

# Potassium Dichromate Oxidation Methods' Review and Application for Determination of Soil Organic Matter

Chaoqun Li, Liping Liu, Bin Guo, Jinhua Zhao, Yingjun Ren, Zhiyong Xiao

Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha Hunan  
Email: lichaoqun65@163.com

Received: Dec. 4<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 19<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

The potassium dichromate oxidation methods are main methods for determination the content of soil organic matter. Their characteristics and application ranges were discussed and evaluated. The influence of the above methods on the determination the content of soil organic matter was analyzed. The optimal method was chosen by the comparing the advantages and disadvantages of each method. The prospect of accurate, precise and rapid analytical method with less pollution for determining the soil organic matter in future was proposed.

## Keywords

Potassium Dichromate Oxidation Method, Soil, Organic Matter, Determination Method, Application

---

# 土壤有机质的重铬酸钾氧化测定方法述评和应用

李超群, 刘立平, 郭斌, 赵锦华, 任颖俊, 肖志勇

湖南省地质测试研究院, 湖南 长沙  
Email: lichaoqun65@163.com

收稿日期: 2017年12月4日; 录用日期: 2017年12月19日; 发布日期: 2017年12月29日

---

## 摘要

本文对重铬酸钾氧化法测定土壤有机质的方法和特点及应用范围进行了论述和评价, 并分析不同测定方

法对测定土壤有机质含量的影响, 比较了各方法的优缺点以及研究中适宜选择的方法, 并展望了土壤有机质准确、精密、快速、无污染测定方法的发展趋势。

## 关键词

重铬酸钾氧化法, 土壤, 有机质, 测定方法, 应用

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

有机质作为土壤的重要组成部分, 对土壤结构的形成和质量的改善具有决定作用, 通过测定土壤中有机质的含量, 可以了解土壤的理化性质, 为土壤环境监控、有效利用和土壤改良提供数据支撑。当前测定有机质含量的方法主要包括干烧法、湿烧法、化学氧化法、灼烧法等, 近年来, 又相继开发了红外光谱、核磁共振和同位素示踪等一些先进方法对土壤有机质性质进行研究, 并取得了引人注目的进展。但重铬酸钾氧化法仍是土壤有机质测定中普遍使用的经典方法, 快速、简便、不需要特殊的设备和操作技术, 适用于大量样品的分析。本文综述了近十几年文献中报道的重铬酸钾氧化法测定土壤中有机质的方法, 并且进行了分类描述, 以便于人们了解有机质测定的现状和合理选择适宜的分析方法, 提高测定结果的准确性与可靠性, 为进一步研究有机质测定方法和揭示土壤有机质的性质提供参考。

## 2. 土壤有机质的重铬酸钾氧化测定方法

上世纪 50 年代以来, 重铬酸钾氧化法成为世界各国在土壤有机质研究领域广泛使用的经典方法。虽然重铬酸钾的浓度或测定条件稍有差异, 但其基本原理是相同的, 用一定浓度的过量的  $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$  溶液氧化土壤有机质后, 再用标准硫酸亚铁溶液滴定剩余的重铬酸钾, 测定消耗的  $K_2Cr_2O_7$  的量或形成产物的量, 从而计算出土壤中有机质含量。

重铬酸盐消解溶液中, 有三种测量产物, 过剩的  $Cr_2O_7^{2-}$ , 形成的  $Cr^{3+}$  和  $CO_2$ , 在湿烧法中,  $CO_2$  被收集来确定有机质的量; 在重铬酸盐氧化法中, 通过滴定法或比色法测定溶液中的  $Cr_2O_7^{2-}$  和  $Cr^{3+}$ , 以确定有机质的含量。

## 3. 土壤有机质的重铬酸钾氧化测定法分类及应用

重铬酸钾氧化法是我国测定有机质含量的权威方法, 已发布多部国标和行业标准。根据加热方式不同, 分为外加热法和水合热(稀释热)法。

### 3.1. 外加热重铬酸钾氧化法

外加热重铬酸钾氧化法测定土壤有机质过程中, 加热介质有: 植物油、甘油、石蜡、磷酸、水浴、砂浴, 加热设备有: 电炉、电烘箱、电热恒温箱、微波消解、高压密闭容器消解、远红外直接加热设备等。

