

土壤有机质测定法

GB 9834—88

Method for determination of soil organic matter

1 主题内容与适用范围

本标准规定了土壤有机质测定方法的原理、步骤和计算方法。

本标准适用于测定土壤有机质含量在15%以下的土壤。

2 测定原理

用定量的重铬酸钾-硫酸溶液,在电砂浴加热条件下,使土壤中的有机碳氧化,剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定,并以二氧化硅为添加物作试剂空白标定,根据氧化前后氧化剂质量差值,计算出有机碳量,再乘以系数1.724,即为土壤有机质含量。

3 仪器、设备

- 3.1 分析天平:感量0.0001g;
- 3.2 电砂浴;
- 3.3 磨口三角瓶:150mL;
- 3.4 磨口简易空气冷凝管:直径0.9cm,长19cm;
- 3.5 定时钟;
- 3.6 自动调零滴定管:10.00、25.00mL;
- 3.7 小型日光滴定台;
- 3.8 温度计:200~300℃;
- 3.9 铜丝筛:孔径0.25mm;
- 3.10 瓷研钵。

4 试剂

除特别注明者外,所用试剂皆为分析纯。

- 4.1 重铬酸钾(GB 642—77);
- 4.2 硫酸(GB 625—77);
- 4.3 硫酸亚铁(GB 664—77);
- 4.4 硫酸银(HG 3—945—76):研成粉末;
- 4.5 二氧化硅(Q/HG 22—562—76):粉末状;
- 4.6 邻菲罗啉指示剂:称取邻菲罗啉1.490g溶于含有0.700g硫酸亚铁(4.3)的100mL水溶液中。此指示剂易变质,应密闭保存于棕色瓶中备用。
- 4.7 0.4mol/L重铬酸钾-硫酸溶液:称取重铬酸钾(4.1)39.23g,溶于600~800mL蒸馏水中,待完全溶解后加水稀释至1L,将溶液移入3L大烧杯中;另取1L比重为1.84的浓硫酸(4.2),慢慢地倒入重铬酸钾水溶液内,不断搅动,为避免溶液急剧升温,每加约100mL硫酸后稍停片刻,并把大烧杯放在盛有冷水的盆内冷却,待溶液的温度降到不烫手时再加另一份硫酸,直到全部加完为止。
- 4.8 重铬酸钾标准溶液:称取经130℃烘1.5h的优级纯重铬酸钾(4.1)9.807g,先用少量水溶解,然

后移入 1 L 容量瓶内，加水定容。此溶液浓度 $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.2000 \text{ mol/L}$ 。

4.9 硫酸亚铁标准溶液：称取硫酸亚铁 (4.3) 56 g，溶于 600 ~ 800 mL 水中，加浓硫酸 (4.2) 20 mL，搅拌均匀，加水定容至 1 L (必要时过滤)，贮于棕色瓶中保存。此溶液易受空气氧化，使用时必须每天标定一次准确浓度。

硫酸亚铁标准溶液的标定方法如下：

吸取重铬酸钾标准溶液 (4.8) 20 mL，放入 150 mL 三角瓶中，加浓硫酸 (4.2) 3 mL 和邻菲罗啉指示剂 (4.6) 3 ~ 5 滴，用硫酸亚铁溶液滴定，根据硫酸亚铁溶液的消耗量，计算硫酸亚铁标准溶液浓度 c_2 。

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： c_2 ——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——吸取的重铬酸钾标准溶液的体积，mL；

V_2 ——滴定时消耗硫酸亚铁溶液的体积，mL。

5 样品的选择和制备

5.1 选取有代表性风干土壤样品，用镊子挑除植物根叶等有机残体，然后用木棍把土块压细，使之通过 1 mm 筛。充分混匀后，从中取出试样 10 ~ 20 g，磨细，并全部通过 0.25 mm 筛，装入磨口瓶中备用。

5.2 对新采回的水稻土或长期处于渍水条件下的土壤，必须在土壤晾干压碎后，平摊成薄层，每天翻动一次，在空气中暴露一周左右后才能磨样。

6 测定步骤

6.1 按表 1 有机质含量的规定称取制备好的风干试样 0.05 ~ 0.5 g，精确到 0.0001 g。置入 150 mL 三角瓶中，加粉末状的硫酸银 (4.4) 0.1 g，然后用自动调零滴定管 (3.6)，准确加入 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液 (4.7) 10 mL 摇匀。

