

前 言

本标准是对 GB/T 7875—1987《森林土壤全硫的测定》的修订。在技术内容上,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

本标准采用燃烧碘量法和 EDTA 间接滴定法。燃烧碘量法是将土样在 1 250℃ 的管式高温电炉通入空气进行燃烧,形成二氧化硫,以稀盐酸溶液吸收生成亚硫酸,用标准碘酸钾溶液滴定。该法的特点是比较快速,但不适于精密的测定,所需管式高温电炉也不易广泛购置。近几十年碱熔-EDTA 间接滴定法有取代硫酸钡质量法之势,EDTA 间接滴定法测定待测液中硫酸根浓度的范围为 20~300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硫酸根。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7875—1987。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、黄钺、杨光滢、屠星南、张萍。

森林土壤全硫的测定

Determination of total sulphur in forest soil

1 范围

本标准规定了采用燃烧碘量法和 EDTA 间接滴定法测定森林土壤与粘粒矿质全量分析中硫的方法。

本标准适用于森林土壤与粘粒矿质全量分析中硫的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

LY/T 1253—1999 森林土壤矿质全量元素(硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷)烧失量的测定

3 燃烧碘量法

3.1 方法要点

土样在 1 250℃ 的管式高温电炉通入空气进行燃烧,使样品中的有机硫或硫酸盐中的硫形成二氧化硫逸出,以稀盐酸溶液吸收成亚硫酸,用标准碘酸钾溶液滴定,终点是生成的碘分子(I₂)与指示剂淀粉形成蓝色吸附物质,从而计算得全硫含量(g/kg)。本法适用于 0.05~50 g/kg 的全硫含量测定。



3.2 试剂

3.2.1 盐酸-甘薯淀粉吸收液:于 500 mL 正在沸腾的 0.05 mol/L 盐酸中,加 200 mL 10 g 甘薯淀粉溶液,搅匀(甘薯淀粉指示剂比普通淀粉指示剂终点明显,特别适用于低硫的测定)。该吸收液使用不宜超过半个月。

3.2.2 0.050 0 mol/L $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液:称取 2.451 6 g 在 130℃ 烘过 3 h 的重铬酸钾于烧杯中,加少量水溶解后,移入 1 L 量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.2.3 0.050 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液:称取 14.21 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于 200 mL 水中,加入 0.2 g 无水碳酸钠,待完全溶解,再以水定容至 1 L。放置数天后,以重铬酸钾标准溶液标定,其标定方法如下:

吸取 25 mL 0.050 0 mol/L $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液于 150 mL 锥形瓶中,加 1 g 碘化钾,溶解后加入 5 mL 1:1 盐酸,放置暗处 5 min,取出以等体积水稀释。用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液由棕红色褪到淡黄色,即加入 2 mL 10 g/L 甘薯淀粉指示剂(1 g 甘薯淀粉溶于 100 mL 沸水中),继续滴定至蓝色褪去,溶液呈无色即为终点,记下硫代硫酸钠用量,计算其浓度。

3.2.4 0.01 mol/L 碘酸钾标准溶液:称取 2.14 g 碘酸钾溶解于含有 4 g 碘化钾和 1 g 氢氧化钾的热溶液中,冷却后用水定容至 1 L,摇匀。此溶液如需稀释至低浓度时,同样也用 4 g/L 碘化钾和 1 g/L 氢氧

化钾溶液稀释之。测定低硫样品时,可将碘酸钾标准溶液稀释 10 倍后应用。标定方法如下:

吸取 25 mL 待标定的碘酸钾溶液于 150 mL 锥形瓶中,加 5 mL 1:1 盐酸,立即以刚标定过的相当浓度的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液由棕红色变为淡黄色,再加入 2 mL 10 g/L 甘薯淀粉指示剂,继续滴定至蓝色减褪,溶液呈淡蓝色即为终点。滴定近终点时,因蓝色褪去较慢,硫代硫酸钠溶液需要慢慢滴入,每加 1 滴,就摇动 10~20 s,以免过量。计算滴定度,公式如下:

$$T = \frac{c \times V_1 \times 32.06}{25} \dots\dots\dots (1)$$

式中: T ——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度,mg/mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

