应用费尔恩法测定氯化钠盐土或底土中的有机碳

杜丽娟　文启孝　张晓华

（中国科学院南京土壤研究所）

在土壤、肥料研究领域中，丘林法[1]和魏克莱—布拉克法[2]由于其简单、快速，长久来被广泛用于有机碳的快速测定。但是，该法用于有机碳含量较低的样品时，测定误差较大；对于某些含盐量较高的盐土来说，由于氯离子的干扰，甚至只能采用校正法。近年来发展起来的基于干烧法原理的碳素自动分析仪[3]虽然适用于有机碳含量低至0.2—0.3%的样品分析，且具有很少受氯离子的干扰，以及快速和准确度远非丘林法等速测法所可比拟的优点，但其设备昂贵，维修不易，且对于石灰性土壤或提取液的测定仍有某些不便。因此，寻求一个能适用于有机碳含量低及氯化物含量高的样品的简易分析法，具有明显的实践意义。

R．J．费尔恩等[4]建议的测定污水化学需氧量的方法看来有可能符合此一要求。该法根据丘林法同样的原理，所需设备简单，操作方便，除了和丘林法一样，不受样品碳酸盐的干扰外，还有两个显著的优点：一是虽然样品中有机碳量以在1.5—2.5毫克之间为宜，但样品量可高达2克以上(固体样)或10毫升(液体样)，因而有可能适用于有机碳含量低的土样或提取液的测定；二是由于试剂中有大量的$HgSO_4$，在未加入$K_2Gr_2O_7$溶液前，先让样品与$HgSO_4$溶液作用，因此当样品中氯离子含量在一定范围内时将不会对测定产生干扰，从而有可能适用于盐土有机碳的测定。此外，该法对于液体试样来说，还可省去中和、蒸干等操作步骤，从而部分地抵销其消煮耗时较长的缺点。因此，我们对该法的测试条件进行了研究，并与丘林法进行了比较，现将结果报导如下。

一、回收率和重现性

用费尔恩法测定的有机碳的回收率列于表1。由表可见，苯二甲酸氢钾的回收率为94%，葡萄糖的回收率为95.3%。表1还表明各种处理的测定结果重现性均较好，变异系数(CV)在0.32—1.32%之间。

表2中列入了用费尔恩法测定的土壤和土壤提取液等中有机碳的重复结果，由表可见，尽管样品中有机碳的%含量差别很大，但固体样品的测定偏差在3.2%以下；液体样品的偏差还要低一些。这再一次表明，费尔恩法的测定结果稳定，重现性较好。

表1　费尔恩法的回收率和重视性

处　理	重复次数 (n)	平均测定值 (C.毫克)	回收率* %	CV (%)
1.5毫克葡萄糖—C	5	1.43	95.3	0.36
HA＋1.5毫克苯二甲酸氢钾—C	4	2.59	92.7	1.32
1.5毫克苯二甲酸氢钾—C	7	1.41	94.0	0.32
胡敏酸(HA)	9	1.20	—	0.88

*以加入的标准样品的C量为100%计算。

表2　费尔恩法测定固体和液体样品中有机碳的重现性

固体样品	C, %		液体样品	C, %	
	I	II	(胡敏酸)	I	II
黄泥土＞10μ	0.21	0.21	乌泥土26＞10μ	0.13	0.13
乌泥土＞10μ	0.62	0.64	太土005重组	0.30	0.30
黄泥土重组	0.82	0.81	太土002重组	0.45	0.45
黄泥土＜1μ	1.87	1.92	太土005重组	0.55	0.55
乌泥土＜1μ	2.90	2.85	乌泥土26 1-2μ	0.64	0.64
新疆风化煤	47.6	47.6	太土025＜1μ	0.94	0.94

二、费尔恩法与丘林法的比较

以苯二甲酸氢钾为标样，分别用费尔恩法和丘林法测定了碳的回收率(表3)。结果表明，按平均值计算，丘林法的回收率为87.6%，费尔恩法为93.9%。如将丘林法测定的结果乘上系数1.1，则此二法相比，以t值进行显著性测验，并无实质上的差异。

表3　费尔恩法与丘林法比较

方　法	重复次数	理论值 (C, 毫克)	平均测定值 (C, 毫克)	回　收 (%)	CV (%)	t　值
费尔恩法	7	1.50	1.41	93.9	0.32	$t = 1.879$
丘林法*	13	1.50	1.31	87.6(96.3)**	0.63	$t_{0.05} = 2.101$