#### 3.1.1. 重铬酸钾氧化——油浴加热法

重铬酸钾氧化——油浴加热法是按照国家或行业标准要求对土壤有机质进行分析测定的通用的常规方法。该方法采用油浴介质(如石蜡、植物油或甘油)加热样品, 氧化温度为  $170^{\circ}C \sim 180^{\circ}C$ , 溶液保持沸腾

5 min 左右,对有机质的氧化率可达 90%~95%,因此计算有机质时要乘上校正系数,通常为 1.08~1.1,外加热法不受室温干扰。

东明[1]采用重铬酸钾-硫酸消解体系对土壤有机质测定条件进行优化试验,结果表明,温度控制在 170℃~180℃,反应时间控制在(5.0±0.5) min,能保证试管内的液体处于微沸状态,得到标准样品 GSB0745 的测定结果在标准值范围内,加入一定量的硫酸银粉末消除氯化物的干扰。油浴温度为 160℃~170℃时,反应不完全,结果明显偏低;油浴温度为 180℃~190℃时,重铬酸钾部分分解,结果高出标准值范围。加热时间过短,反应不完全;时间过长,会因重铬酸钾分解等原因导致结果偏高。

夏清华等[2]研究了加热介质、空白替代物、加热温度和加热时间对标准物质 GBW07414a、GBW07416a 测定结果的影响,结果表明:选择石蜡作为加热介质,不用替代物作空白,加热温度选择 170℃~190℃,加热时间控制在 5~8 min,测定结果较为理想,有机质的氧化率在 100%~105%,相对标准误差(RSD)≤2%,测定结果的准确度和精密度高。

许金树等[3]研究了有机质测量过程中空白样的影响,用 400℃~500℃灼烧的泥样为空白试样测出的有机质含量结果偏低,用海砂做空白试样也不够理想。用灼烧 1000℃泥样做为空白试样,消化温度控制在 170℃±2℃、消化时间 10~15 min 为最优条件。对不同区域的沉积物样品进行了分析,在测定值为 1.84%时,标准偏差为 0.02%。

王纪忠等[4]通过改良重铬酸钾氧化法测定盐碱地土壤有机质,结果表明,油浴温度选定 181℃~184℃,油浴时间选定 4.5 min~5.0 min,得出的结果最为精确。

刘肖[5]用试剂减半法(加入 0.4 mol/L 的重铬酸钾-浓硫酸混合溶液 5 mL)修订了土壤有机质含量较低的地区的测定方法,当有机质含量 < 8.7 g/kg 时,改进方法既节约了化学试剂,又节省了配置试剂和滴定所用的时间,提高了工作效率也不影响测定结果的准确性。

夏莺等[6]通过将 0.8 N 重铬酸钾标准溶液和浓硫酸单独使用改为 0.4 N 重铬酸钾-硫酸溶液,能消除浓硫酸放热而导致因浓硫酸加入顺序先后不同引起的各试管中温度不同、沸腾时间差异所带来的误差,结果重现性好,误差小,钱淑萍等[7]通过对比验证,将 0.8 N 重铬酸钾标准液 5 mL + 浓硫酸 5 mL,改为 0.4 N 重铬酸钾-硫酸溶液是可行的,缩短样品加液时间,重现性好,误差小,现已成为土壤有机质测定的标准方法(NY/T 1121.6-2006)。

不少研究者[8]-[17]应用油浴加热重铬酸钾氧化法对土壤有机质测定进行了全程质量控制,结果表明:标准样有机质测定含量和偏差均在允许不确定度内,结果稳定性好;用这种方法分别消解处理有机质含量高低不同的土壤样品,取得了较好的结果,说明油浴加热法具有较好的准确度,操作简便、方法快捷、不需特殊仪器设备、适于各类土壤样品有机质分析,并已编入国家标准分析方法。

### 3.1.2. 重铬酸钾氧化——磷酸浴加热法

磷酸沸点 213℃,不易挥发,也不易分解。磷酸浴法温度稳定,易于控制,与油浴法比较起来操作更加环保、安全,不需要特殊的仪器设备。

邵敏[9]选用远红外控温消化炉加热磷酸浴消解土壤有机质,4 种样品 6 次测试结果表明:磷酸浴法有机碳氧化率高,准确度与精密度高,RSD 为 0.43%~0.70%。它可避免因污染而造成的误差,测定不受碳酸盐的干扰。可以作为实验室分析土壤有机质的消解方法。

