

## 土壤全硫的燃烧测定法

过兴度 刘多森

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤全硫(S)的平均含量为0.05%<sup>[1]</sup>,即1克土壤平均含S为0.5毫克。通常采用干灰化法或湿灰化法测定土壤全硫量,但是都有大量的有机结合态硫在灰化过程中挥发而损失掉,同时用氯化钡作沉淀剂的重置法在测定时手续烦琐,特别是对于含硫量较低的土壤样品来说,均不能得到满意的结果。国外曾报导过燃烧法测定矿物和冶金材料中的含硫量,即将样品密封通氧气的条件下于2600°F(相当于1400°C)燃烧,再测定含硫化合物分解放出的SO<sub>2</sub>量<sup>[2]</sup>。我国矿岩分析工作者将燃烧法改进成在通空气条件下于1250°C燃烧样品<sup>[3]</sup>。我们又在此基础上把燃烧法用于测定土壤全硫含量。这个方法比重置法快速,而且又较干灰化法和湿灰化法具有更多的优越性,有利于大批土样的分析。

### 试 剂

1. 0.2N 盐酸。

2. 1% 淀粉溶液:称5克可溶性淀粉,10毫克碘化汞(HgI<sub>2</sub>·以防止微生物活动,便于保存),加少量水搅匀,倒入500毫升正在沸腾的蒸馏水中,继续煮沸几分钟直至溶液透明,冷却澄清,使用上部清液。

3. 0.0500N 重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)标准溶液:称2.4515克在130°C烘过3小时的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,用少量水溶解后,移入1升容量瓶中,加水至刻度,摇匀备用。

4. 0.05N 硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)标准溶液:称12.4克Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,溶于200毫升水中,加0.2克碳酸钠(以防止微生物活动及硫代硫酸钠分解),溶解后用水稀释至1升。配制溶液所用的水均应预先煮沸,以便灭菌和除去CO<sub>2</sub>,冷却后使用。溶液应保存于暗色瓶中,并使之不接触空气。放置8—14天后再按下述方法标定其浓度。

吸取10毫升0.0500N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>标准溶液,放入10毫升三角瓶中,加0.4克KI,溶解后,加1毫升1:1盐酸,放置暗处5分钟,然后以大约20毫升水稀释,用待标定的约0.05N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液滴定,使溶液从I<sub>2</sub>显示的棕红色变为绿黄色时,加1毫升1%淀粉溶液,即变为蓝色,继续用Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液滴定,到终点时溶液从蓝色变为由Cr<sup>+++</sup>显示的亮绿色,计算出Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准溶液的准确浓度。在滴定时,淀粉指示剂不能加入过早,否则将加大Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用量,致使其浓度计算偏低。

5. 0.005N 碘酸钾(KIO<sub>3</sub>)标准溶液:称0.18克KIO<sub>3</sub>,溶解于含有4克KI和1克KOH或NaOH的热溶液中,冷却,稀释至1升,摇匀。按下述方法标定其浓度。

吸取50毫升待标定的KIO<sub>3</sub>溶液,放入100毫升三角瓶中,加10毫升1:1盐酸,立即用刚标定过的0.05N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准溶液滴定,使溶液从棕红色变为浅黄色时,加2毫升1%淀粉溶液,继续滴定至溶液从蓝色变为无色即到达终点。

计算公式如下:

$$T = \frac{N_1 \times V_1}{50} \times 16.03 = \text{KIO}_3 \text{的当量浓度}(N) \times 16.03 \text{(毫克/毫升)}$$