* 未加Ag_2SO_4，　　** 括号内为乘上1.1后的数字。

曾用从五种水稻土中分离出的不同粒径级分作为试样，共32个，分别用费尔恩法和丘林法测定其碳含量，结果绘于图1。图1表明两种方法所测得的结果不但有极好的相关（其相关系数r为0.996），而且由回归方程可见，二者极为接近（b = 0.993，a = −0.0258）。

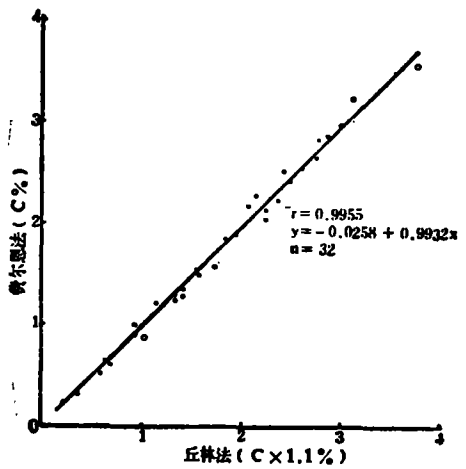

图1　两种方法之间的相关性

三、样品量

用丘林法测定有机碳%含量很低的土样时，样品量如较小，则测定误差当较大，而增大样品量又受到一定的限制。费尔恩法试剂总体积较大，故样品称量亦可较大。表4表明，即使样品量为3—4克仍可获得满意的结果。一般最多用1.5—2.0克样品即可。

四、氯离子的影响

氯离子将定量地还原重铬酸根。对于含氯化钠的盐土，在测定其有机碳含量时，魏克莱建议，除根据其氯离子的含量进行校正外，可以通过加入Ag_2SO_4等试剂的办法以去除氯离子的干扰[2]。一些作者采纳了魏克莱的建议，并进一步建议在用丘林法测定有机碳时，也采用这一办法[5—7]。但是，除非Ag_2SO_4以溶液态先于$K_2Cr_2O_7$前加入，否则它将不能和样品中的氯离子反应完全；而当Ag_2SO_4以固体态加入时，则

表4　样品量对测定结果的影响*（C%）

样品量　（克）	下蜀黄土	第四纪红色粘土
0.75	0.18	0.24
1.00	0.18	0.24
1.50	0.18	0.23
3.00**	0.18	0.24
4.00**	0.18	0.22

*两次重复的平均值。

**其中待测土样1—1.5克，其余均为烧灼后的土样。

其效果将更差。这一点在表5、表6中可以得到证实。由表5可见，采用魏克莱法测定有机碳时，Ag_2SO_4（溶于浓硫酸中），并不能完全消除氯离子的干扰；在采用丘林法的情况下，尽管加入的Ag_2SO_4可与24毫克氯离子反应，但1.2毫克氯离子的存在，仍产生了明显的干扰，也就是说，甚至是含盐量低的土壤，加入Ag_2SO_4也不能达到消除氯离子的干扰的目的。

表5　Ag_2SO_4消除氯离子干扰的效果

（表观碳量，毫克）

加入NaCl量（毫克）	魏克莱法		丘林法	
	不加Ag_2SO_4	加Ag_2SO_4*	不加Ag_2SO_4	加Ag_2SO_4 **
2	0.09	0.11	0.04	0.16
5	0.30	0.11	0.25	0.34
10	0.50	0.14	0.54	0.48
20	0.96	0.18	1.15	0.98
30	1.42	0.28	1.62	1.36
40	1.95	0.46	2.13	1.86
50	2.51	0.79	2.62	2.58

* 加入10毫升Ag_2SO_4溶液（25克Ag_2SO_4/1000毫升浓硫酸）

** 加入0.1克Ag_2SO_4

反之，在费尔恩法中，由于在加入$K_2Cr_2O_7$前，$HgSO_4$可与氯离子充分反应。因而，当氯离子在一定量以下时，不会对测定产生干扰（表6）。

费尔恩等声称，1毫升20%$HgSO_4$溶液可消除试样中27毫克氯离子的干扰，我们的结果未能证实这一点。由表6可见，无论是固体试样或液体试样，1毫升

20%$HgSO_4$和2毫升7.5%Ag_2SO_4溶液只能消除18毫克氯离子的干扰。尽管如此，费尔恩法已可适用于NaCl含量为6%的盐土的有机碳测定(如土样的有机碳含量仅为0.4%左右)；增加$HgSO_4$溶液的加入量，或样品中有机碳的含量较高，则费尔恩法可适用于NaCl含量达10%或更高的土样的有机碳的测定。

