



云南省普通高等学校“十二五”规划教材

生物质能实验

张无敌 尹 芳 主编



科学出版社

云南省普通高等学校“十二五”规划教材

生物质能实验

张无敌 尹 芳 主编

赵兴玲 王昌梅 刘士清 柳 静 杨 红 副主编



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是建立在化学、生物、环境和农学等多学科理论研究和实践经验的基础上,与《生物质能工程》理论教材相对应的实验教材。全书分别从生物质特性参数的分析测试基础实验、生物质能制备实验和生物质能综合性与设计性实验三个方面多层次展开实验教学,其内容包含了生物质能转换的多种途径:生物质沼气发酵技术、生物柴油技术、燃料乙醇技术、生物质制氢技术、生物质气化和生物质致密成型技术等。通过本书的实践教学内容,学生进一步巩固生物质能工程的基本原理,熟悉和掌握生物质原料降解及转化过程、产物测定等具体实验方法和操作技能,进而探索生物质能的转换规律。

本书可作为新能源和可再生能源领域相关专业本科生和研究生的教材,也可供从事农村能源和生物质能开发研究与利用的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物质能实验/张无敌,尹芳主编. —北京:科学出版社,2017.4

云南省普通高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-052436-2

I. ①生… II. ①张… ②尹… III. ①生物能源-实验-高等学校-教材 IV. ①TK6-45

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第068483号

责任编辑:刘 丹 赵晓静 / 责任校对:贾伟娟

责任印制:吴兆东 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年4月第一次印刷 印张:11 5/8

字数:270 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着时间的推移，化石燃料变得越来越少，预示了化石燃料可依赖性的危机，这种危机与能源安全问题迫使人类选择可再生的生物质能。能源与环境已成为当今世界的两大热点，现代生物质能的开发利用要求人们恢复植被，最终达到二氧化碳的收支平衡。使用现代生物质能几乎不会产生二氧化硫，现代生物质能技术有利于回收利用有机废弃物中的能量，有效治理污染。生物质能中的沼气发酵系统能和农业生产紧密结合，可减少化肥农药带来的种种不利因素，有效刺激现代农业发展，同时有利于保障食品安全。在能源与环境的双重压力下，人类明智地选择了生物质能。

能源的开发利用对环境的影响可分为三种情况：其一是能源的开发利用对环境造成直接的影响和危害，其二是能源的开发利用不会对环境造成影响和危害，其三是能源的开发利用不仅不会对环境带来危害，还有利于改善已经被破坏了的环境和生态。化石燃料的使用属于第一种情况，而生物质能的开发利用则属于最后一种情况。生物质能的开发利用是恢复植被的开始，利用的能量是绿色植物固定的太阳能，同时将大气中的二氧化碳以化学能的形式固定在植物体内。因此，广义地说，生物质的能源转换利用与绿色植物的光合作用是完全互补的，实现了二氧化碳的循环。换句话说，即生物质能的利用不会增加大气中的二氧化碳。

生物质能原本是生态学上的学术用语，现在是具有能源价值的植物和有机废弃物的总称。生物质是指有机物中除化石燃料外的所有来源于动植物且能再生的物质。日本工业标准的生物质定义是：加入地球生物圈内生物循环系统的生物体或从生物体派生的有机物的集积；所谓生物体派生的有机物，解释为包含废弃物和生产物的物质。所谓生物质能就是直接或间接地通过绿色植物的光合作用，把太阳能转换为化学能的形式固定和贮藏在生物体内的能量。从生物质能的定义上看，生物质能的开发利用自然应遵循三个基本原则，即生态学原则、环境治理原则和综合利用原则。在现代生物质能的开发利用中，涉及能源、环境和农业三个领域。就能源而言，生物质能转换技术可提供固体、液体、气体三种形态的能源，同时，还可供热和供电。在环境保护中，生物质能的开发利用是从治理环境污染开始的，是以有机污染物为原料实现资源的能源回收，同时也是在恢复生态植被时获得能源的过程。生物质与农业发展紧密相关，其综合利用本身就是构建生态农业，为农业的可持续发展提供支撑。