### 3.1.3. 重铬酸钾氧化——电沙浴加热法

GB9834-88 规定了土壤有机质的电沙浴加热测定法,消解温度 200℃~230℃,时间 5±0.5 min,有机碳的氧化率为 100%。

邵敏[9]用电沙浴加热法测定了 4 种土样中有机质含量,6 次平行测定的相对平均偏差为 1.35%~

3.06%。沙浴中沙子的温度受室内环境温度影响较大，当室内温度比较低时，沙浴升温很慢，降温又快，沙浴内沙子受热不均可能是造成测定值相对标准偏差大的原因之一。

### 3.1.4. 重铬酸钾氧化——恒温电热板加热法

刘彬等[13]将加有土壤和重铬酸钾硫酸溶液的锥形瓶放置于 170℃ 数控恒温电热板上微沸约 1 分钟，三种质控样 GSS-19 (1.72 g/kg)、GSS-21 (0.59 g/kg)、GSS-256 (1.00 g/kg) 6 次测量的结果平均值分别为 1.70 g/kg、0.60 g/kg 和 1.00 g/kg，相对误差分别为 1.16%、1.69% 和 0，测定值均在标准值不确定度范围内。三个土样 12 次测量的结果偏差都只有 0.01%。多次测定结果重现性好，波动性小，测定结果稳定，比油浴法消解的有机质测定结果更为准确，操作方便快捷，特别是样品数量大的情况下，使用电热板法可以大大提高效率。

张明怡[14]在可调式控温电热板上测定土样中有机质含量，选定消解温度 220℃，沸腾 5 min，3 种样品试验结果表明，恒温电加热法与经典的油浴方法测定土壤标准物质的有机质含量差异不显著，且恒温电加热法测定速度快，操作简便，优于经典的油浴方法。

顾宇书等[18]将盛有试管(内装土样和消解溶液)的铁丝筐置于已预热好的电热板上，消解冷却后，直接滴定试管内溶液。这种方法在保证了对试验结果的精密度和准确度的前提下，不仅减少了对环境的严重污染，而且节省甘油、试剂、能源，并提高了分析速度，减小了溶液转移带来的误差，提高了准确度。

### 3.1.5. 重铬酸钾氧化——烘箱加热法

栾忠平等[19]采用烘箱加热法测定东北地区暗棕色森林土壤有机质含量，通过加热温度、时间和重铬酸钾浓度试验，确定最佳消解条件为：加热时间为 30 min，温度为 150℃，重铬酸钾浓度为 1.2 mol·L<sup>-1</sup>。该方法可以准确测定有机质含量超过 15% 的土壤，解决了很久以来实验室没办法准确测定土壤中高有机质含量的问题，且烘箱容量大，可以大批量处理测定土壤试样，还具有精密度高、校正系数小、操作简便、快速的特点，在实践中有较大优势。

和振云等[20]采用干燥箱作加热源，在消煮温度 180℃、消煮时间 30 min 条件下，分析了土壤国家标准物质 GBW07406、GBW07427、GBW07428、GBW07430 和自制二级土壤参考标准物质 GRD40-13 中有机质含量，测定值与标准值吻合。对 GBW07402、GBW07424 各进行 12 次测定，相对标准偏差分别为 2.02% 和 0.73%，氧化校正系数为 1，且准确度高、重现性好、无污染、操作简便，已成功应用于土壤样品分析中，结果完全能达到测试质量要求，适用于测定有机质含量在 15% 以下的土壤样品。他们还从消煮方式、消煮温度、消煮时间、干扰因子的去除等方面对土壤有机质的测定方法进行了改进和探讨。烘箱加热法克服了在传统加热法中对有机质含量高的样品由于消煮温度较低，消煮时间短，造成有机质不能完全氧化，导致结果偏低的问题。

杨乐苏[21]在温度 180℃~190℃ 的电热恒温干燥箱中消解 GB7416、GB7417、GBW871204 及本实验室自制土样(SBT)，溶出时间 5 min，7 次测定有机质结果与标准值相对误差为 0.52%~1.41%，测量值相对偏差为 1.48%~3.37%。数据准确可靠，准确度与精密度均令人满意，且快速、方便，优于传统方法。

刘满昌[22]、夏莺[6]、卿玉和[23]和张明怡等[14]利用烘箱法与经典的油浴方法对土壤标准物质的多次测定数值的比对，两种分析方法测得的有机质含量的平均值，无显著性差异，检测的标准物质测出的含量都在标准值不确定度范围内，试验结果准确可靠，相对误差和相对标准偏差较小。烘箱法测定速度快、操作简便，优于经典的油浴方法。烘箱加热法基本能够准确地反映土壤中有机质含量，而且也避免了油浴法中石蜡和油污对人体的危害，样品测定管后期清洗较方便，是一种切实可行的简易方法。