V_1 ——消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

32.06——硫原子的摩尔质量,mg/mmol;

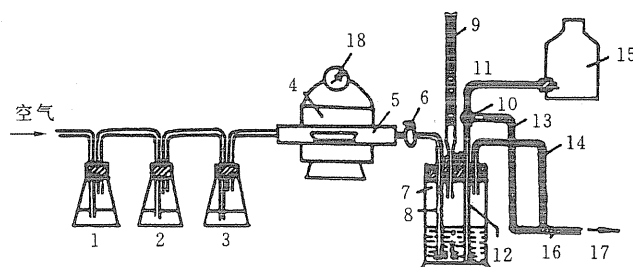
25——待标定的碘酸钾溶液体积,mL。

3.2.5 50 g/L 高锰酸钾溶液:5 g 高锰酸钾溶于 100 mL 50 g/L 碳酸氢钠溶液中。

3.2.6 50 g/L 硫酸铜溶液:5 g 硫酸铜溶于 100 mL 水中。

3.3 主要仪器

燃烧法测定硫的装置图(见图 1)。



1—盛有 50 g/L 硫酸铜溶液的洗气瓶; 2—盛有 50 g/L 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—三通活塞; 7—吸收瓶; 8—圆形玻璃漏斗; 9—滴定管; 10—三通
活塞; 11、13、14—橡皮管; 12—玻璃管; 15—盛吸收液的下口瓶; 16、17—玻璃抽气管(或真空泵)和废液
排出口; 18—铂铑温度计

图 1 燃烧法测定硫的装置图

吸收系统使用说明:当仪器完全装好且经检查不漏气后,关闭活塞 6,用玻璃抽气管或真空泵进行抽气,转动活塞 10,使玻璃管 12 与橡皮管 11 连通,此时盛于瓶 15 中的吸收液流入吸收瓶 7 中,约 50 mL 体积后,关闭活塞 10,开活塞 6,调节抽气管抽气速度,直至有均匀小气泡缓缓不断从包有尼龙布的玻璃漏斗口冒出为止。此时即可燃烧样品和进行滴定。当需要排出滴定废液时,打开活塞 10,使玻璃管 12 和橡皮管 13 连通,捏紧橡皮管 14,废液即由玻璃管 12 经橡皮管 13 排出。

3.4 测定步骤

3.4.1 将有硅碳棒的高温管式电炉预先升温到 1 250℃左右,在吸收瓶中加入 80 mL 盐酸-甘薯淀粉吸收液,用吸气法(可用抽气管或真空泵抽气)调节气流速度,使空气顺序通过盛有 50 g/L 硫酸铜溶液(用于除去空气中可能存在的硫化氢)、50 g/L 高锰酸钾溶液(用于除去还原性气体)以及浓硫酸的三个洗气瓶,然后进入燃烧管,再进入盐酸-甘薯淀粉吸收液的底部,最后进入抽气真空泵。用碘酸钾(KIO_3)标准溶液滴定吸收液,使之从无色变为浅蓝色(2~3 min 不褪色)。

3.4.2 打开燃烧管的进气端,将盛有 0.5~1.5 g(精确至 0.000 1 g)通过 0.149 mm 筛孔的土壤样品(样品质量视土壤含硫量而定)的燃烧舟,用耐高温的不锈钢钩送入燃烧管的最热处,迅速把燃烧管与其进气端重新接紧。此时,样品中的含硫化合物经燃烧而释放出二氧化硫气体,随流动的空气进入吸收液,立即不断地用碘酸钾标准溶液滴定(用刻度 0.05 mL 的 10 mL 滴定管),使吸收液始终保持浅蓝色(决不可使溶液变为无色),在 2~3 min 不褪色即达终点,记下碘酸钾标准液的用量(mL)。每测定一个样

