°C , $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)¹⁾

Table 1 Composition of Al-F system and concentrations of various species of the monomeric aluminum in solution (25°C , $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

pH	离子 强度	加入 总 Al	游离 F^-	Al^{3+}	AlF^{2+}	AlF_2^+	AlF_3^0	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)^+$	测定 总 Al	相对 误差
4.53	0.0001	10	1.75	0.299	4.97	4.16	0.091	0.091	0.025	9.61	-3.9%
4.0	0.0001	10	1.63	0.333	5.15	4.07	0.084	0.033	0.003	9.67	-3.3%
4.4	0.01	10	1.61	0.618	5.96	3.53	0.064	0.093	0.017	10.28	2.8%
3.96	0.01	10	1.58	0.623	5.91	3.45	0.062	0.034	0.023	10.1	1.0%
4.07	0.0004	100	2.92	1.90	42.2	52.6	1.83	0.18	0.021	98.7	-1.3%

1) F : Al 为 1.5 : 1.

2.2 温度对测定结果的影响

到目前为止, 用氟离子电极法研究铝离子的形态时, 都是在 25°C 条件下测定和计算的。本工作测定了不同温度和不同 pH 下 Al-F 体系中游离氟的活度, 并用校正了温度影响的平衡常数计算各种形态铝离子的浓度, 计算结果列于表 2。计算中所用的平衡常数与温度的关系引自有关文献^[11]。比较表 2 中测定的总铝浓度与加入的总铝的浓度, 可见其相对误差在 $\pm 5\%$ 以内, 与 25°C 时测定结果的相对误差无明显差异。需要说明的是, 温度的改变将使化学平衡发生移动, 因此, 在测定过程中保持温度基本不变是必需的。

2.3 氟电极法应用于土壤研究的可行性

土壤溶液中的总氟很容易用氟离子电极测定, 而土壤溶液中的游离氟受溶液中总氟、Al/F 比、pH 等的影响, 因此, 准确测定溶液中的游离氟是这一方法的关键。表 3 是用氟电极法测得的我国南方一些酸性土壤的水提液的氟离子含量和无机单核铝的形态分布。对大多数中等及其以下强度的酸性土壤, 其 1 : 1 (土液比) 提取液中游离氟离子的活度一般在氟电极测定的线性范围内 ($5 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 可以采用直接电位法进行测定。由于氟离子对铝有很强的络合能力, 随着酸度的增加, 情况将发生变化。表 4 是采自江西

进贤发育于第四纪红色粘土上的红壤,用不同浓度 KCl 的提取液中(土液比为 1:2)氟离子的浓度和主要形态无机单核铝的活度.可见随 pH 的降低,铝离子活度明显增加.虽然溶液中总氟的浓度也随 pH 的降低而增加,但增加的幅度小于铝离子,所以溶液中游离氟离子的活度随 pH 而显著降低,以至远远低于氟电极的检测下限,此时就不能用氟电极直接电位法研究铝的形态.因此,对强酸性土壤中铝离子的形态的研究,氟电极直接电位法是不适用的.用氟离子加入法(表 4)来测定强酸性矿质土壤溶液中低浓度的游离 F^- 离子,并计算无机单核铝的形态,取得了满意结果.

表 2 温度对测定结果的影响 ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)¹⁾

Table 2 Effect of temperature on determination results ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

温度/℃	pH	游离 F^-	Al^{3+}	AlF^{2+}	AlF_2^+	AlF_3	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	测定总 Al	相对误差
32	4.11	1.60	0.344	5.2	4.07	0.001	0.065	0.011	9.77	-2.3%
32	4.38	1.70	0.326	5.05	4.11	0.088	0.11	0.036	9.71	-2.9%
19	4.52	1.78	0.29	4.88	4.19	0.092	0.06	0.034	9.52	-4.8%
18	3.97	1.59	0.37	5.34	3.89	0.086	0.021	0.008	9.7	-3.0%
15	3.97	1.63	0.368	5.27	3.91	0.09	0.018	0.005	9.7	-3.0%

1) 加入总 Al 为 $10\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, F:Al 为 1.5:1.