### 3.1.6. 重铬酸钾氧化——专用消化炉加热法

#### 1) 消化炉加热法



杨乐苏[21]用 Foss 凯氏定氮 20 管消化炉加热消解标准土壤 GB7416, GB7417, GBW871204 及实验室自制土样(SBT), 设置温度 230℃和时间 5 min, 7 次测定结果平均值与标准值相对误差是 0.07%~1.35%, 测量值偏差和相对偏差分别为 0.11~0.35、0.81%~2.14%。证明方法的准确度和精密度均较高。

李优琴等[24]利用 EHD20 型智能样品消解炉加热样品反应液进行土壤有机质测定。经标准样品(GBW07412、GBW07415)测试, 最适消解条件为: 消解炉温度 230℃, 反应液微沸 5 min。测定结果均在标准定值范围内, 相对误差分别为 1.98%、0.23%, 7 次重复测定的相对标准偏差分别为 0.49%、0.20%。反应后溶液无需转移, 直接在消化管滴定。结果表明, 利用消解炉加热消解反应液测定土壤有机质方法简便可行, 测定结果准确可靠, 稳定性好, 方法较国标法中的油浴加热法方便且易于控制。

王育灿等[11]控制 LNK 多功能快速消化器的温度为 250℃、加热( $5 \pm 0.5$ ) min, 测定有机质含量为 1.40%~1.56%的标准样品, 14 次平行测定有机质的平均值为 1.47%, 相对标准偏差为 1.96%, 测定结果在国家标准样品规定的范围内, 测定方法具有较好的准确度和精密度, 并且多功能快速消解器操作过程更加安全、快速, 有机碳氧化率高, 不要引入校正系数。

李婧[25]和张力等[26]用 COD 消解装置与油浴法测定的土样有机质结果具有很好的数据相关性和准确性。样品管取代锥形瓶进行直接滴定, 可避免因转移样品所造成的损失, 加快了分析速度。空气冷凝管能保证样品在消解过程中产生的水蒸汽不溢出瓶外, 避免了铬酸的部分分解。该方法方便、快捷, 减少了环境污染, 减轻了操作者的劳动强度, 提高了劳动效率。

刘爱叶等[27]用 LWY-84B 型远红外控温加热炉作为热源测定供试样品(标准物质 GBW07412a、GBW07458 和铁路岩土样品)有机质含量, 通过试验温度、试验时间、结果准确性和重现性分析, 确定最优试验温度和时间分别为 240℃和 10 min, 在此条件下, 两种标准物质的 6 次平行测定平均值与标准值相对偏差分别为 0.01%和 0.07%, 测试结果均在标准误差范围之内, 均小于标准规范所要求的 0.05%和 0.10%。利用重铬酸钾-控温式远红外消煮炉法和重铬酸钾-油浴法对随机土壤样品进行了平行测定, 测定结果相对误差均在允许误差范围之内, 两者具有较好的准确性。相关性良好, 相关系数为 0.9991。

## 2) 微波消解

邵敏[9]选用微波加热消解土壤有机质, 确定 30 min 的消解时间、640 W 的功率为最佳。4 种土样 6 次平行测定值的相对标准偏差在 0.42%~0.69%, 具有很高的准确度与精密度, 有机碳氧化率高。微波消解过程中, 样品温度波动性小, 受热均匀, 不产生实验室二次污染, 工作环境得到改善, 缩短了分析时间, 结果重现性好, 可以作为土壤有机质测定的常用方法。

曹焯等人[28]用微波消解法测定了 GBW07412 ( $1.82 \pm 0.09$  g/kg)和 GBW07417 ( $1.48 \pm 0.08$  g/kg)土壤中有有机质含量, 6 次测定平均值分别为 1.81 g/kg、1.49 g/kg, 相对误差分别为 0.55%、0.68%, 显示了较高的方法精密度。还测量了青岛周边土样, 效果很好。