进入 21 世纪以来，由于化石燃料的不可再生及其造成的环境污染问题日趋严重，各国加大了对生物质能的开发利用，国内许多院校也都开设了生物质能课程。目前，有关生物质能实验的教材甚为稀少，而需求日益增加。因此，很有必要编写生物质能实验教材，以满足人才培养之需。鉴于此，则成出版本书之目的。

本书包括：生物质特性参数的分析测定，通过这些实验让学生更加了解生物质的特性和产品性质；生物质能源制备技术，包括沼气、氢气、燃料乙醇、生物柴油等的制备，目的是让学生学习生物质能转换技术；综合实验，从一种原料出发，进行多种能源转换和多层次利用，实现有机废弃物的能源回收和资源利用，培养学生综合分析问题和解决问题的能力。

本书是编者在多年科研与教学经验的基础上，借鉴国内外相关文献资料编写而成。借本书出版之机，对广大生物质能研究者致以崇高的敬意和衷心的感谢！本书在编写过程中，得到了云南师范大学教务处、能源与环境科学学院领导和同事的支持，得到了编者家人的理解，生物质能课题组的研究生也给予了大力协助；本书的出版，得到了云南省普通高等学校“十二五”规划教材建设项目的资助，在此一并表示衷心的感谢！

本书在编写过程中，力求全面完美，但终究才疏学浅，水平有限，书中不足之处在所难免，恳请读者不吝赐教和批评指正。

张无敌于云南师范大学

2016年11月

目 录

前言

实验教学安排建议	1
----------------	---

第一篇 生物质特性参数的分析测试基础实验

实验 1 生物质原料的总固体 (TS) 含量的测定	5
实验 2 生物质原料的挥发性固体 (VS) 含量和灰分的测定	7
实验 3 生物质总有机碳 (TOC) 的测定	9
实验 4 生物质原料燃烧热的测定	14
实验 5 生物质淀粉含量的测定	19
实验 6 生物质粗脂肪含量的测定	22
实验 7 磷和总磷的测定	24
实验 8 生物质中凯氏氮的测定	35
实验 9 生物质中纤维素的测定	41
实验 10 总糖和还原糖的测定	47
实验 11 维生素 C 含量的测定	57
实验 12 生物质中氢含量的测定	60
实验 13 有机废水 pH 的测定	62
实验 14 有机废水中 COD _{Cr} 的测定	64
实验 15 有机废水中 BOD ₅ 的测定	68
实验 16 有机废水中 NH ₃ -N 的测定	76
实验 17 有机废水中总悬浮固体 (TSS) 的测定	82
实验 18 发酵液中挥发性脂肪酸的测定	84
实验 19 脂肪酸甲酯的测定	87
实验 20 油脂酸价的测定	90
实验 21 沼气发酵中气体成分的检测	92
实验 22 发酵产氢气体成分的检测	94
实验 23 发酵醪液酒精度的测定	97
实验 24 致密成型燃料密度的测定	99
实验 25 沼液中钾含量的测定	100

第二篇 生物质能制备实验

实验 26 生物质沼气发酵潜力及特性实验	111
----------------------------	-----

实验 27	农作物秸秆或粪便半连续发酵实验	115
实验 28	UASB 反应器处理有机废水实验	119
实验 29	IC 处理有机废水实验	123
实验 30	油酸酯化制备油酸甲酯实验	126
实验 31	植物油脂酯交换制备生物柴油实验	128
实验 32	脂肪酶催化菜籽油制取脂肪酸实验	130
实验 33	甲酸发酵产氢实验	132
实验 34	蔗糖发酵产氢实验	135
实验 35	蔗糖发酵乙醇实验	139

第三篇 生物质能综合性与设计性实验

实验 36	高浓度有机废水能源回收与达标排放实验	143
实验 37	果酒的酿造实验	146
实验 38	餐饮废油制备生物柴油实验	156
实验 39	淀粉发酵产氢的能源转化效率实验	162
实验 40	牛粪产氢产甲烷联合发酵实验	165
实验 41	木薯发酵乙醇、醪液发酵沼气实验	168
实验 42	沼液抑制植物病原菌实验	171
实验 43	沼液浸种及沼肥栽培蔬菜实验	173

