

土壤有机碳测定方法

(重铬酸钾容量法 滴定仪)

一、方法原理

在外加热的条件下（油浴温度为 180℃，沸腾 5 min），用一定浓度的重铬酸钾—硫酸溶液氧化土壤有机质（碳），剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁来滴定，从所消耗的重铬酸钾量，计算有机碳的含量。

本方法测得的结果，与干烧法对比，只能氧化 90 % 的有机碳，因此将测得的有机碳乘上校正系数 1.1，以计算有机碳量。在氧化和滴定过程中的化学反应如下：



在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中用 Fe²⁺ 滴定 Cr₂O₇²⁻ 时，其滴定曲线的突跃范围为 1.22~0.85V。

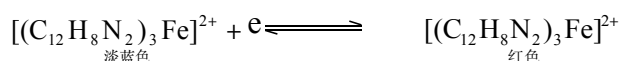
表 1.2-1 滴定过程中使用的氧化还原指示剂有下列四种

指示剂名称	E ₀	本身变色 氧化—还原	Fe ²⁺ 滴定 Cr ₂ O ₇ ²⁻ 时的变 色 氧化—还原	特 点
二苯胺	0.76V	深蓝→无色	深蓝→绿	须加 H ₃ PO ₄ ；近 终点须烈摇动， 较难掌握
二苯胺磺酸钠	0.85V	红紫→无色	红紫→蓝紫→绿	须加 H ₃ PO ₄ ；终 点稍难掌握
2-羧基代二苯胺	1.08V	紫红→无色	棕红→紫→绿	不必加 H ₃ PO ₄ ； 终点易于掌握
邻啡罗啉	1.11V	淡蓝→红	橙→灰绿→淡绿→	不加 H ₃ PO ₄ ；终

色 砖红 点易于掌握

从表 1.2-1 中，可以看出每种氧化还原指示剂都有自己的标准电位 (E_0)，邻啡罗啉 ($E_0=1.11\text{ V}$)，2-羧基代二苯胺 ($E_0=1.08\text{ V}$)，以上两种氧化还原指示剂的标准电位 (E_0)，正落在滴定曲线突跃范围之内，因此，不需加磷酸而终点容易掌握，可得到准确的结果。

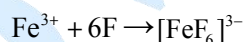
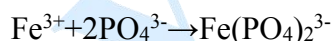
例如：以邻啡罗啉亚铁溶液（邻二氮啡亚铁）为指示剂，三个邻啡罗啉（ $C_{12}H_8H_2$ ），则变为淡蓝色的正铁铬合物，其反应如下：



滴定开始时以重铬酸钾的橙色为主，滴定过程中渐现 Cr^{3+} 的绿色，快到终点变为灰绿色，如标准亚铁溶液过量半滴，即变成砖红色，表示终点已到。

但用邻啡罗啉的一个问题是指示剂往往被某些悬浮土粒吸附，到终点时颜色变化不清楚，所以常常在滴定前将悬浊液在玻璃滤器上过滤。

从表 1.2-1 中也可以看出，二苯胺、二苯胺磺酸钠指示剂变色的氧化还原标准电位 (E_0) 分别为 0.76 V、0.85 V。指示剂变色在重铬酸钾与亚铁滴定曲线突跃范围之外。因此使终点后移，为此，在实际测定过程中加入 NaF 或 H_3PO_4 络合 Fe^{3+} ，其反应如下：



加入磷酸等不仅可消除 Fe^{3+} 的颜色, 而且能使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 体系的电位大大降低, 从而使滴定曲线的突跃电位加宽, 使二苯胺等指示剂的变色电位进入突跃范围之内。