### 3.1.7. 重铬酸钾氧化——高压密闭容器法

常用的敞开式外加热容量分析法, 均存在环保和安全性方面的缺陷, 也易受外界环境影响, 消解程度难以保障, 分析稳定性不高。曹焯等人[28]在对比了多种土壤有机质测定方法的基础上, 建立了基于高压密闭容器土壤有机质的外加热氧化法, 并测定了 GBW07412 ( $1.82 \pm 0.09$  g/kg)和 GBW07417 ( $1.48 \pm 0.08$  g/kg)土壤中有有机质含量, 7 次测定结果平均值分别为 1.84 g/kg、1.50 g/kg, 相对误差分别为 1.09%、1.35%。结果表明这种方法的测定准确可靠, 与传统方法比, 加热过程中热量损失较小, 加热效率高, 在加压条件下, 促进氧化剂与样品更有效的接触。

### 3.1.8. 外加热重铬酸钾氧化——水浴加热法

季天委[10]用 100℃恒温水浴加热法测定了 GBW07412, GBW07417 和 WT23 样品分别消解 30 min

和 60 min 的氧化校正系数平均值分别为 1.16 和 1.13。用油浴加热法和 30 min、60 min 恒温水浴加热法对 3 个土样 5 次测量的变异系数分别为 1.21%、1.24%、1.21%；1.87%、0.57%、1.28%；0.78%、0.87%、0.95%，均小于 2%。三种方法对 2 个标准土样 5 次测量的标准值偏差分别为 0.02 g/kg、0.07 g/kg、-0.22 g/kg，和 -0.14 g/kg、0.30 g/kg、0.47 g/kg，均在两个标准土样允许不确定度 0.9 g/kg 与 0.8 g/kg 范围内，说明两种恒温水浴加热法与油浴加热法一样具有较好的准确度。恒温水浴法还可以避免油浴加热法存在的环保和安全问题。

郭旭欣[15]在沸水浴中加热样品 30 min，测定了 5 个国标土样(GBW07458、GBW07459、GBW07142a、GBW07414a 和 GBW07417a)的有机质含量，4 次重复实验结果都在国标认定值范围内。15 个随机土样沸水加热法的标准偏差在 0.21%~1.48%；变异系数在 1.20%~3.25%，与油浴法得到的结果无显著差异，精密度良好。与传统的油浴法相比，沸水浴加热法无油污，好清洗，操作方便，同时克服了水合热法受室温变化影响和加热不均匀的缺点，此方法适合批量检测有机质。

阎德仁[29]采用沸水浴法测定土壤有机质的回收率为 99.68%，沸水浴法保持了丘林法快速准确的特点，也克服了丘林法氧化时间和氧化温度不易控制的不足。由于沸水浴消煮时间稍长，反应平稳，这就减少了消煮时间不一致给结果带来的误差。

### 3.2. 重铬酸钾氧化——水合热法

利用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入到  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  水溶液中所产生的热量(水合热、稀释热)来氧化土壤有机质。测定结果需要乘以氧化率校正系数 1.32 (按平均回收率 75.8% 计算)。

水合热法是由 walklye 和 Black 于 1934 年首次提出的(简称 w-B 法)。我国第二次土壤普查技术规程将其作为测定有机质的方法之一。

钱宝等[30]采用水合热重铬酸钾氧化比色法，3 次测定长江底沉积物标准物质(GBW07429, 3.20%) 中有机质含量，平均值为 2.64%，相对误差 -17.41%，标准偏差 1.93%。对南京秦淮河 5 个断面沉积物干样进行测定，3 次测定结果的标准偏差在 1.3%~4.67%。水合热重铬酸钾氧化比色法实验重复性较好，但是此方法测得的结果明显偏低，相对误差较大。氧化校正系数为 1.32。

霍晓婷[31]用改进的水合热法对采集的 24 个土壤样品进行了 6 次重复测定，测定的结果均低于外加热法，这主要是由于稀释热法的温度最高只能达到 120℃，对有机质的氧化不及外加热法完全的缘故，但两种方法测定的结果之间存在着极显著的相关性(相关系数 0.9865)，氧化校正系数平均为 1.094，这说明用该法测定的结果校正后与外加热法非常一致。改进后的方法简便、准确、快速，适合于大批样品的分析测定。

季天委[10]测定 GBW07412, GBW07417 和 WT23 (委托土壤样品)三种土样的有机质时，使用的重铬酸钾溶液浓度为 1 mol/L，加入浓硫酸后 30 min 测量有机质含量，5 次重复测量获得氧化校正系数为 1.33。对两种标样的误差分别为 0.91 g/kg 和 1.08 g/kg，三种样品测量值的标准差分别为 0.18 g/kg、0.19 g/kg、0.49 g/kg，变异系数分别为 0.96%、1.19%、5.22%，试验结果表明，稀释水合热法的稳定性和准确性较差。