表 1 不同土壤有机质含量的称样量

有机质含量，%	试样质量，g
2 以下	0.4 ~ 0.5
2 ~ 7	0.2 ~ 0.3
7 ~ 10	0.1
10 ~ 15	0.05

6.2 将盛有试样的三角瓶装一简易空气冷凝管 (3.4)，移置已预热到 200 ~ 230 °C 的电砂浴 (3.2) 上加热 (见图 1)。当简易空气冷凝管下端落下第一滴冷凝液，开始计时，消煮 $5 \pm 0.5 \text{ min}$ 。

附加说明:

本标准由全国农业分析标准化技术委员会归口。

本标准由陕西省农业科学院黄土高原农业测试中心负责起草。

本标准主要起草人李鸿恩、程岩、刘惠蓉、李果。

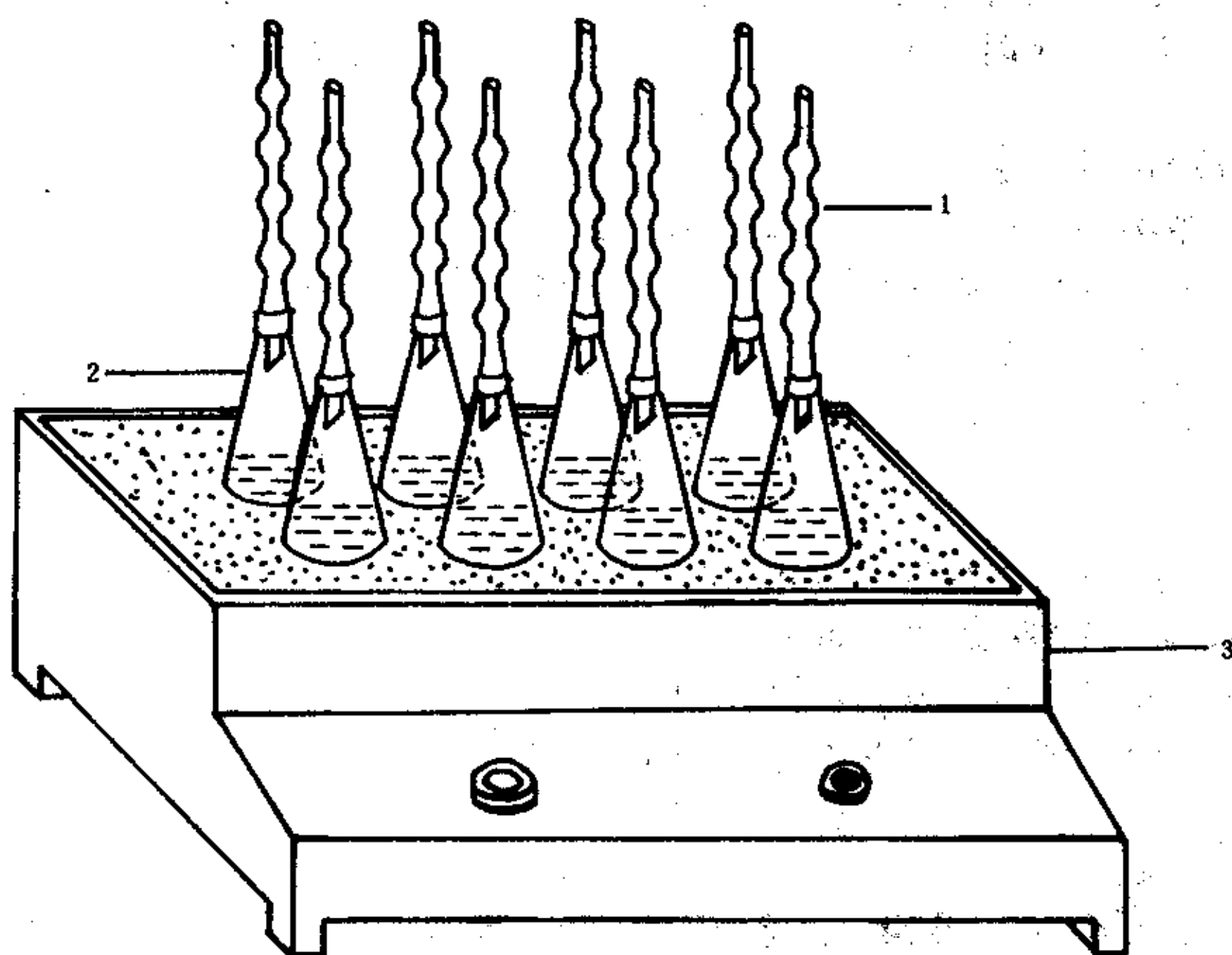


图 1 消煮装置

1—简易空气冷凝管；2—三角瓶；3—电砂浴

6.3 消煮完毕后，将三角瓶从电砂浴上取下，冷却片刻，用水冲洗冷凝管内壁及其底端外壁，使洗涤液流入原三角瓶，瓶内溶液的总体积应控制在60~80 mL为宜，加3~5滴邻菲罗啉指示剂（4.6），用硫酸亚铁标准溶液（4.9）滴定剩余的重铬酸钾。溶液的变色过程是先由橙黄变为蓝绿，再变为棕红，即达终点。如果试样滴定所用硫酸亚铁标准溶液的毫升数不到空白标定所耗硫酸亚铁标准溶液毫升数的1/3时，则应减少土壤称样量，重新测定。

6.4 每批试样测定必须同时做2~3个空白标定。取0.500 g粉末状二氧化硅（4.5）代替试样，其他步骤与试样测定相同，取其平均值。

7 结果计算

7.1 土壤有机质含量 X （按烘干土计算），由式（2）计算：

$$X = \frac{(V_0 - V) \cdot c_2 \times 0.003 \times 1.724 \times 100}{m} \quad \text{..... (2)}$$

式中： X ——土壤有机质含量，%；

V_0 ——空白滴定时消耗硫酸亚铁标准溶液的体积，mL；

V ——测定试样时消耗硫酸亚铁标准溶液的体积，mL；

c_2 ——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

0.003——1/4碳原子的摩尔质量数，g/mol；

1.724——由有机碳换算为有机质的系数；

m ——烘干试样质量，g。

平行测定的结果用算术平均值表示，保留三位有效数字。

7.2 允许差：当土壤有机质含量小于1%时，平行测定结果的相差不得超过0.05%；含量为1%~4%时，不得超过0.10%；含量为4%~7%时，不得超过0.30%；含量在10%以上时，不得超过0.50%。

