

# 电位滴定法测定土壤有机质

应 启 肇

(浙江农业大学)

## 摘 要

本文提出用电位滴定法测定土壤有机质。应用自动电位滴定装置,预置终点电位,可自动地滴定成批量的土样待测液。省时、省力、又方便,测定再现性好,准确度也不低于常用的M.B.丘林容量法。

测定土壤有机质的方法很多<sup>[1-4]</sup>,我国常用的是M.B.丘林容量法<sup>[1,5]</sup>(以下简称丘林法),在测定大批量土样有机质时用手工逐个滴定费时、费力。本文提出用ZD—2型电位滴定计,DZ—1型滴定装置,以217型饱和甘汞电极为参比电极,213型铂电极为指示电极,用 $\text{Fe}^{3+}$ 标液来滴定土样待测液中未作用掉的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 试剂。在确定其滴定终点电位值后,对大批量的土样待测液逐个地作预定终点电位的自动电位滴定。这方法省时、省力,且由于滴定终点明显(电位突跃范围大),干扰少,几乎不受温度、滴定时搅拌速度等外界因素影响。实验的再现性好,准确度也不低于丘林法。

## 一、实 验 部 分

### (一)仪器与设备

1. ZD—2型电位滴定计, DZ—1型滴定装置(上海第二分析仪器厂);
2. 217型双液接甘汞电极(外盐桥液为饱和KCl溶液), 213型铂电极;
3. 石蜡油浴锅, 可调控电炉等。

### (二)试剂

1.  $0.4000\text{N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{SO}_4$ 溶液: 称取39.225g于130℃烘3—4小时后的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (A.R.)试剂,加水溶解,转入2升容量瓶中,再加入1000ml浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (比重为1.84),冷却后用水定容至刻度。
2.  $0.2\text{N FeSO}_4$ 标液: 称取55.6g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C.P.)试剂溶于水,转入1升容量瓶中,加入30ml  $6\text{N H}_2\text{SO}_4$ 再加水稀释至刻度,使用前用 $0.4000\text{N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{SO}_4$ 标定其浓度。
3. 石英砂 分别用稀 $\text{HNO}_3$ 、稀 $\text{HCl}$ 浸泡,洗涤,再用蒸馏水洗净、烘干、备用。

### (三)测定步骤

1.  $\text{FeSO}_4$ 标液浓度的标定与滴定终点的确定 连结好“ZD—2型电位滴定计”与“DZ—1型滴定装置”的配套插座。以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为指示电极;置电位滴定计“选择器”于“mv滴定”档;用“校正器”调节指针至零mv处;再连结电极。在25ml滴定管中装

入  $\text{FeSO}_4$  标液, 置滴定装置工作开关于“手动”档, 调好零点。然后吸取  $10\text{ml } 0.4000\text{N}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{SO}_4$  标液于  $100\text{ml}$  烧杯中, 加水使总体积为  $60-70\text{ml}$ , 放入搅拌子, 置烧杯于滴定台上, 插入电极于测定液中, 搅拌。让仪器作手动电位滴定, 通过手动滴定开关, 控制滴定速度, 记载下消耗的  $\text{Fe}^{++}$  标液体积与滴定时电极电位值。实验数据见表 1。

表1 滴定终点电位确定记录及计算<sup>[6]\*</sup>

| 加入 $\text{Fe}^{++}$ 标液体积 $V(\text{ml})$ | $E$<br>(mV) | $\Delta E$<br>(mv) | $\Delta V$<br>(ml) | $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ | $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ |
|-----------------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| :                                       |             |                    |                    |                             |                                 |
| 10.00                                   | 1130        | 5                  | 5.00               | 1                           |                                 |
| 15.00                                   | 1135        | 5                  | 5.00               | 1                           | 40                              |
| 20.00                                   | 1140        | 5                  | 0.50               | 10                          |                                 |
| 20.50                                   | 1145        | 15                 | 0.50               | 30                          |                                 |
| 21.00                                   | 1160        | 5                  | 0.10               | 50                          | -8000                           |
| 21.00                                   | 1165        | -75                | 0.10               | -750                        | -5500                           |
| 21.20                                   | 1090        | -130               | 0.10               | -1300                       | +5000                           |
| 21.30                                   | 960         | -80                | 0.10               | -800                        | +5000                           |
| 21.40                                   | 880         | -30                | 0.10               | -300                        |                                 |
| 21.50                                   | 850         | -20                | 0.50               | -40                         |                                 |
| 22.00                                   | 830         | -50                | 3.00               | -1.7                        |                                 |
| 25.00                                   | 825         |                    |                    |                             |                                 |
| :                                       |             |                    |                    |                             |                                 |