根据以上各种氧化还原指示剂的性质及滴定终点掌握的难易，推荐应用 2-羧基代二苯胺，价格便宜，性能稳定。

二、主要仪器

油浴消化装置（包括油浴锅和铁丝笼）、可调温电炉、秒表、自动控温调节器。

三、试剂

1. $0.8000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 标准溶液: 称取经 130°C 烘干的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, GB642-77, 分析纯) 39.2245 g 溶于水中, 定容于 1000 mL 容量瓶中。
2. H_2SO_4 : 浓硫酸 (H_2SO_4 , GB625-77, 分析纯)。
3. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液: 称取硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, GB664-77, 化学纯) 56.0 g 溶于水中, 加浓硫酸 5mL, 稀释至 1L。
4. 指示剂
 - (1) 邻啡罗啉指示剂: 称取邻啡罗啉 (GB1293-77, 分析纯) 1.485 g 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.695 g, 溶于 100 mL 水中。
 - (2) 2-羧基代二苯胺 (O-phenylanthranilic acid, 又名邻苯氨基苯甲酸, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$) 指示剂: 称取 0.25 g 2-羧基代二苯胺于小研钵中研细, 然后倒入 100 mL 小烧杯中, 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 12 mL, 并用少量水将研钵中残留的试剂冲洗入 100 mL 烧杯中, 将烧杯放在水浴上加热使其溶解, 冷却后稀释定容到 250 mL, 放置澄清或过滤, 用其清液。
5. Ag_2SO_4 : 硫酸银 (Ag_2SO_4 , HG3-945-76, 分析纯), 研成粉末。
6. SiO_2 : 二氧化硅 (SiO_2 , Q/HG22-562-76, 分析纯), 粉末状。

四、操作步骤

称取通过 0.149 mm(100 目)筛孔的风干土样 0.1~1 g(精确到 0.0001 g)^(注1), 放入一干燥的硬质试管中, 用移液管准确加入 $0.8000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 标准溶液 5 mL (如果土壤中含有氯化物需先加 Ag_2SO_4 0.1 g)^(注2,3), 再加入浓 H_2SO_4 5 mL 充分摇匀^(注4), 管口盖上弯颈小漏斗, 以冷凝蒸出水汽。

将 8~10 个试管放入自动控温的铝块管座中 (试管内的液温控制在 170°C 左右), [或将 8~10 个试管盛于铁丝笼中 (每笼中均有 1~2 个空白试管), 放入温度为 $185\sim 190^\circ\text{C}$ 的石蜡油浴锅^(注5,6)中, 要求放入后油浴锅温度下降至 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 左右, 以后必须控制电炉, 使油浴锅内温度始终维持在 $170\sim 180^\circ\text{C}$], 待试管内液

体沸腾发生气泡时开始计时^(注7)，煮沸 5 min^(注8)，取出试管（用油浴法，稍冷，擦净试管外部油液）。

冷却后，将试管内容物倾入 250 mL 三角瓶中，用水洗净试管内部及小漏斗，使三角瓶内溶液总体积为 60~70 mL，保持混合液中（1/2H₂SO₄）浓度为 2~3 mol·L⁻¹，然后加入 2-羧基代二苯胺指示剂 12~15 滴，此时溶液呈棕红色。用标准的 0.2 mol·L⁻¹ 硫酸亚铁滴定，滴定过程中不断摇动内容物，直至溶液的颜色由棕红经紫色变为暗绿（灰蓝绿色），即为滴定终点。如用邻啡罗啉指示剂，加指示剂 2~3 滴，溶液的变色过程中由橙黄→蓝绿→砖红色即为终点，记取 FeSO₄ 滴定 mL 数（V）。

每一批（即上述每铁丝笼或铝块中）样品测定的同时，进行 2~3 个空白试验，即取 0.5g 粉状二氧化硅代替土样，其他步骤与试样测定相同。记取 FeSO₄ 滴定 mL 数（V₀），取其平均值。

五、结果计算

$$\text{土壤有机碳 (g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\frac{c \times 5}{V_0} \times (V_0 - V) \times 10^{-3} \times 3.0 \times 1.1}{m \times k} \times 1000$$

式中：c——0.8000 mol·L⁻¹(1/6K₂Cr₂O₇)标准溶液的浓度；

5——重铬酸钾标准溶液加入的体积（mL）；

V₀——空白滴定用去 FeSO₄ 体积（mL）；

V——样品滴定用去 FeSO₄ 体积（mL）；

3.0—— $\frac{1}{4}$ 碳原子的摩尔质量（g·mol⁻¹）；

10⁻³——将 mL 换算为 L；

1.1——氧化校正系数；

m——风干土样质量（g）；

k——将风干土换算成烘干土的系数（即为 1-W%，W%：风干土样含水量）。

$$\text{土壤有机质 (g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{土壤有机碳 (g} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 1.724$$

式中：1.724——土壤有机碳换成土壤有机质的平均换算系数。

六、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 , 30~34.