### 3.3. 重铬酸钾氧化——比色法

在一定条件下，用重铬酸钾氧化土壤中有有机碳，部分 Cr(VI)被还原成绿色 Cr(III)，观察其反应后溶液的颜色，和标准色阶相比较，就可以计算土壤中有有机质的含量。

李婧[25]和周建青等[12]用含碳 0.36% 的葡萄糖溶液配制不同浓度系列，采用目视比色法测定标准物质 GBW07415 ( $3.83 \pm 0.12$  g/kg)的有机质含量分别是 3.52 g/kg 和 3.56 g/kg，结果表明：目视比色法虽

然误差较大,但方便快捷、色阶色调变化明显,易于分辨,制作的标准色阶适用于各种土类,在条件艰苦和对实验结果精度要求不高的情况下使用,能快速得出分析结果。

### 3.4. 重铬酸钾氧化——分光光度法

在外加热条件下,土壤样品中的有机质被过量重铬酸钾-硫酸溶液氧化,重铬酸钾中的铬(VI)被还原为铬(III),用分光光度计于 585 nm 波长处测定铬(III)吸光度,在一定范围内,吸光度与样品中有机质的质量分数成正比,与葡萄糖标准溶液系列比较定量求得有机质质量分数。

辜忠春等[32]基于消解条件对测定结果的影响,确定最佳消解温度为 135℃、消解时间为 60 min、硫酸用量为 6 mL,并用分光光度法测定标准土壤样品 GBW 07458 ( $34.5 \pm 1.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )有机质质量分数在标准认定值范围内,相对标准偏差为 1.3%,相对误差为-0.6%,加标回收率为 95.2%~98.6%,方法检出限是  $0.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,与现行林业行业标准方法的测定结果进行比较,经 t 检验,无显著性差异。还用该法与容量法对比测定了有机质含量低、中、高样品 3 个,表明 2 种方法测定值和测定精密度无显著性差异。

周建青等[12]和李婧[25]以硫酸亚铁为标准溶液,采用分光光度法测定了标准物质 GBW07415 ( $3.83 \pm 0.12 \text{ g/kg}$ )的有机质含量分别为 3.82 g/kg 和 3.77 g/kg,两者测定结果均在标准认定值范围内。对其它土壤的测定结果与油浴法等其它分析方法比较,分光光度法具有设备简单、操作简便,保证测定结果准确性的同时能够做到大批量的快速测定,既省时又省工。

胡小明等[33]发现有机碳浓度在 1.60~68.00 mg/L 范围内与溶液吸光度呈良好线性关系,相关系数达 0.9995,检出限为 0.190 mg/L, RSD 为 0.7%,表观摩尔吸光系数  $4.91 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。4 次测定国标土壤样品 GBW07403、GBW07405、GBW07310 中有机质的含量,相对误差分别为 3.7%、3.6%和-4.3%。

王屹等[34]选取 135℃、30 min 消解条件,通过分光光度法测定了标准葡萄糖溶液中有机碳,实验发现适当增加重铬酸钾溶液浓度,可提高分析方法的测定上限,更能适应土壤有机碳的测定。

杨贵明[35]用重铬酸钾氧化——分光光度法测定有机质含量时,得到溶液的最大波长为 590 nm,与外热重铬酸钾氧化容量法测定结果相关性显著,氧化校正平均系数为 1.32,样品 10 次测量标准差为 0.0097,变异系数为 1.21%,方法精密度好,简便、准确、快速,适于大批量分析测定。

### 3.5. 重铬酸钾氧化——电位滴定法

电位滴定法是根据滴定过程中电极电位的变化以确定滴定的终点,进而计算待测物质含量的分析方法。

郝国辉等[36]使用长管消解系统(德国 Velp42)消解土样,全自动电位滴定仪(瑞士万通 809)滴定溶液,直接获得土壤的有机质含量。使用该方法测定的土壤标准样品(GBW07413)的有机质含量均在保证值以内, RSD 为 3.2%;同时对实际样品进行精密度测试,得到 RSD 为 1.03%。该方法降低了土壤有机质含量检测的实验成本,减少了环境污染,同时提高了实验数据的准确度与精密度,值得推广。