T—标准碘酸钾溶液对硫的滴定度(毫克/毫升)。

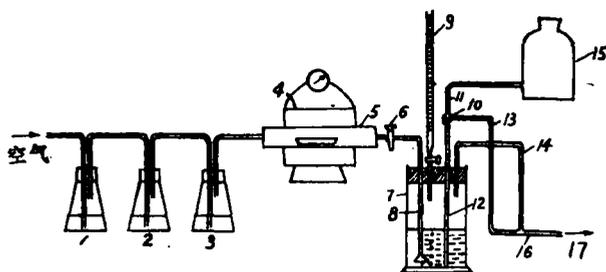
$N_1$ —标准硫代硫酸钠溶液的浓度(当量)，

$V_1$ —标准硫代硫酸钠溶液消耗量(毫升)。

16.03—即硫在  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  中的氧化当量

$\text{KIO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液必须每个月左右重新标定一次。

### 仪器装置(见图)



燃烧法测定硫的装置图

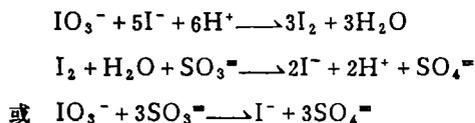
- |                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| 1. 盛有 5% 硫酸铜溶液的洗气瓶 | 2. 盛有 5% 高锰酸钾溶液的洗气瓶 |
| 3. 盛有浓硫酸的洗气瓶       | 4. 管式电炉             |
| 5. 燃烧管和燃烧舟         | 6. 二通活塞             |
| 7. 吸收装置            | 8. 砂芯漏斗或圆形玻璃漏斗      |
| 9. 滴定管             | 10. 三通活塞            |
| 11. 12. 13. 三通玻璃管  | 14. 橡皮导管            |
| 15. 盛吸收液的下口瓶       | 16. T形管             |
| 17. 抽气水泵或抽气马达      |                     |

### 方法原理和测定手续

将装有硅碳棒的高温管状燃烧炉升温到  $1250^\circ\text{C}$  左右，在吸收瓶中加入 500 毫升  $0.2N$  盐酸和 30 毫升 1% 淀粉溶液。用抽气法调节气流速度，使空气顺序通过各盛有 5% 硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )溶液(用于除去空气中可能存在的  $\text{H}_2\text{S}$ )、5% 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )溶液(除去还原性气体)、浓硫酸的三个洗气瓶，然后进入燃烧管，再通入盛有盐酸淀粉吸收液的吸收瓶底部，最后进入真空泵。用碘酸钾( $\text{KIO}_3$ )标准溶液滴定吸收液，使之从无色变为浅蓝色。

打开燃烧管的进气端，将盛有 0.5—1.5 克土样(样品重量视土壤全 S 量而定)的燃烧舟送入燃烧管的最热处，迅速把燃烧管与其进气管重新接通，土样中含硫化合物经燃烧而分解释放出  $\text{SO}_2$  气体，随流动的空气通入吸收液，立即用  $\text{KIO}_3$  标准溶液滴定(用 10 毫升滴定管，刻度 0.05 毫升)，使吸收液始终保持通入  $\text{SO}_2$  前的浅蓝色(决不可使溶液变为无色)，并在 3 分钟内不褪色，即到达终点。打开燃烧管的进气端，用耐高温的铁钩取出测定过的燃烧舟，并将另一装有待测土样的燃烧舟送入燃烧管中，……继续进行测定，而不需要更换吸收液。测定一个样品，一般只需要 6—10 分钟。

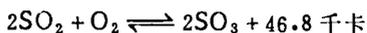
SO<sub>2</sub> 气体进入吸收液后,即形成亚硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)。在用 KIO<sub>3</sub> 标准溶液滴定吸收液内 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的过程中,发生的反应如下:



而 I<sub>2</sub> 能同淀粉生成蓝色的吸附物质。这就是用 KIO<sub>3</sub> 标准溶液滴定吸收液中 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的主要原理。

为使 SO<sub>2</sub> 气体能尽量完全地被吸收液吸收,应在通入吸收液底部的进气管末端砂芯漏斗的面上盖以耐酸的尼龙布,以便出气均匀,减小气泡;并宜在吸收瓶中盛吸收液部分横放二片白色塑料纱布,以延长气泡穿过吸收液的时间;吸收瓶也以细而高为宜;但最重要的,是在滴定过程中要保持稍过量的 I<sub>2</sub>,即吸收液的浅蓝色在滴定过程中要尽量保持原来的深度,如变为无色的时间太长,则 SO<sub>2</sub> 逃逸的可能性增大,测定结果亦随之偏低。

炉温要严格控制在 1300°C 以下,否则硅碳棒和燃烧管容易烧坏,燃烧管同燃烧舟也易熔结。但炉温也不应低于 1200°C,否则部分含硫化合物难以分解,而且在温度降低时,下列气体反应的平衡将向放热方向即产生 SO<sub>3</sub> 的方向移动:



而 SO<sub>3</sub> 进入吸收液后形成的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,不能用 KIO<sub>3</sub> 标准溶液滴定测出,从而也使测定结果偏低。

为了使土样中比较难溶的硫酸盐迅速分解,可加入少许分析纯的氧化铁作助熔剂。

仪器装置中所用的橡皮管、橡皮塞均应预先在 25% NaOH 溶液中煮过,燃烧舟也应预先集中一批在高温电炉中灼烧(炉温 800°—900°C),以除去其中可能存在的硫。

