

F-HZ-DZ-TR-0046

土壤—有机质的测定—重铬酸钾氧化外加热法

1 范围

本方法适用于土壤有机质的测定和土壤碳氮比的计算。

2 原理

土壤有机质包括各种动植物残体以及微生物及其生命活动的各种有机产物，它在土壤中的累积、移动和分解的过程是土壤形成作用中最主要的特征。土壤有机质不仅能为作物提供所需的各种营养元素，同时对土壤结构的形成和改善土壤物理性状有决定作用，因此是一项基础分析项目。土壤有机质的分析采用测定有机碳再乘以一定换算系数而求得。土样用重铬酸钾加热消煮，使有机质中的碳氧化成二氧化碳，而重铬酸离子被还原成三价铬离子，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，然后根据有机碳被氧化前后重铬酸离子量的变化，就可算得有机碳和有机质的含量。

3 试剂

3.1 重铬酸钾标准溶液：0.8000mol/L，称取经 150℃烘干 2h 的 39.2248g 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)，精确至 0.0001g，加 400mL 水，加热溶解，冷却后，加水稀释至 1000mL。

3.2 硫酸亚铁铵标准溶液：0.2mol/L，称取 80g 硫酸亚铁铵 [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]，溶解于水，加 15mL 硫酸 ($\rho 1.84g/mL$)，再加水稀释至 1000mL。

标定：吸取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液置于 250mL 锥形瓶中，加入 40mL 水和 10mL 硫酸 (1+1)，再加 3 滴~4 滴邻菲罗啉指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由橙黄色经蓝绿色至棕红色为终点。同时做空白试验。

硫酸亚铁铵标准溶液浓度按下式计算：

$$C = \frac{C_1 \times V_1}{V_2 - V_0}$$

式中：

C——硫酸亚铁铵标准溶液浓度，mol/L；

C_1 ——重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

V_1 ——重铬酸钾标准溶液体积，mL；

V_2 ——硫酸亚铁铵标准溶液用量，mL；

V_0 ——空白试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL。

3.3 N-苯基邻胺基苯甲酸指示剂：称取 0.2g N-苯基邻胺基苯甲酸 ($C_{13}H_{11}O_2N$)，溶于 100mL 2g/L 碳酸钠溶液中，稍加热并不断搅拌，促使浮于表面的指示剂溶解。

3.4 邻菲罗啉指示剂：称取 1.485g 邻菲罗啉 ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) 和 0.695g 硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)，溶于 100mL 水中，形成的红棕色络合物贮于棕色瓶中。

3.5 硫酸，($\rho 1.84g/mL$)。

3.6 硫酸银，研成粉末。

4 仪器

4.1 硬质试管，25mm×100mm。

4.2 注射器，5mL。

4.3 油浴锅，内装固体石蜡或植物油。

4.4 温度计，250℃。

4.5 铁丝笼架，形状与油浴锅配套，内设若干小格，每格内可插一支试管。

4.6 锥形瓶，250mL。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度小于 0.149mm。称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 用减量法称取 0.1000g~0.5000g（精确至 0.0001g）通过 0.149mm 筛孔的风干土样置于硬质试管中，加入 0.1g 硫酸银。加入 5.00mL 0.8000mol/L 重铬酸钾标准溶液，再用注射器注入 5mL 硫酸，小心旋转摇匀。

6.2 先将油浴锅加热至 185℃~190℃，将盛有土样的硬质试管插入油浴锅内的铁丝笼架中加热，控制油浴锅内温度在 170℃~180℃，并使溶液保持沸腾 5min。取出铁丝笼架，待硬质试管稍冷后，用干净纸擦净试管外部的油液。如煮沸后的溶液呈绿色，表示重铬酸钾标准溶液用量不足，应再少称土样重做。

6.3 如溶液呈橙黄色或黄绿色，则冷却后将试管内的混合物洗入 250mL 锥形瓶中，瓶内体积控制在 60mL~80mL 左右，加入 3 滴~4 滴邻菲罗啉指示剂，用 0.2mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由橙黄色经蓝绿色到棕红色为终点。如用 N-苯基邻胺基苯甲酸指示剂，则变色过程由棕红色经紫色到蓝绿色为终点。

6.4 每批分析时，必须做 2 个~3 个空白试验，空白试验不加土样，但加入 0.1g~0.5g 石英砂，其他操作步骤与土样分析完全相同。

注 1：测定全氮和有机质的样品必须采用同一个样品。

注 2：为了保证有机碳氧化完全，如样品测定时所用硫酸亚铁铵标准溶液体积小于空白试验时所用硫酸亚铁铵标准溶液体积的 1/3 时，须减少称样量重做。

注 3：如样品有机质含量大于 150g/kg 时，可用固体稀释法测定。测定方法：称取 1 份土样（精确至 0.0001g），与经高温灼烧并磨细的矿质土壤 9 份（精确至 0.0001g），置于玛瑙研钵中研磨混匀，然后再称取人工稀释土样分析，分析结果以称量的 1/10 计算。

注 4：本方法不宜用于测定含有氯化物的土壤。如土样中含氯化物不多，加些硫酸银可以消除部分干扰，但效果并不理想。凡遇到含氯化物多的土壤，可采用水洗法克服，经水洗处理后测出的土壤有机质总量中不包括水溶性有机质组分，应加以说明。

7 结果计算

土壤有机碳含量按（1）式计算，有机质含量按（2）式计算：

$$W_{C.O} = \frac{0.8000 \times 5.00}{V_0} \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.1}{m \times K} \times 1000 \dots\dots(1)$$

$$W_{o.m} = W_{C.O} \times 1.724 \dots\dots(2)$$

式中：

$W_{C.O}$ ——有机碳含量，g/kg；

$W_{o.m}$ ——有机质含量，g/kg；

0.8000——重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

5.00——重铬酸钾标准溶液体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL；

V ——土样试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL；

0.003——1/4 碳原子的毫摩尔质量 g/m mol；

1.1——氧化校正系数；

1.724——有机碳换算成有机质系数；

m ——风干土样质量，g；

K ——风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

土壤有机质碳氮比按（3）式计算：

$$\text{碳氮比} = \frac{\text{土壤有机碳(g/kg)}}{\text{土壤全氮(g/kg)}} \dots\dots(3)$$

8 允许差

样品进行两份平行测定，取其算术平均值，取一位小数。两份平行测定结果允许差按表1规定。

表1 有机质测定允许差

有机质量 (g/kg)	允许差(g/kg)
>100	>5
70~100	3.5~5
40~70	2.0~3.5
10~40	0.5~2.0
<10	<0.5

9 参考文献

- [1] LY/T1237-1999.森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算.
- [2] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社. 1996, 32.
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社. 1999, 107.