品,一般只需 5~6 min。

3.4.3 再打开燃烧管的进气端,用不锈钢钩取出测定过的燃烧舟,并将另一装有土样的燃烧舟送入燃烧管中,继续进行下一个样品的测定,而不需要换吸收液(如果吸收瓶中的吸收液太多时,可转动活塞,适当抽走一部分吸收液,并补加盐酸-甘薯淀粉吸收液)。

3.5 结果计算

$$S \text{ 含量 (g/kg)} = \frac{G \times V \times T}{m \times 10} \times 1000 = \frac{1.05 \times V \times T}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$SO_3 \text{ 含量 (g/kg)} = S \text{ 含量 (g/kg)} \times 2.497 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: G ——经验校正常数(1.05);

V ——滴定时用去碘酸钾标准溶液体积, mL;

T ——碘酸钾标准溶液对硫的测定度, mg/mL;

m ——烘干土样品质量, g;

2.497——由硫换算成三氧化硫的系数。

3.6 允许偏差

按 LY/T 1253—1999 表 1 的规定。

注

- 1 要随时检查整个仪器装置有无漏气现象。通空气时,气流不能太快,否则二氧化硫吸收不完全。
- 2 测定过程中必须控制温度为 $1250^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 。低于此值时,则燃烧分解不完全,影响测定结果,超过此值时,则硅碳棒易烧坏。燃烧不宜连续使用 6 h 以上,否则易损坏。
- 3 燃烧管要经常保持清洁,同时燃烧管的位置要固定不变,不能随意转动仪器装置中所用的橡皮管和橡皮塞均需预先在 250 g/L 氢氧化钠溶液中煮过,借以除去可能混入的硫。
- 4 通空气流的目的是帮助高温氧化燃烧,以有利于分解样品中的硫酸盐类,若通氧气则效果更佳。
- 5 为了促使样品中全硫更好地分解,可加入助熔剂。助熔剂以无水钒酸为好,用量 0.1 g,也可用 0.25 g 锡粉。
- 6 吸收装置中的圆形玻璃漏斗口上应包有耐酸的尼龙布,以便使冒出的气泡细小均匀,使二氧化硫吸收完全。
- 7 经试验证明,本法所得全硫结果只相当于实际含量的 95% 左右,其原因是某些硫酸盐(如硫酸钡)在短时间内不能分解完全,故必须乘以经验校正常数。

4 EDTA 间接滴定法

4.1 方法要点

先用过量的氯化钡将溶液中的硫酸根沉淀完全。过量的钡在 pH10 时加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 二钠盐溶液滴定。为了使终点明显,应添加一定量的镁。从加入钡、镁所耗 EDTA 的量(用空白方法求得),减去沉淀硫酸根后剩余钡、镁所耗 EDTA 量,即可算出消耗于硫酸根的钡量,从而求出硫酸根量。

4.2 试剂

4.2.1 0.01 mol/L EDTA 溶液:称取 3.72 g EDTA 二钠盐溶于无二氧化碳的水中,定容至 1 L,其浓度可用标准钙或镁溶液标定。

4.2.2 钡、镁混合液:称 2.44 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 2.04 g 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水,定容至 1 L,摇匀。此溶液中钡、镁浓度各为 0.01 mol/L,每毫升约可沉淀硫酸根 1 mg。

4.2.3 pH10 的缓冲液:67.5 g 氯化铵溶于水中,加入 570 mL 浓氨水(NH_4OH ,化学纯),加水稀释至 1 L。

4.2.4 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂:0.5 g 酸性铬蓝 K、1 g 萘酚绿 B 与 100 g 氯化钠在玛瑙研钵中研细,贮于暗色瓶中,密封保存备用。