炉温用铂铑——铂热电偶和调节式测温毫伏计测量,并能自动控制炉温在所需要范围内。热电偶末端宜稍离开燃烧管壁,以免万一同燃烧管熔结。

如以 V、T 分别表示 KIO<sub>3</sub> 标准溶液在滴定中的消耗量(毫升)和对硫的滴定度(毫克/毫升),m 表示土样重量(克),经验校正系数 G 为 1.05,则可用下式表示土壤全硫含量:

$$\text{土壤全 S \%} = \frac{G \times V \times T}{1000 m} \times 100 = \frac{0.105 VT}{m}$$

## 讨 论

土壤中的全硫以有机和无机两类形态存在。土壤中的无机硫形态主要有石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O),泻盐(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),芒硝(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O),硫酸钾,黄铁矿,白铁矿(两种铁矿的分子式均为 FeS<sub>2</sub>)等等。硫的有机化合物很易燃烧分解。我们选择了几种硫酸盐试剂在不加助熔剂时用燃烧法做硫的检出试验,结果列于表 1:

表1 燃烧法对硫酸盐试剂中硫的检出率

试 剂	纯 度	样品中含S重量(毫克)	检 出 率 (%)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	分 析 纯	0.9—1.8	92
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	分 析 纯	1.3—2.5	96
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	分 析 纯	1.8	96
MgSO <sub>4</sub>	化 学 纯	2.9	95
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	分 析 纯	0.9—1.0	96
BaSO <sub>4</sub>	化 学 纯	0.6—1.0	70(5分钟) 96(2小时)

钾、钠、钙、镁、铝的硫酸盐试剂用燃烧法可检出硫 92—96%，根据试验加分析纯氧化铁助熔剂的检出率更高，硫酸钡试剂的检出率在一般测定时间内仅 70% 左右，但延长燃烧时间能够提高检出率。但该盐在土壤中一般含量甚少，因此计算土壤全硫量的校正系数时，可不考虑钡盐在内。从表 1 中求得 5 种硫酸盐检出率的平均值为 95，则经验校正系数可用 G 表示之：

$$G = \frac{100}{95} = 1.05$$

由于土壤中含硫矿物的极少部分尚不能彻底分解，SO<sub>2</sub> 与 SO<sub>3</sub> 气体之间具有平衡关系，SO<sub>2</sub> 气体在吸收液中有一定的溶解速度，所以土壤全硫在燃烧法中的检出率不可能达到 100%。因此，测定结果应乘以适当的经验校正系数 1.05。来表示土壤全硫含量。

本方法测定结果一般比较满意，重复之间的相对误差在 1—5% 之间，但对于全硫量小于 0.005% 的土壤样品是不够理想的。其相对误差可能会在 10% 以上(表 2)。

表2 燃烧法测定某些土壤全硫含量的结果

标 本 号	采 样 地 点	全 S % 变 动 范 围	相 对 误 差 (%)
34748	广东雷南县	0.0491, 0.0462	6
34750	广东雷南县	0.0088, 0.0092	4
34751	广东雷南县	0.0135, 0.0140, 0.0148	3
35757-1	广东东莞县	0.137, 0.135	1
呼Ⅲ-02 17-40	东 北	0.0073, 0.0074	1
73-221-1	陕西林由	0.0140, 0.0130, 0.0135	2
13-1	陕西林由	0.0128, 0.0132	3
210-1	陕西林由	0.0104, 0.0098, 0.0102	3
197-1	陕西林由	0.0119, 0.0125, 0.0127	2
211-1	陕西林由	0.0110, 0.0110, 0.0102	3
12-红土	陕西林由	0.0029, 0.0035, 0.0043	15
武功料姜石	陕西林由	0.0027, 0.0028, 0.0035	10

本方法测定土壤全硫时，由于碳而生成的 CO<sub>2</sub> 气体，会影响滴定终点的判定，一般含碳量较高的土壤样本可适当减少称量即可消除 CO<sub>2</sub> 的干扰。

## 参 考 文 献

- (1) Ермоленко Н.Ф., Микроэлементы и коллоиды почв, 31—32, 1966.
- (2) Rice-Jones, W.G., Analytical Chemistry, 25, 1383—1385, 1953.
- (3) 矿产综合利用研究所南京实验室, 矿物岩石分析, 178—183, 1972.