\* 表中有关数值的计算方法如下:  $\Delta E = E_2 - E_1$ ,  $\Delta V = V_2 - V_1$ ;

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}; \quad \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_1}{V_2 - V_1}$$

2. 土样待测液的制备与电位滴定 按丘林法制备土样待测液。称量  $0.05-0.5\text{g}$  (称准至  $0.0001\text{g}$ ) 风干土样于硬质试管中, 注入  $10.00\text{ml } 0.4000\text{N}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 试管上插一弯颈小漏斗, 放入到已加温至  $185-190^\circ\text{C}$  石蜡油浴锅中, 使土样液面低于油面, 让油温保持在  $170-180^\circ\text{C}$ , 待溶液沸腾后开始计时,  $5 \pm 0.5$  分钟后将试管取出, 擦去管外的油液, 冷却后把试管内容物 (包括小漏斗的内外壁附属物) 全部转入至  $100\text{ml}$  烧杯中, 溶液的总容积最后达到  $60-75\text{ml}$ , 作为土样待测液。烧杯中放入搅拌子, 置于滴定台上。置“选择器”于“终点”处, 旋动“终点调节器”, 使电表指针指在上面确定的终点电位上, 再把“选择器”置于“mv 滴定”档, 让装置处于自动电位滴定状态, 对已准备好的土样待测液作逐个预定终点电位的自动电位滴定。在两次滴定之间, 用水洗电极, 用滤纸吸干, 记载下每次滴定消耗的  $\text{Fe}^{++}$  标液的体积。

用石英砂代替土样作有机质的空白标定, 平行重复 2—3 次, 取其平均值作为测定值。

### 3. 测定结果计算

(1)  $\text{Fe}^{++}$  标液的浓度计算:

$$\begin{aligned} N_{\text{Fe}^{++}} &= \frac{N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{V_{\text{Fe}^{++}}} \\ &= \frac{0.4000 \times 10.00}{21.25} \\ &= 0.1882(N) \end{aligned}$$

(2) 土样有机质含量计算:

$$\text{有机质}\% = \frac{N\text{Fe}^{++} \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.724 \times 1.17}{W} \times 100\%$$

式中:  $N\text{Fe}^{++}$ : 已标定了的 $\text{Fe}^{++}$ 标液浓度(N);

$V_0$ : 空白标定时所消耗 $\text{Fe}^{++}$ 标液的体积(ml);

$V$ : 滴定土样待测液所消耗 $\text{Fe}^{++}$ 标液的体积(ml);

0.003: 碳的毫克当量(g);

1.724: 由有机碳换算成有机质的因素;

1.17: 氧化校正系数;

$W$ : 风干土样的重量(g)。

## 二、结果和讨论

用电位滴定法测定土壤有机质, 对可能影响测定结果的因素讨论如下:

### (一) 滴定条件对测定的影响

用 $\text{Fe}^{++}$ 标液滴定土样(或空白)待测液中剩余的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时, 其终点电位因滴定时温度、搅拌速度、试样的pH值的不同而有些漂移<sup>(7)</sup>。但在同一批土样有机质含量的测定过程中, 其测定条件基本保持一致, 因此终点电位的漂移很小, 可以不予考虑。

$\text{Fe}^{++}$ 标液浓度标定时所确定的终点电位值与 $\text{Fe}^{++}$ 标液滴定土样待测液的终点电位值, 两者可能会有些差异。但实验表明, 它们均落在滴定反应的电位突跃范围内。因此, 以前者的滴定终点电位值作为后者滴定时的终点电位, 对测定结果影响很小。这也正是电位滴定法的优点, 以电位突跃指示滴定终点的到达, 而不必严格地精确地测定其终点的电位值。只要终点电位处于电位突跃范围中, 它们间稍有差异, 对测定结果是没有影响的。

### (二) 终点电位的确定

我们用以下几种方法确定滴定终点:

(1) 以滴定反应过程中, 电位突跃最大部分(即中点)电位值作为终点电位值。如由表1数据反映出当电位值从1165mV突跃至880mV消耗的 $\text{Fe}^{++}$ 标液从21.10ml至21.40ml, 其中点值为: 终点电位值, 1023mv, 消耗的 $\text{Fe}^{++}$ 标液体积21.25ml。与表1用计算法得到的终点值(分别为1022mv与21.25ml)是一致的。因此, 在滴定至电位突跃开始至突跃结束, 记载下它们的电位值与消耗 $\text{Fe}^{++}$ 标液体积值, 取其平均值, 即为滴定终点值。

