

F-HZ-DZ-TR-0048

土壤—腐殖质组成的测定—重铬酸钾氧化法

1 范围

本方法适用于土壤腐殖质组成的测定。

2 原理

土壤腐殖质由胡敏酸、富啡酸和存在于残渣中的胡敏素等组成。采用焦磷酸钠-氢氧化钠浸提液提取腐殖质，浸提液具有极强的络合能力，能将土壤中的难溶于水和易溶于水的结合态腐殖质，结合成易溶于水的腐殖酸钠盐，从而较完全地将腐殖质提取到溶液中。取一部分浸出液测定碳量，作为胡敏酸和富啡酸的总量。再取一部分浸出液，经酸化后使胡敏酸沉淀，分离出富啡酸，然后将沉淀溶解于氢氧化钠中，测定碳量作为胡敏酸含量。富啡酸可按差数算出。留在土样残渣中的有机质胡敏素，由腐殖质测定中的全碳量减去胡敏酸和富啡酸的含碳量算出。碳量的测定采用重铬酸钾氧化外加热法。

3 试剂

3.1 浸提液: 0.1mol/L 焦磷酸钠-0.1mol/L 氢氧化钠混合液, 称取 44.6g 焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和 4.0g 氢氧化钠, 用水溶解, 再用水稀释至 1000mL, 溶液 pH 在 13 左右。

3.2 氢氧化钠溶液: 0.05mol/L, 称取 2g 氢氧化钠, 用水溶解, 再用水稀释至 1000mL。

3.3 硫酸溶液: 0.5mol/L, 取 28mL 硫酸($\rho 1.84\text{g/mL}$), 缓慢注入水中, 再加水稀释至 1000mL。

3.4 硫酸溶液: 0.025mol/L, 取 20mL 0.5mol/L 硫酸溶液, 用水稀释至 1000mL。

3.5 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($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 精确至 0.0001g, 加 400mL 水, 加热溶解, 冷却后, 加水稀释至 1000mL。

3.6 硫酸亚铁铵标准溶液: 0.2mol/L, 称取 80g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 溶解于水, 加 15mL 硫酸($\rho 1.84\text{g/mL}$), 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(1+1) 硫酸, 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:

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

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。

3.7 邻菲罗啉指示剂: 称取 1.485g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和 0.695g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 溶于 100mL 水中, 形成的红棕色络合物贮于棕色瓶中。

3.8 石英砂, 黄豆大小。

3.9 硫酸, ($\rho 1.84\text{g/mL}$)。

3.10 硫酸银, 研成粉末。

4 仪器

4.1 油浴锅, 内装固体石蜡或植物油。

4.2 水浴。

- 4.3 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。
- 4.4 硬质试管，25mm×100mm。
- 4.5 注射器，5mL。
- 4.6 温度计，250℃。
- 4.7 锥形瓶，250mL。
- 4.8 振荡机。

5 试样制备

取 10g 未磨过的均匀风干土样，挑去砾石和植物残体，研磨，并通过 0.149mm 筛孔，装于小广口瓶中备用。称样测定时，同时另称样测吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 腐殖质中全碳量的测定：同 F-HZ-DZ-TR0046 土壤有机质的测定（重铬酸钾氧化外加热法）。

6.2 待测溶液的制备：称取 5.0000g 土样（精确至 0.0001g）置于 250mL 锥形瓶中，加入 100.00mL 浸提液，加塞，振荡 5min 后，放在沸水浴中加热 1h。摇匀，用慢速滤纸过滤。如有浑浊，可倒回重新过滤。如过滤太慢，也可用离心机离心澄清，清液收集于锥形瓶中，加塞，待测。弃去残渣。

6.3 胡敏酸和富啡酸中总碳量的测定：吸取 5.00mL~15.00mL 浸出液（视溶液颜色深浅而定），置于盛有少量石英砂的硬质试管中，逐滴加入 0.5mol/L 硫酸溶液中和至 pH7（用 pH 试纸试验），使溶液出现混浊为止。将硬质试管放在水浴上蒸发至近干，然后用重铬酸钾氧化外加热法测定胡敏酸和富啡酸总碳量，操作步骤同 F-HZ-DZ-TR-0046 土壤有机质的测定（重铬酸钾氧化外加热法）5。

6.4 胡敏酸中碳量的测定

6.4.1 胡敏酸和富啡酸的分离：吸取 20.00mL~50.00mL 浸出液（视溶液颜色深浅而定），置于 250mL 锥形瓶中，加热近沸，逐滴加入 0.5mol/L 硫酸溶液中和至 pH1~1.5（用 pH 试纸试验），此时应出现胡敏酸絮状沉淀。将锥形瓶在 80℃ 水浴上保温半小时，使胡敏酸充分分离。冷却后，取慢速滤纸，先用 0.025mol/L 硫酸溶液湿润滤纸，过滤，用 0.05mol/L 硫酸溶液洗涤锥形瓶和沉淀，直到滤液无色为止，沉淀即为胡敏酸。弃去滤液。

6.4.2 胡敏酸的测定：沉淀用热的 0.05mol/L 氢氧化钠溶液少量多次地洗涤溶解于 100mL 容量瓶中，直到滤液无色为止，用水稀释至刻度，摇匀。吸取 10.00mL~25.00mL 溶液（视溶液颜色深浅而定），置于盛有少量石英砂的硬质试管中，逐滴加入 0.5mol/L 硫酸溶液中和至 pH 7（用 pH 试纸试验），使溶液出现混浊为止。将硬质试管放在水浴上蒸发至近干，然后用重铬酸钾氧化外加热法测定胡敏酸中碳量，操作步骤同 F-HZ-DZ-TR-0046 土壤有机质的测定（重铬酸钾氧化外加热法）5。

注：测定土壤腐殖质与土壤腐殖质组成的样品必须采用同一个样品，测定前在放大镜下将肉眼能看清的全部有机残体挑选干净，然后磨细通过 0.149mm 筛孔。

7 结果计算

土壤腐殖质全碳量按（1）式计算，胡敏酸和富啡酸总碳量按（2）式计算，胡敏酸碳量按（3）式计算，富啡酸碳量按（4）式计算，胡敏素碳量按（5）式计算：

$$\text{腐殖质全碳量(g/kg)} = \frac{0.8000 \times 5.00}{V_0} \times (V_0 - V_1) \times 0.003 \times 1.1 \times 1000 \dots\dots(1)$$

$$\text{胡敏酸和富啡酸总碳量(g/kg)} = \frac{0.8000 \times 5.00}{V_0} \times (V_0 - V_2) \times t \times 0.003 \times 1.1 \times 1000 \dots\dots(2)$$

$$\text{胡敏酸碳量(g/kg)} = \frac{0.8000 \times 5.00}{V_0} \times (V_0 - V_3) \times t \times 0.003 \times 1.1 \times 1000 \div (m \times K) \dots\dots(3)$$

$$\text{富啡酸碳量(g/kg)} = \text{胡敏酸和富啡酸总碳量(g/kg)} - \text{胡敏酸碳量(g/kg)} \dots\dots(4)$$

$$\text{胡敏素碳量(g/kg)} = \text{腐殖质全碳量(g/kg)} - \text{胡敏酸和富啡酸总碳量(g/kg)} \dots\dots(5)$$

式中：

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_1 ——测定腐殖质全碳量消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL；

V_2 ——测定胡敏酸和富啡酸总碳量消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL；

V_3 ——测定胡敏酸碳量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；

t ——分取倍数；

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。

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 腐殖质测定允许差

| 腐殖质量 (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/T1238-1999. 森林土壤腐殖质组成的测定.
- [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, 33.