主要参考文献	176
--------------	-----

实验教学安排建议

作为农业工程学科下设的农业建筑环境与能源工程、农业水土工程、农村能源工程等专业的本科生，建议生物质能实验课与生物质能工程专业课同步进行。生物质能实验根据各学校课程设置不同，其课时也不相同，建议生物质能实验课时设置为 54 学时（一个学期）。按此课时要求，实验周学时为 3 学时，实验安排集中在第一篇和第二篇，而第三篇的综合性实验主要是为专业实习或实训设置的，实验周期较长。也可以分两个学期开设，基础实验安排一个学期，周学时为 2 学时，即 36 学时；另安排课程于实习期间设置综合性实验。

第一篇中的实验可选取 12 个，每个实验为 1~3 学时，建议选择实验参见表 1，小计学时数为 31。第二篇中的实验可选取 4 个（表 2），每个实验为 3 学时，小计学时数为 12。第三篇的实验可选取一个，学时数为 8。

表 1 基础实验安排

实验类别	实验名称	实验选择	学时	备注
生物质特性参数的分析测试基础实验	实验 1 生物质原料的总固体（TS）含量的测定	必选	6	
	实验 2 生物质原料的挥发性固体（VS）含量和灰分的测定	必选		
	实验 3 生物质总有机碳（TOC）的测定	任选 1	2	
	实验 4 生物质原料的燃烧热的测定			
	实验 5 生物质淀粉含量的测定	任选 2	6	
	实验 6 生物质粗脂肪含量的测定			
	实验 7 磷和总磷的测定			
	实验 8 生物质中凯氏氮的测定			
	实验 9 生物质中纤维素的测定			
	实验 10 总糖和还原糖的测定			
	实验 11 维生素 C 含量的测定			
	实验 12 生物质中氢含量的测定			
	实验 13 有机废水 pH 的测定	必选	1	
	实验 14 有机废水中 COD _{Cr} 的测定	任选 1	3	
	实验 15 有机废水中 BOD ₅ 的测定			
	实验 16 有机废水中 NH ₃ -N 的测定	必选	3	

续表

实验类别	实验名称	实验选择	学时	备注
生物质特性参数的分析测试基础实验	实验 17 有机废水中总悬浮固体（TSS）的测定			
	实验 18 发酵液中挥发性脂肪酸的测定			
	实验 19 脂肪酸甲酯的测定	必选	3	
	实验 20 油脂酸价的测定	必选	3	
	实验 21 沼气发酵中气体成分的检测	任选 1	2	
	实验 22 发酵产氢气体成分的检测			
	实验 23 发酵醪液酒精度的测定	必选	1	
	实验 24 致密成型燃料密度的测定	必选	1	
	实验 25 沼液中钾含量的测定			

表 2 制备实验安排

实验类别	实验名称	实验选择	学时	备注
生物质能制备实验	实验 26 生物质沼气发酵潜力及特性实验	任选 1	3	
	实验 27 农作物秸秆或粪便半连续发酵实验			
	实验 28 UASB 反应器处理有机废水实验	任选 1	3	
	实验 29 IC 处理有机废水实验			
	实验 30 油酸酯化制备油酸甲酯实验	任选 1	3	
	实验 31 植物油脂酯交换制备生物柴油实验			
	实验 32 脂肪酶催化菜籽油制备脂肪酸实验			
	实验 33 甲酸发酵产氢实验	任选 1	3	
	实验 34 蔗糖发酵产氢实验			
	实验 35 蔗糖发酵乙醇实验			

第一篇 生物质特性参数的分析测试基础实验

实验 1 生物质原料的总固体 (TS) 含量的测定

1. 测定意义

在生物质能的应用与研究中,尤其在沼气发酵中,总固体(total solid, TS)是一项重要的基础性测定指标。某一特定的发酵原料的总固体数据,可用于计算沼气发酵的投料量和确定发酵池的负荷。目前,通常以每单位质量的总固体的产气量来表示发酵原料的优劣,即 TS 产气率。

2. 测定方法

2.1 固体物料样的测定方法

将洗净的瓷坩埚放于烘箱内,于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重,存于干燥器中冷却备用。取一定量混合均匀的物料放入已干燥的备用瓷坩埚内,用符合精度要求的天平称重,于烘箱内 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下烘干 3~4h,移入干燥器内冷却后称重,再将已称重的瓷坩埚重新于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘 1h,再次称重,两次称重之差不超过 0.01g。若样品量<1g时,要求称重精确到三位有效数字。总固体的计算公式如下。

$$\text{总固体(TS, \%)} = \frac{W_D}{W_S} \times 100$$

式中, W_S ——样品的质量(g),总质量减去瓷坩埚质量; W_D ——烘干质量(g),烘干总质量减去瓷坩埚质量。

2.2 液体固形内容物较少的物料样的测定方法

将洗净的 50mL 或 100mL 的瓷蒸发皿放于烘箱内,于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重,存于干燥器中备用。