4.3 主要仪器

半微量滴定管(10 mL);锥形瓶。

4.4 测定步骤

4.4.1 吸取 20~50 mL LY/T 1253 中脱硅后系统分析待测液于 150 mL 锥形瓶中,用 200 g/L 氢氧化钠逐滴加入,至刚出现氢氧化物沉淀为止,加 1:3 盐酸酸化,沉淀消失后过量 1 mL,加热至沸,赶出二氧化碳,趁热用吸管缓慢加入过量 25%~100% 的钡、镁混合液,使硫酸根沉淀完全,继续微沸 5 min,待充分冷却后放置 2 h 以上。

4.4.2 加 3.5 mL pH10 缓冲液,摇匀,再加 0.2 g 左右酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,摇匀后立即用 EDTA 标准溶液滴定至由红色变成蓝色,终点前如颜色太浅,可稍添加一些指示剂。记录所用 EDTA 溶液的毫升数(V_1)。

4.4.3 另取与待测液同体积水,同样加 1:3 盐酸 1 mL、钡、镁混合液、3.5 mL pH10 缓冲液和 0.2 g 左右酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 溶液滴定,消耗 EDTA 量为 V_2 (即为空白)。

4.5 结果计算

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 [cmol(SO}_4^{2-})/\text{kg}] = \frac{[V_2 - (V_1 - V_3)] \times c \times t_s}{m \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots(4)$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 (g/kg)} = \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 [cmol(SO}_4^{2-})/\text{kg}] \times 0.096 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{S 含量 (g/kg)} = \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 (g/kg)} \times 0.3338 \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{SO}_3 \text{ 含量 (g/kg)} = \text{S 含量 (g/kg)} \times 2.497 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: V_2 ——空白所耗的 EDTA 体积, mL;

V_1 ——待测液所耗的 EDTA 体积, mL;

V_3 ——同体积待测液中原钙镁所耗 EDTA 体积, mL;

c ——EDTA 溶液的浓度, mol/L;

t_s ——分取倍数 $\left[t_s = \frac{\text{脱硅后系统分析待测液定容体积 (mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积 (mL)}} = \frac{250}{20 \sim 50} \right]$;

m ——烘干土样品质量, g;

0.3338——将硫酸根换算成硫的系数;

2.497——将硫换算成三氧化硫的系数;

0.096——硫酸根离子的摩尔质量, g/mmol。

4.6 允许偏差

按 LY/T 1253—1999 表 1 的规定。

注

- 1 加入镁的目的在于使终点明显,因为钡与氨羧络合剂形成的络合物不如镁络合物稳定。由于取代反应,镁起最后指示终点作用,使终点明显。
- 2 吸取待测液量与加钡镁混合液量适当,即保证溶液中有相当过量的钡,才能使硫酸钡沉淀完全。此外,过量的钡,以及加入的镁和溶液中原有的钙、镁总量,也应与所用的 EDTA 相适应。
- 3 在沸热的酸性溶液中沉淀硫酸钡后,必须充分冷却,陈化,使沉淀作用完全,沉淀颗粒粗大,以免在 EDTA 测定时由于硫酸钡沉淀颗粒过细而溶解。沉淀时的溶液酸度应掌握在 0.025 mol/L 左右,勿使过酸,否则会增大硫酸钡溶解度。
- 4 测定溶液体积应在 25 mL 左右,不够者加水稀释,多于 25 mL 应浓缩,以保证沉淀的酸度及滴定时的 pH。
- 5 在硫酸根含量不多时,硫酸钡沉淀不妨碍滴定,沉淀多时须滤出。
- 6 有时 $V_1 > V_2$,这是因为用 EDTA 滴定待测液时,其中钙、镁也消耗一定量的 EDTA,所以在计算时应在 V_1 中减去消耗于钙、镁的 EDTA 量。如果测定钙、镁时所用 EDTA 的浓度与滴定硫酸根时的 EDTA 浓度不同,则应换算,这一点应予注意。
- 7 如果待测液带色,可以蒸干后用过氧化氢去色,以后再用水溶解滴定。