表6 氯离子对有机碳测定的影响*（C%）

加入NaCl量（毫克）	中性水稻土		黄绵土		苯二甲酸氢钾(2.00毫克)
	丘林法**	费尔恩法	丘林法**	费尔恩法	费尔恩法
0	1.53	1.56	0.76	0.76	1.87
10	1.68	1.56	0.86	0.76	—
20	1.79	1.56	0.92	0.77	—
30	1.94	1.57	0.98	0.79	1 90
40	2.02	1.66	1.04	0.81	2.02
50	2.03	1.74	1.08	0.84	2.10

* 两次重复的平均值

** 加入0.1克Ag_2SO_4

附费尔恩的测定方法

一、试剂配制和设备

(一)试剂

1. 0.3125 N $K_2Cr_2O_7$标准溶液：取$K_2Cr_2O_7$(AR)置于105℃下烘2小时，称取15.3240克溶解于蒸馏水中，并定容至1升。

2. 0.05 N $FeSO_4$溶液：称取$FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$(CP)19.60克（或$FeSO_4\cdot 7H_2O$13.90克)溶于500毫升蒸馏水中，加20毫升浓硫酸，然后用蒸馏水稀释至1升。

3. 20%(W/V)$HgSO_4$溶液：称取10克$HgSO_4$(CP)溶解于45毫升蒸馏水和5毫升浓硫酸的混合液中。

4. 7.5%(W/V) Ag_2SO_4硫酸溶液：称3.75克Ag_2SO_4(CP)溶解于50毫升浓硫酸中。

5. H_2SO_4(CP)：比重1.84。

6. 邻啡啰啉指示剂：称取1.485克邻啡啰啉(AR)和0.695克$FeSO_4\cdot 7H_2O$(CP)溶解于100毫升蒸馏水中。

(二)设备

1. 六联长电炉；

2. 100或150毫升标准口平底烧瓶；

3. 35厘米长标准口冷凝管；

4. 调压变压器(3 KV)；

5. 10和25毫升滴定管；

6. 5和10毫升大肚吸管；

7. 1和2毫升奥氏吸管；

8. 15毫升针筒。

二、操作步骤

(一)土壤 准确称取样品0.1—1.0克（视有机质含量而定，以含有1.5—2.5mg碳为宜）置于150毫升烧瓶中，先加入$HgSO_4$溶液1毫升，再加蒸馏水10毫升，摇动。

(二)溶液 取少量(0.1克)纯净SiO_2（或经灼烧的土)，置于150毫升烧瓶中，首先加入$HgSO_4$溶液1毫升，然后加入待测液，其体积不超过10毫升(视液体的有机质含量而定，不足10毫升的用水补足至10毫升)，摇匀。

将(一)或(二)按下列次序加入试剂：准确加入0.3125N $K_2Cr_2O_7$溶液4毫升，继用针筒沿壁缓慢地加入浓硫酸13毫升，再加入7.5%Ag_2SO_4的硫酸溶液2毫升，接上冷凝管，轻轻摇动，使溶液均匀，然后打开电炉加热，用变压器调节其温度，使溶液在微沸情况下回流2小时。

冷却20分钟后，用30毫升蒸馏水冲洗冷凝管，取下烧瓶，加2滴指示剂，用0.05N $FeSO_4$滴定。

同时进行空白测定，以10毫升蒸馏水代替试样，其它操作步骤同上。

三、亚铁溶液的标定和结果计算：同丘林法。

四、注意事项

(一)1毫升$HgSO_4$溶液可消除试样中18毫克氯离子的干扰。如果氯离子超过该数值，还可再加1毫升，但待测液相应要减少，其总体积需保持在11毫升。

(二)消煮回流时，要控制电压，使溶液保持微沸状态，消煮时间亦要严格控制2小时。

参考文献

〔1〕 I. V. Tiurin, Pedology, 26:36—47, 1931.

〔2〕 A. Walkey, J. Agr. Res., 25(4):598—608, 1935.

〔3〕 J.M. Bremner and M.A. Tabatabai, Instrumental methods for analysis of soils and plant tissue, Soil Sci. Soc. Amer. Inc., 1—15, 1971.

〔4〕 R. J. Fearm, W. H. Hetherington, S. M. Jaeckel and C.D. ward, J. Soc. Dyers Colour. 83(4): 146—151, 1967.

〔5〕 李庆逵，鲁如坤，陈家坊编，土壤分析法，第99页，科学出版社，1957。

〔6〕 M.L.杰克逊等著(蒋柏藩等译)，土壤化学分析，第241页，科学出版社，1964。

〔7〕 中国科学院土壤研究所，土壤理化分析。第136页，上海科学技术出版社，1978。