土壤中矿物油的测定 5A 分子筛吸附法

1 原理

在提取过程中可能有少量土壤有机酸、腐殖酸、脂肪酸、油脂等一起被萃取出来。为了除去这些干扰物质,我们采用 5A 分子筛吸附法。根据矿物油在近红外区(3.4 μm)有特征峰,从而可以进行定量分析。

2 仪器与试剂

2.1 万分之一天平。

2.2 红外分光光度计。

2.3 四氯化碳(AR)(重蒸馏)。

2.4 无水硫酸钠(AR)。

2.5 5A 分子筛(MS)。

2.6 标准油的制备:在万分之一分析天平上精确称取 20 号重柴油 0.500 0 g,以四氯化碳溶于 250 mL 容量瓶中,此液含油为 20 mg/mL 的标准储备液。

3 分析步骤

称取土样约 25 g(视土壤含油量而定)于 125 mL 磨口三角瓶中,加盐酸调节 pH 至 3 以下,加入 30 mL 四氯化碳,加盖轻轻旋转摇动 1~2 min,放置过夜。翌日在 70℃ 水浴上热浸 1 h,将上清液滤入三角瓶中,再在热水浴上分别用 10 mL 四氯化碳浸提土壤两次,每次半小时,合并滤液,加入 10 g 无水硫酸钠,每隔 10 min 摇动一次,半小时后过滤于 50 mL 容量瓶中后,再加入 5 g 5A 分子筛,每 15 min 摇动一次,1 h 后过滤。在测定时将其滤液倒入 1 cm 厚的石英槽中,用四氯化碳为参比溶液,在红外分光光度计上,于 3.4 μm 波长处测定吸光度。以 3.4 μm 处的吸光强度(峰高)按基线法在记录纸上量出相应峰高值,由工作曲线上查出其相应含量(Q 值)。

4 工作曲线的制备

吸取标准油储备液 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mL(此液各为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mg/mL),用四氯化碳定容于 10 mL 容量瓶中。然后在红外分光光度计上进行测定,记录各点于 3.4 μm 处的吸光强度。以吸光强度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线图。

5 结果计算

土壤中矿物油含量按式(1)计算:

$$\text{矿物油}(\text{mg/kg}) = \frac{Q}{W} \times \frac{V_1}{V_2} \times 1\,000 \cdots \cdots (1)$$

式中:Q——从工作曲线查得矿物油的含量值,mg;

W——土样重,g;

V_1 ——土壤浸出液,mL;

V_2 ——制备工作曲线定容数,mL。