在我国南方酸性土壤地区,强酸性土壤所占的比例一般较小.根据第二次全国土壤普查资料,浙江、江西和湖南三省 $pH < 4.5$ 的强酸性土壤分别占各省土壤总面积的 0.89%, 9.83% 和 4.0%. 用氟电极直接电位法研究酸性土壤中铝的形态是可行的.

表 5 所列是江西红壤的酸性提取液分别用氟电极法和邻苯二酚紫比色法测定的总铝结果的比较,因为是底层土壤,可以忽略有机络合态铝,所以比色法测定的亦为总无机铝.由表中结果可见,两种方法测定的结果基本一致,两者之间的相对偏差小于 5%. 这也说明在计算过程中忽略 Fe 等对总氟的影响是合理的.

表 3 土壤提取液中 F^- 的浓度及主要单核无机铝的形态分布¹⁾

Table 3 Concentrations of F^- and major species of inorganic monomeric aluminum in soil solution

土壤	采样点	采样深 (cm)	pH	总 F	游离 F	Al^{3+}	AlF^{2+}	AlF_2^+	AlF_3	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)_2^+$
($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)											
红壤	江西进贤	50—110	4.66	9.55	4.68	0.02	0.8	1.88	0.11	0.008	0.002
红壤	浙江永嘉	20—60	4.84	8.32	6.6	0.004	0.24	0.78	0.07	0.002	0.010
红壤	浙江金华	0—20	4.57	10.6	1.0	0.14	2.7	2.55	0.06	0.03	0.006
红壤	浙江金华	20—60	4.58	7.94	2.75	0.05	1.22	1.69	0.06	0.02	0.004
红壤	安徽屯溪	0—20	4.46	19.5	0.54	1.98	10.7	2.87	0.02	0.37	0.046
红壤	安徽屯溪	20—60	4.52	12.3	1.15	0.40	4.61	2.66	0.04	0.12	0.025
黄壤	福建龙岩	20—50	4.64	5.62	2.62	0.03	0.76	0.97	0.03	0.007	0.001
红壤	湖南长沙	0—15	4.83	16.0	4.51	0.04	1.84	3.88	0.22	0.01	0.003
赤红壤	广州五山	0—10	5.12	7.29	4.51	0.01	0.41	0.86	0.05	0.006	0.002
红壤	福建永春	0—20	4.96	11.9	3.24	0.06	1.88	2.86	0.12	0.025	0.006

1) 铝离子和游离 F 为活度, 总 F 为浓度.

表 4 江西红壤酸性提取液的组成和铝离子的主要形态 ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)¹⁾Table 4 Concentrations of F^- and major species of monomeric aluminum in red soil solution from Jiangxi ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

pH	总 F	游离 F	Al^{3+}	AlF^{2+}	AlF_2^+	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$
4.54	8.7	1.1	0.3	3.24	1.77	0.08	0.016
4.49	11.7	0.37	1.97	7.3	1.29	0.41	0.058
4.36	15.5	0.14	8.4	11.7	—	1.27	0.13
4.29	21.0	0.085	17.4	14.8	—	2.27	0.26
4.20	32.3	0.058	35.8	20.7	—	3.8	0.35

1) 铝离子和游离 F 为活度, 总 F 为浓度.

表 5 两种方法测定总铝结果的比较

Table 5 Comparison between results of the two methods

pH	F 电极法/ $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	比色法/ $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	相对偏差/%
4.43	14.6	14.5	0.31
4.16	82.0	81.0	0.6
4.02	184	174	2.8
3.84	500	513	1.3

从表 3 和表 4 的结果, 我们可以对土壤溶液中无机单核铝的形态分布有一初步概念. 对于中等及其以下强度的酸性土壤, Al-F 络合物是无机单核铝的主要形态, 并占有绝对的比例. 而各种 Al-F 络合物之间的相对比例, 则主要决定于土壤溶液中游离 F^- 离子活度大小. 随着土壤酸度的增加, Al^{3+} 在无机单核铝中所占的比例逐渐增加, 并成为主要形态离子, 所以强酸性土壤中 Al^{3+} 和 Al-F 络合物是主要形态的无机单核铝. 随着 pH 降低, AlOH^{2+} 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 的活度也显著增大.