准确量取 25mL 搅拌混匀的液体物料,如果固体太少可增加取样量,于水浴中蒸干,移入 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘箱内 4h 后取出,于干燥器内冷却后称重。再将已称重的蒸发皿重新于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘 1h,冷却再称重,如此反复直至恒重。总固体的计算公式同上。

2.3 沼气发酵料液总固体的测定方法

生物质秸秆、畜禽粪和污泥等原料以固体为主,TS 采用“固体物料样的测定方法”分析物料。污水、沼气发酵液等以液体为主的物料,采用“液体固形内容物较少的物料样的测定方法”。

在物料沼气发酵潜力的研究与应用中,发酵前后的 TS 变化分析通常采用“固体物料样的测定方法”。具体为,将料液和接种物搅拌混匀,在搅拌混匀状态下,取混合物于烘干备用的瓷坩埚内,小心地在符合精度要求的天平上称重,置于搪瓷盘中再小心地放入烘箱内,80℃左右温度下烘 3~4h,除去较多水分,升温至 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘干 3~4h,移入干燥器内冷

却后称重，再将已称重的瓷坩埚重新于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘 1h，再次称重检验是否已烘至恒重。

3. 实验仪器

电热恒温干燥箱（烘箱），30cm×20cm 搪瓷盘，长 19~20cm 坩埚钳，25~30mL 的瓷坩埚，精确到 0.0001g 的电子天平，上口内径 25cm 左右的干燥器（内装经干燥备用，呈绿色颗粒的硅胶）。

4. 实例

稻草 TS 的测定

（1）取 4 个洗净的瓷坩埚置于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘干，用坩埚钳小心夹取放于干燥器中冷却、称重（ W_1 ）。

（2）将样品稻草剪碎（长度小于 1cm）或是取经粉碎的稻草糠样品，混合均匀后取适量装入瓷坩埚中，称重（ W_2 ）。

（3）将已装有样品的瓷坩埚置于搪瓷盘中，小心地放入烘箱内，于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 干燥 3h，用坩埚钳移入干燥器内，冷却后称重（ W_3 ）。

（4）再将已称重的瓷坩埚重新于 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘 1h，再次称重（ W_3' ），检验是否已烘至恒重（即 $W_3-W_3'<0.01\text{g}$ ）。

（5）计算稻草样品： $\text{TS}(\%) = \frac{W_D}{W_S} \times 100$ 。

样品质量： $W_S(\text{g}) = W_2 - W_1$ 。

样品干重： $W_D(\text{g}) = W_3 - W_1$ 。

（6）将实验数据记录在表 1-1 中。

表 1-1 实验数据记录参考表

日期	编号	W_1	W_2	W_S	W_3	W_D	TS/%	W_4	W_A
----	----	-------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------

注： W_4 、 W_A 见实验 2

 思考题

- 1. 含水量较多的样品为什么要用 80°C 预处理（提示：样品黏度较大时会发生的现象）？
- 2. 请列举在 TS 测定分析过程中应注意的事项（提示：以不同原料样品分别举例说明）。
- 3. 物质含水量与 TS 有何关系？

实验 2 生物质原料的挥发性固体 (VS) 含量和灰分的测定

1. 测定意义

在生物质能的研究开发中,尤其在沼气发酵中,挥发性固体 (volatile solid, VS) 也是一项重要的基础性测定指标。某一特定的发酵原料的挥发性固体数据,可用于计算沼气发酵的投料量和确定发酵池的负荷。目前,通常以每单位质量的总固体或挥发性固体的产气量来表示发酵原料的优劣。尤以后者具有更重要的意义,是真正生物质的成分。

