## 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：

2K2Cr2O7+8H2SO4+3C→2K2SO4+2Cr2(SO4)3+3CO2↑+8H2O

K2Cr2O7+6FeSO4+7H2SO4→K2SO4+Cr2(SO4)+3Fe2(SO4)3+7H2O

在1 mol·L-1H2SO4溶液中用Fe2+滴定时，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* | *E0* | *本身变色*  *氧化—还原* | *Fe2+滴定时的变色*  *氧化—还原* | **特 点** |
| 二苯胺 | 0.76V | 深蓝→无色 | 深蓝→绿 | 须加H3PO4；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H3PO4；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H3PO4；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H3PO4；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（E0），邻啡罗啉（E0=1.11 V），2-羧基代二苯胺（E0=1.08 V），以上两种氧化还原指示剂的标准电位（E0），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（C12H8H2），则变为淡蓝色的正铁铬合物，其反应如下：

e 

滴定开始时以重铬酸钾的橙色为主，滴定过程中渐现Cr3+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呼附，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（E0）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H3PO4络合Fe3+，其反应如下：

Fe3++2PO43-→Fe(PO4)23-

→

加入磷酸等不仅可消除Fe3+的颜色，而且能使Fe3+/Fe2+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 mol·L-1(1/6K2Cr2O7) 标准溶液：称取经130℃烘干的重铬酸钾(K2Cr2O7，GB642-77，分析纯)58.8368g溶于水中，定容于1000 mL容量瓶中。

2．H2SO4：浓硫酸（H2SO4，GB625-77，分析纯）。

3．FeSO4溶液：称取硫酸亚铁（FeSO4·7H2O，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FeSO4·7H2O 0.695 g，溶于100 mL水中。

（2）2-羧基代二苯胺（O-phenylanthranilicacid，又名邻苯氨基苯甲酸，C13H11O2N）指示剂：称取0.25 g2-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 mol·L-1NaOH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．Ag2SO4：硫酸银（Ag2SO4，HG3-945-76，分析纯），研成粉末。

6．SiO2：二氧化硅（SiO2，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 mol·L-1 (1/6 K2Cr2O7)标准溶液5 mL，再加入浓H2SO4 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℃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185~190℃的石蜡油浴锅(注5,6)中，要求放入后油浴锅温度下降至170~180℃左右，以后必须控制电炉，使油浴锅内温度始终维持在170~180℃]，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（1/2H2SO4）浓度为2~3 mol·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 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**



式中：*c*——1.2000 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——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）。