

库仑法测定粘土矿物中的腐植酸

姜 健 刘 瑛 史继东

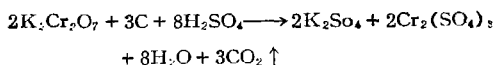
直径小于0.002mm的粘土矿物,能吸附一定量的有机质。其有机质一般以腐植酸的形式存在于粘土矿物中,腐植酸又分为黄腐酸和胡敏酸。以往,测定土中的腐植酸含量,大多采用重量法,比色法和重铬酸钾容量法。重量法需要样品量大,不但费时,而且操作严格。采用比色法,由于腐植酸本身的颜色不一,标准难以选择,直接影响分析结果的准确性。容量法虽然方便快捷,但对于低含量的腐植酸测定,误差较大。由于粘土矿物试样量小,腐植酸含量低,用以上方法进行测定,难以得到准确数据。鉴于以上原因,我们借助耗氧量测定仪,应用库仑法测定粘土矿物中的腐植酸获得了比较满意的结果。

腐植酸总量的测定

1. 方法原理:

用焦磷酸钠混合碱液处理样品,使结合态和游离态的腐植酸转化为可溶性的盐,而焦磷酸钠与结合态腐植酸中的Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺……等形成难溶性的盐。

然后,加入已知过量的重铬酸钾溶液,氧化腐植酸中的碳成为二氧化碳,其反应式如下:



剩余的重铬酸钾量,靠仪器电生二价铁离子以还原。电生二价铁离子所需的电量可根据法拉第定律 $W = \frac{Q \cdot M}{96500 \cdot n}$ 而求得。耗氧量测定仪的计算装置已将

以氧为单位的毫克/升转换在仪器上直接显示出来。我们再将氧换算成腐植酸的含量。

2. 分析仪器

2—1库仑测定装置或耗氧量测定仪

2—2回流装置

3. 试剂

3—1 焦磷酸钠混合碱液:称取44.6克焦磷酸钠和4克氢氧化钠溶于一升蒸馏水中。

3—2 1%氢氧化钠:称取10克NaOH溶于1升蒸馏水中。

3—3 0.05N重铬酸钾:先把重铬酸钾(分析纯)在130℃下烘烤3小时,冷后精确称取重铬酸钾2.4518g放入烧杯中,加入少量蒸馏水溶解,转入1000ml容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

3—4 0.5mol/L硫酸铁:称199.94g硫酸铁溶于1000ml蒸馏水中。

4. 测定步骤:

称取0.2克小于0.002mm的粘土矿物,于100ml容量瓶中。加90ml焦磷酸钠混合液,放在沸水浴上加热半小时,(加热时应经常摇动)取出容量瓶,冷后用1%氢氧化钠稀至刻度,摇匀,用慢速滤纸过滤,开始的滤液弃去。吸取10ml滤液放在回流瓶中,加0.05N的重铬酸钾标准溶液2ml,浓硫酸10ml,使氧化时的硫酸浓度为1:1,把回流瓶放在电炉上回流15分钟。稍冷后加33ml重蒸水,用少量水冲洗回流管,加0.5mol/L硫酸铁7ml,冷至室温,待测。

按库仑测定仪测定步骤进行库仑滴定。

取10ml蒸馏水于回流瓶中,加0.05N重铬酸钾2ml,加浓硫酸10ml,把回流瓶放在电炉上回流15分钟。以后同试样一样进行试验。

5. 计算:按下式计算粘土矿物中腐植酸的总量

$$H\% = \frac{A \times \frac{3}{8} \times 1.1}{W \cdot C} \times 100\%$$

式中: A——耗氧量测定仪数码管上显示的数字。

3——每毫克当量碳的毫克数。

8——每毫克当量氧的毫克数。

1.1——氧化校正系数。(本法的氧化完全程度仅为干烧法的90%,故乘1.1校正系数)。

C——含碳比。

W——样品重量, g。

6. 容量法和库仑法测定同一样品的数据对比。

样品编号	库仑滴定法	K ₂ Cr ₂ O ₇ 容量法
245	1.14	1.13
250	0.92	0.89
251	0.67	0.77
252	0.64	0.69
240	1.61	1.75
236	0.67	0.73
234	1.00	1.05
226	0.70	0.69
235	0.39	0.47

(下转第10页)