按照挥发性固体在进出料时的测定值,可以计算出挥发性固体的毁解率,一个特定物料的毁解率大小可以较好地反映沼气发酵池的发酵状况,反映发酵物料的有效利用率。

2. 测定方法

(1) 同实验 1 一样,各样品需经测定 TS 值的各步骤,取得计算 TS 所需各数值,实验数据记录沿用实验 1 中的表 1-1。

(2) 已获取 TS 所需各数值的样品移入马弗炉中,在 $(550 \pm 20)^\circ\text{C}$ 燃烧 1h,待炉温下降至 100°C ,用长 30~40cm 坩埚钳取出,于干燥器内冷却,称重 (W_4),再将已称重的瓷坩埚重新移入马弗炉中重复燃烧 1h,再次称重 (W_4'),检验是否已燃烧完全 (即 $W_4 - W_4' < 0.001\text{g}$)。

3. 实验仪器

马弗炉、长 30~40cm 的坩埚钳,其他同实验 1。

4. 实例

稻草挥发性固体 (VS) 含量和灰分测定

将实验 1 中以稻草 TS 的测定为例获取 TS 所需各数值的样品,移入马弗炉中按上述步骤 (2) 进行测定,得到 W_4 ,计算稻草样品的挥发性固体 (VS) 含量。

$$\text{稻草样品的 VS (\%)} = \frac{W_D - W_A}{W_S} \times 100$$

式中, W_S ——样品质量 (g); W_D ——烘干质量 (g)。

灼烧后的残留物的质量同时也是灰分质量 (g): $W_A = W_4 - W_1$ 。

挥发成分质量 (g) = $W_D - W_A$ 。

稻草样品灰分 (%) = $W_A \div W_S \times 100$ 。



思考题

1. 请分别写出用样品干重表示的 VS 和灰分的计算式 (提示: 烘干质量为分母)。
2. 以 $VS_{\text{进}}$ 和 $VS_{\text{出}}$ 分别为发酵进料和出料的 VS 值, 写出发酵原料的有效利用率计算式 (提示: 在发酵过程中有液体体积的变化, 注意 VS 计算的分母)。
3. 为什么测定 VS 需经测定 TS 的步骤?
4. 若只测定灰分, 是否可以将样品装入坩埚直接燃烧完全? 说明为什么。

实验 3 生物总有机碳 (TOC) 的测定

1. 基本概念及测定意义

1.1 基本概念

全碳 (C) 是有机碳和无机碳的总和。总有机碳 (total organic carbon, TOC) 是有机质所含碳的总量, 一切有机质都由有机碳组成, 而无机碳则主要存在于碳酸盐矿物中。TOC 按其存在状态, 大致可分为颗粒的 (POC) 和溶解的 (DOC)。

化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 和 TOC 都是表示水体有机污染程度的综合性指标, 只是表示方法不同。COD 是指在一定条件下, 水中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量, 结果折算成氧 (O) 的量 (mg/L), 它反映了水受还原性物质污染的程度, 也反映了有机污染对水中溶解氧的影响。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等, 但由于水中消耗强氧化剂的物质主要为有机质, 因此, COD 是表示水体有机污染程度的指标之一。TOC 表示水中总有机碳含量, 是以碳量表示水体中有机质总量的综合指标, 所有含碳物质, 包括苯、吡啶等芳香烃类等有毒有害物质均能反映在 TOC 指标值中。由于 TOC 表示含碳有机物的总量, 不反映水体的需氧量, 因此与溶解氧没有直接关系。在实际测定中, 不同水质间的 TOC 与 COD 并不一定成正比, 但对于同一类污水而言, TOC 与 COD 呈现很好的相关性, 水质越稳定, 二者的相关性越好。

1.2 测定意义

碳作为有机质中存在的主要元素, 占有机质总量的 48%~58%。碳素是沼气发酵的主要基质成分, 许多物质都能够作为碳素营养而被微生物转化利用, 如糖类、脂醇类等。在沼气发酵中, 测定基质的碳含量与氮含量之比 (C/N), 了解基质的 C/N 值可据此进行发酵物料组分的调配, 以建立适宜的 C/N 值。