采用电位滴定省去了指示剂变色带来的人为操作误差。长管消解系统的使用,将消解过程中的酸蒸汽进行了自动中和,降低了实验成本,减少了环境污染,降低了实验消解过程的危险性。全自动电位滴定仪的使用大大降低人工操作的工作量,提高了工作效率,同时提高了数据准确性。该方法所得数据完全符合实验室质量控制中精密度和准确度要求(CNY/T395-2012),是检测农田土壤中有机质含量较好的途径。

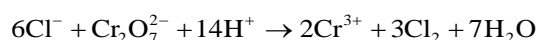
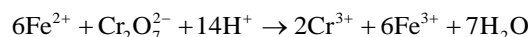
郝会军[37]的试验结果表明,加标回收率在 98.43%~101.8%之间, RSD 为 0.693%~0.936%,可见自动电位滴定法有很好的准确度和重现性,是一种测定土壤有机质含量的好方法。

## 4. 土壤中杂质对测定有机质结果的影响

在重铬酸钾氧化测定法中,土壤中的碳酸盐并不影响有机质测定,但在测定石灰性土壤样品时,也

必须慢慢加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液, 以防止由于碳酸钙的分解而引起激烈发泡。

土壤中活性锰、亚铁以及氯离子对测定有干扰, 土壤中如果含有低价铁和氯化物, 则会过多消耗重铬酸钾导致结果偏高。



若土壤中  $\text{Cl}^-$  含量较少时, 可加少量的  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 从而除去  $\text{Cl}^-$  离子,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的用量不能太多, 约加 0.1 g 左右, 否则生成  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  沉淀, 影响滴定。若土壤中还原性物质( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )较多时, 可以让土样充分风干, 使之彻底氧化。

活性的  $\text{MnO}_2$  存在将产生负误差, 但大多数土壤中活性的氧化锰的量是很少的, 因为仅新鲜沉淀的  $\text{MnO}_2$  参加氧化还原反应, 即使锰含量较高的土壤, 存在的  $\text{MnO}_2$  中很少部分能与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  发生氧化还原作用, 所以, 对绝大多数土壤,  $\text{MnO}_2$  的干扰不致产生严重的误差。

## 5. 土壤有机质测定方法的比较分析

外加热重铬酸钾氧化法的优点是可以获得较为准确的分析结果, 适用于大量样品的分析, 但操作较为繁琐, 实验条件控制要求严格, 滴定终点观察、判断要求准确把握。此外由于高温油浴消解易引起环境污染, 对人体产生危害, 试管上粘附的油污不易清洗, 而且在清洗过程中如不慎会将管外油垢带入管内, 导致测定结果偏高。对于滴定分析法, 指示剂易被悬浮土粒吸附, 使终点颜色变化不明显, 不易于分辨。特别是当土壤颜色较深时, 溶液颜色变化较为模糊。

水合热重铬酸钾氧化法省去了加热设备, 但因温度低导致有机碳氧化不完全, 受土壤类型和环境温度影响较大, 结果不稳定, 重现性差, 浓硫酸使用量大, 适于在室温  $20^\circ\text{C}$  以上的条件下进行。氧化校正系数只对测定样品适用, 不同类型的土壤之间, 这个转化系数会有差异。水合热法准确度低, 应用受到限制。

比色法在有一定准确度的情况下能够做到简单易行, 快速得出分析结果, 适合于在条件艰苦和对实验结果精度要求不高的地方使用。

重铬酸钾氧化—分光光度法, 灵敏度高, 选择性好, 准确度高, 分析成本低、操作简便、快速, 结果准确度和精密度较好。

电位滴定法客观可靠, 准确度和精密度高, 不受溶液有色、浑浊的限制, 易于自动化, 可大大提高分析效率。

## 6. 结语

土壤有机质的重铬酸钾氧化分析法测定结果准确度和精密度高, 不会受样品中碳酸盐的干扰, 也不需要特殊仪器, 特别是通过不断改进加热条件和设备后, 方法日趋完善, 在大量样品分析中显示出其重要的价值, 成为我国国标和行业测定方法, 也是现今实验室广泛使用的土壤有机质分析方法, 因此重铬酸钾氧化测定法值得继续深入研究。

## 参考文献 (References)

- [1] 东明. 土壤有机质测定条件的筛选与优化[J]. 现代农业科技, 2017(8): 194-194.
- [2] 夏清华, 黄永东, 黄永川, 等. 土壤有机质重铬酸钾容量法最佳测定条件的探索[J]. 南方农业, 2014, 8(16): 3537.
- [3] 许金树, 李亮歌. 海洋沉积物中有机质的测定方法——湿氧化法(重铬酸钾-硫酸法) [J]. 分析化学, 1984(5): 110-113.