(2) 利用电位滴定法本身的特点, 即当滴定反应达到等当点时, 待测物浓度突变, 引起指示电位突跃, 从而确定终点的到达。如表1数据中, 当再滴加0.10ml, 消耗的 $\text{Fe}^{++}$ 标液达到21.20ml时, 电位从1165mv突跃到1090mv, 就可把这1090mv作为终点电位, 21.20ml作为消耗的 $\text{Fe}^{++}$ 标液体积。

显然用上述两种方法确定终点比前面所述的计算方法来确定终点要简便得多了, 省去了繁琐的计算。

本文推荐采用在滴定反应过程中, 以电位突跃最大部分(中点)电位值作为滴定终点电位值。文中的测定结果没有别的说明, 都用这方法确定终点来求得的。

### (三) 方法的准确度与土样分析结果比较

用丘林法和电位滴定法平行重复测定某一土样(本实验用青紫泥)有机质含量, 其测定结果见表4。表4的数据表明, 电位滴定法的测定结果的相对误差与变异系数均要低于丘林法,

表4 丘林法与电位滴定法测定青紫泥中有机质含量

| 青 紫 泥         | 有机质含量(gkg <sup>-1</sup> ) |             |
|---------------|---------------------------|-------------|
|               | 丘林法测定                     | 电位滴定法测定     |
| 1             | 39.3                      | 39.3        |
| 2             | 40.5                      | 39.6        |
| 3             | 39.9                      | 39.8        |
| 4             | 38.5                      | 38.8        |
| 5             | 37.9                      | 38.5        |
| 6             | 40.2                      | 40.0        |
| 7             | 39.5                      | 38.5        |
| 8             | 40.2                      | 39.8        |
| 9             | 39.3                      | 38.6        |
| 10            | 40.5                      | 40.2        |
| 测定结果*         | 39.9 ± 0.09               | 39.3 ± 0.06 |
| 变异系数(C.V.%)** | 2.3                       | 1.5         |

\* 测定结果为 $\bar{X} \pm S$ 表示,  $\bar{X}$ 为平均值,

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}; \quad X_i \text{ 为第 } i \text{ 次测得值; } n \text{ 为测定次数 } (n=10);$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}$$

\*\* 变异系数,  $C.V. \% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$

说明此法的再现性好。在滴定至等当点时, 电位突跃范围较大, 容易确定滴定终点, 也有利于提高测定的准确度。由于用仪器自动控制滴定终点, 比用眼睛观察指示剂变色来确定终点要更准确些。显然, 在土样待测液中土壤悬浮物对指示剂变色的影响, 是容易造成丘林法的滴定误差。

取浙江地区几种不同的土样, 分别用丘林法和电位滴定法测定它们有机质含量, 发现其测定结果比较一致与接近(表5)。

表5 丘林法与电位滴定法对土样有机质测定结果比较\*

| 土样名称   | 有机质含量(gkg <sup>-1</sup> ) |       |
|--------|---------------------------|-------|
|        | 丘 林 法                     | 电位滴定法 |
| 红壤     | 18.2                      | 17.8  |
| 小粉土    | 5.91                      | 5.70  |
| 青紫泥    | 39.9                      | 39.3  |
| 黄斑泥    | 51.2                      | 50.6  |
| 其它土样 1 | 41.8                      | 41.1  |
| 2      | 23.6                      | 23.8  |
| 3      | 87.6                      | 8.51  |
| 4      | 12.5                      | 12.1  |
| 5      | 10.5                      | 10.2  |
| 6      | 33.7                      | 33.3  |

\* 为3次重复的平均值。

## 参 考 文 献

- [1] 中国土壤学会土壤农业化学分析专业委员会编, 土壤农业化学常规分析方法。第67、72、74页, 科学出版社, 1983。
- [2] 印天寿, 土壤, 14(1): 24, 1982。
- [3] 李鸿恩等, 土壤通报, 18(4): 187, 1987。
- [4] StaniSlaw J. Kalembasa and David S. Jenkinson, Journal of the Science of food and Agriculture, 24(9): 1085, 1973。
- [5] 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析。第132页, 上海科学技术出版社, 1978。
- [6] 南开大学化学系《仪器分析》编写组编, 仪器分析(上册)。第385页, 人民教育出版社, 1978。
- [7] G. Frederick Smith, Anal. Chem., 23(6), 925, 1951。