2. 有机碳测定的原理

2.1 概述

碳素测定的方法较多, 使用的指标相应不同, 但总的来说, 选择方法的依据多半是根据原料的性状而定, 如基质为液体时, 选用“TOC”测定项目, 了解溶液中总有机碳的含量, 目前该项目指标主要由 TOC 测定仪器完成, 如国产 GZH-901 型 TOC 仪、德国的 Multi N/C 3000 TOC 仪、美国的 phoenix 8000 TOC 分析仪和 DC-190 型总有机碳测试仪, 以及日本的 TOC-5000 型、TOC-4100 型和 TOC-5050A 型总有机碳仪等。基质为固体时, 全碳的测定包括所有形态的碳, 通过湿烧法或干烧法将其转化为 CO_2 , 然后用重量法、滴定法、分光光度法或气相色谱技术等, 对释放出的 CO_2 进行定量测定。干烧法是在马弗炉或感应炉内通以 O_2 或无 CO_2 空气流, 并加热样品-催化剂混合物, 然后定量

测定放出的 CO_2 。干烧法或湿烧法释放出的 CO_2 吸收到适当的试剂中，并用滴定法或重量法进行测定。滴定法和电导法都可用于某些仪器以测定 CO_2 。利用 H_2 和 Ni 作催化剂将放出的 CO_2 还原为 CH_4 ，并用装有火焰离子检测器的气相色谱仪进行定量分析 (Geiger et al., 1971)，该法可与 Dohrmann 全碳分析仪相结合。

沼气发酵原料中的有机碳测定通常用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 改进的丘林法。其有机碳的氧化率可达 90%~95%。丘林法也是常用的土壤有机碳测定方法。

2.2 测定原理

用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 测定有机碳的原理与测定 COD_{Cr} 的原理是相同的，都是在外加热源条件下，用一定质量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液来氧化样品中的有机碳，多余的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 则用标准硫酸亚铁滴定，用耗去的重铬酸钾量来计算有机碳的含量。除处理消化与测定 COD_{Cr} 有差别外，所用仪器和试剂差别不大。

二苯胺首先被用作以 Fe^{2+} 滴定过量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时的氧化还原指示剂。后来通过加入 H_3PO_4 、 NaF 或 HF 改进二苯胺对终点的指示，并广泛用于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的滴定。二苯胺磺酸钡与 H_3PO_4 能有效地化合，而且比二苯胺更稳定，在其他方法中用作一种指示剂。Jackson (1958) 推荐邻-二氮杂菲用作 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滴定过程中的指示剂，它与二苯胺相比，能在较高氧化-还原条件下发生颜色变化，与 Fe^{2+} 形成络合物。邻-二氮杂菲和 H_3PO_4 的混合物在正常条件下一般可给出良好的指示终点。但在无 H_3PO_4 的条件下，也能成功地使用。Simakoy (1957) 提议，*N*-苯基邻氨基苯甲酸能用作 Fe^{2+} 滴定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的指示剂，Mebius (1960) 进一步肯定了 *N*-苯基邻氨基苯甲酸能给出非常明显和清楚的指示终点，因此，该化合物已被选作 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滴定的通用指示剂。

2.3 样品的处理消化

(1) 样品处理：将多点取得的样品，均匀混合，于 80°C 干燥，剪碎，以四分法取其一部分，研磨，直至全部过 60 目筛，待测定。同时测该样品的水分含量。

(2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 氧化：称取上述研磨样品 20mg (准确至 0.0001g)，置于硬质试管内，加入 15.0mL 0.07mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液，管口以小漏斗进行回流冷凝，于 $185\sim 190^\circ\text{C}$ 油浴内加热氧化 5min，取出，转入锥形瓶，用蒸馏水洗涤，一并倒入锥形瓶，溶液总体积不超过 70mL。

(3) 空白：无样品的情况下在相同硬质试管内，加入消化样品所需的试剂并采取同样的操作。

(4) 滴定：与测定 COD_{Cr} 相同，参见实验 14。

2.4 计算

$$\text{总有机碳 (\%)} = \frac{(V_0 - V) \times N \times 0.003 \times f}{W} \times 100$$

式中， N ——硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 标准溶液浓度 (mol/L)； V_0 ——滴定空白所耗 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的量 (mL)； V ——滴定样品所耗 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的量 (mL)； W ——样品的烘干重 (g)； f ——碳转换为有机质的转换系数，取 1.1。特别注意本式的有机碳实际是有机质含量。

2.5 试剂

(1) 0.15mol/L 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液：称取在 105°C 干燥过的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 44.13g