

植物有机碳的测定—重铬酸钾容量法（外加热法）

有机碳 重铬酸钾-浓硫酸外加加热法 德国普兰德 Titrette 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—硫酸溶液氧化有机碳，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：



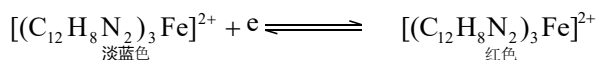
在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中用 Fe^{2+} 滴定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时,其滴定曲线的突跃范围为 $1.22 \sim 0.85 \text{V}$ 。

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 $Cr_2O_7^{2-}$ 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_3PO_4 ；近终点须剧烈摇动，较难掌握
二苯胺磺酸钠	0.85V	红紫→无色	红紫→蓝紫→绿	须加 H_3PO_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_3PO_4 ；终点易于掌握
邻啡罗啉	1.11V	淡蓝→红色	橙→灰绿→淡绿→砖红	不加 H_3PO_4 ；终点易于掌握

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。

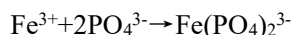
例如：以邻啡罗啉亚铁溶液（邻二氮啡亚铁）为指示剂，三个邻啡罗啉（ $C_{12}H_8H_2$ ），则变为淡蓝色的正铁铬合物，其反应如下：

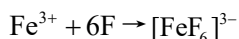


滴定开始时以重铬酸钾的橙色为主, 滴定过程中渐现 Cr^{3+} 的绿色, 快到终点变为灰绿色, 如标准亚铁溶液过量半滴, 即变成砖红色, 表示终点已到。

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. $1.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 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) 58.8368g 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. 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) 84.0 g 溶于水中，加浓硫酸 7.5mL，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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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) 筛孔的风干样品 0.1xxxg (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 $1.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 标准溶液 5 mL，再加入浓 H_2SO_4 5 mL 充分摇匀。

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，使三角瓶内溶液总体积为 60~70 mL，保持混合液中 ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 浓度为 $2\sim 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，然后加入邻啡罗啉指示剂 4~5 滴，此时溶液呈黄中带绿色。用标准的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 FeSO_4 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 粉末二氧化硅代替土样，其他步骤与试样测定相同。记取 FeSO_4 滴定 mL 数 (V_0)，取其平均值。

五、结果计算

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

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)；

V_0 ——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·L⁻¹)；

10⁻³——将 mL 换算为 L；

1.1——氧化校正系数；

m ——风干样品质量 (g)；

k ——将风干样品换算成烘干样品的系数 (即为 1-W%,W%:风干样品含水量)。

NoveBio