参 考 文 献

- [1] Bloom R R et al., The Spectrophotometric and Fluorometric Determination of Aluminum with 8-hydroquinoline and Butyl Acetate Extraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978, **42**: 713—716
- [2] Bersillon J L et al., Characterization of Hydroxyaluminum Solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, **44**: 630
- [3] Seip H M et al., Aluminum Speciation: Comparison of Two Spectrophotometric Analytical Methods and Observed Concentrations in some Acidic Aquatic Systems in Southern Norway. *Water, Air and Soil Pollution*, 1984, **23**: 81—95
- [4] Wright R J et al., 1987, Estimation of Phytotoxic Aluminum in Soil Solution Using Three Spectrophotometric Methods. *Soil Sci.*, 1987, **144**: 224—232
- [5] Lindsay W L, Chemical Equilibria in Soils. Wiley, 1979, New York
- [6] David M B, Driscoll C T, Aluminum Speciation and Equilibria in Soil Solutions of a Haplorthod in the Adirondack Mountains (New York, U. S. A.). *Geoderma*, 1984, **33**: 297—318
- [7] Driscoll C T et al., Aluminum Chemistry in a Forested Spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1985, **49**: 437
- [8] Hodges S C, Aluminum Speciation: a Comparison of Five Methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, **51**: 57

- [9] Munns D N et al. , Determination of Aluminum Activity from Measurements of Fluoride in Acid Soil Solutions. *Journal of Soil Sci.* , 1992, **43** : 441—446
- [10] 常文保、李克安编, 简明分析化学手册. 第 85 页, 1981, 北京大学出版社
- [11] Nordstrom D K, Howard M M, Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Aluminum Species. in *The Environmental Chemistry of Aluminum* (Edited by Sposito G). 1989, CRC Press, Inc
- [12] 于天仁、季国亮等著, 可变电荷土壤的电化学, p. 309, 1996, 科学出版社
- [13] Davies C W, Ion Association. Butterworths, 1962, London
- [14] Griffin R A, Jurinak J J, Estimation of Activity Coefficients from the Electrical Conductivity of Natural Aquatic Systems and Soil Extracts. *Soil Sci.* , 1973, **116** : 26—30
- [15] Yu T R, Ji G L, Electrochemical Method in Soil and Water Research. 1993, Pergamon Press

1996 年 7 月 17 日收到.

EXPERIMENTAL VERIFICATION OF FLUORIDE ELECTRODE PROCEDURE FOR CHARACTERIZATION OF INORGANIC MONOMERIC ALUMINUM SPECIES IN SOIL SOLUTIONS

Xu Renkou Ji Guoliang

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

ABSTRACT

The reliability of fluoride electrode direct potentiometry for characterization of inorganic monomeric aluminum in Al-F system was verified and the feasibility of this method used for soil solutions was studied. The results indicated that the relative error for this method is within the range of $\pm 5\%$. If the equilibrium constants corrected for effect of temperature were used in equilibrium calculations at the temperature other than 25°C , the results will be not different from that at 25°C . For most acid to weak acid soils in south of China, it is feasible to use this procedure to characterize the inorganic monomeric aluminum. But this procedure is not suitable for strongly acid soils ($\text{pH} < 4.5$), because the fluoride activity in soil solutions is lower than the detection limit of fluoride electrode due to the Al/F ratio changes with soil pH. The results from some acid soils in south of China indicated that the Al-F complexes in acid to weak acid soil solutions were major inorganic monomeric aluminum.

Keywords: the inorganic monomeric aluminum, fluoride electrode procedure, soil solutions.