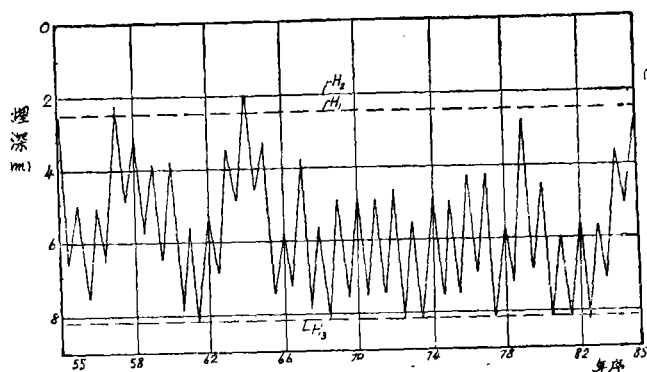


图2 不同方法的多年调节地下水位过程线

$$= \mu \cdot \Delta h \quad (6)$$

式中: W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 和 W_5 ——分别为降雨、地下侧向、区内河渠塘库渗漏、越层和灌溉回归补给项; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 ——分别为潜水蒸发、地下侧向流出、越层渗漏消耗项和开采量。

(6)式也可归纳成:

$$W - R = \mu \cdot \Delta h \quad (7)$$

式中: W ——净补给总量; R ——开采量。

上述(6)式中每一项称水均衡要素,而每一均衡要素又与一些参数有关,例如降雨补给与降雨补给系数 α 有关,潜水蒸发消耗与潜水蒸发系数 c 有关,这些参数,例如 α 和 c 又与地下水位埋深有关,且在均衡区内还有其空间变异性。可见水均衡法的平衡方程(6)各项是代表均衡区平均情况的,是一种集中参数的数学模型。所以采用多年调节水均衡法时,要注意均衡区的划分和有关参数的确定。此问题一般均能受到重视,本文不再赘述。现举我国华北平原某地区的多年调节计算实例作为本文的结尾。

实例:均衡区面积 361.8km²,区内水文地质条件比较均一。多年调节周期取1955年至1985年共31年的年降雨量系列。水均衡方程用(7)式。其降雨补

(上接第59页)

胡敏酸的测定:

1. 方法原理:

利用胡敏酸遇酸沉析的原理,用3mol/L硫酸调pH,使胡灵酸析出,过滤、测定溶液中的黄腐酸,以差减法计算胡敏酸的含量。

2. 分析步骤:

样品前处理同腐植酸总量测定。取25毫升清液于50毫升比色管中,用3mol/L硫酸调pH ≤ 2 不断摇动,再用温水保温并放置过夜,使胡敏酸充分凝聚。

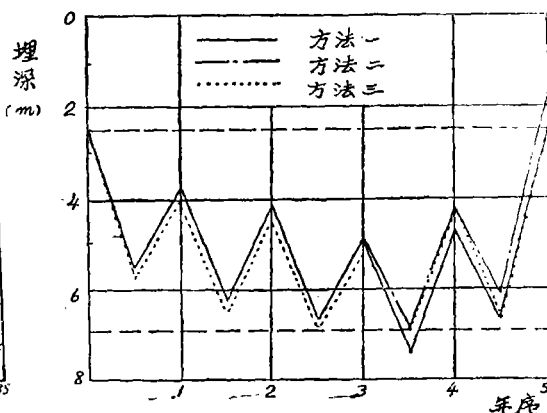


图3 多年调节结果的地下水位动态 ($P=75\%$)

给系数 α 和潜水蒸发系数 c 与地下水位埋深的关系,采用地中渗透仪法和地下水长观资料分析法求得并经过检验,其关系如表2所列。侧向净补给和河渠塘库渗漏补给按常量计,灌溉回归补给系数取平均值 $\beta=0.15$,潜水位变动带土壤给水度 $\mu=0.055$ 。由于试验过程较多,宜采用计算机计算,方案计算结果和其中 $P=75\%$ 方案的逐时段计算结果见表3和图3所示。

上述实例计算结果表明,本文提出的多年调节计算,可提供如下地下水水资源评价的定量指标:①某一保证率情况下的有保证年分的平均年开采量和破坏年的开采量;②最高运行水位,这是评价调控地下水位对农田旱、涝、碱综合治理的重要地下水位指标;③最低限制水位,这是均衡区选配机泵的重要依据,也可作为监测均衡区地下水位动态防止地下水超采的控制水位。所以地下水多年调节水均衡法是浅层地下水资源评价的实用方法。本实例均衡区内有46眼水位观测井,统计分析结果,1983年至1985年连续三年,每年年末的水位值落在平均水位值 ± 1 m范围内的井数均占总井数的89%以上,说明本实例多年调节的地下水位动态是有相当代表性的。

第二天用蒸馏水稀至刻度,用密滤纸干过滤,开始的滤液弃去。准确吸取10毫升滤液于回流杯中。以下同腐植酸总量测定。

3. 粘土矿物中黄腐酸的含量按腐植酸总量计算公式进行计算。

4. 粘土矿物中胡敏酸的含量按下式计算:

$$\text{胡敏酸}\% = \text{腐植酸}\% - \text{黄腐酸}\%$$

5. 注意事项:

调酸度时不能用盐酸,因用库仑法测定要除去氯的干扰。