- [4] 王纪忠, 姚海燕. 盐碱地土壤有机质测定方法改进研究[J]. 农业工程技术, 2017, 37(11): 21.
- [5] 刘肖. 初探土壤有机质测定方法的改进[J]. 中国农学通报, 2014, 30(12): 147-150.
- [6] 夏莺. 土壤有机质测定方法加热条件对比研究[J]. 现代农业科技, 2014(18): 221-222.
- [7] 钱淑萍, 武文津. 土壤有机质测定方法讨论[J]. 新疆农业科技, 1997(6): 19-20.
- [8] 张钧. 土壤有机质测定全程质量控制[J]. 四川环境, 2014, 33(2): 6-12.
- [9] 邵敏. 不同消解方法测定土壤有机质含量[J]. 辽宁农业职业技术学院学报, 2009, 11(1): 36-38.
- [10] 季天委. 重铬酸钾容量法中不同加热方式测定土壤有机质的比较研究[J]. 浙江农业学报, 2005, 17(5): 311-313.
- [11] 王育灿, 朱健萍, 孙惠婵, 等. 两种加热消解方法测定土壤有机质的对比分析[J]. 广东农业科学, 2009(4): 74-75.
- [12] 周建青, 徐爱列. 青海地区泥炭土壤中有机质含量测定方法的比较[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(36): 20696-20697.
- [13] 刘彬, 陈慧. 土壤有机质的测定的方法对比[J]. 广东化工, 2017, 14(44): 238-240.
- [14] 张明怡, 杜庆伟, 刘颖, 等. 三种常用土壤有机质测定方法的比较[J]. 黑龙江农业科学, 2014(12): 163.
- [15] 郭旭欣. 容量法测定土壤有机质 2 种加热方法比较研究[J]. 现代农业科技, 2016(9): 206.
- [16] 楼希华, 毛晓慧, 陈秀云. 土工试验中有机质含量测定方法对比研究[J]. 科技通报, 2015(3): 112-114.
- [17] 张强. 土壤有机质含量测定方法——以丘林法为例[J]. 世界有色金属, 2016(3): 131-132.
- [18] 顾宇书, 孟康敏, 杨秀清. 森林土壤有机质测定方法的改进——电炉试管消化直接定滴[J]. 辽宁林业科技, 1987(1): 53-55.
- [19] 栾忠平, 段加玉, 陈媛媛, 等. 烘箱加热法测定森林土壤有机质的研究[J]. 吉林林业科技, 2017, 46(3): 17-19.
- [20] 和振云, 段九存, 张旺强, 等. 干燥箱烘焙加热法测定土壤有机质的方法改进[J]. 甘肃地质, 2013(3): 77-81.
- [21] 杨乐苏. 土壤有机质测定方法加热条件的改进[J]. 生态科学, 2006, 25(5): 459-461.
- [22] 刘满昌. 采用烘箱法测定土壤有机质的含量[J]. 现代农业, 2012(3): 30-32.
- [23] 卿玉和. 创新加热方法提高土壤有机质测定质量[J]. 四川农业科技, 2011(10): 40.
- [24] 李优琴, 吕康. 土壤有机质测定方法中消解条件的优化[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(9): 291-292.
- [25] 李婧. 土壤有机质测定方法综述[J]. 分析试验室, 2008, 27(s1): 154-156.
- [26] 张力, 李艳红, 宋申年, 等. 测定土壤有机质分析方法中油浴加热技术的改进[J]. 吉林化工学院学报, 2002, 19(1): 16-18.
- [27] 刘爱叶, 朱德余. 土中有机质含量测定方法的优化[J]. 中国勘察设计, 2015(4): 88-91.
- [28] 曹煊, 侯广利, 孙继昌, 等. 基于高压密闭容器消解的土壤有机质测定方法[J]. 山东科学, 2010, 23(6): 48-51.
- [29] 阎德仁. 土壤有机质测定方法的改进——沸水浴法[J]. 内蒙古农业科技, 1988(2): 47-48.
- [30] 钱宝, 刘凌, 肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析[J]. 河海大学学报自然科学版, 2011, 39(1): 34-38.
- [31] 霍晓婷, 王文亮. 土壤有机质含量测定方法改进的研究[J]. 河南农业大学学报, 1998(1): 86-89.
- [32] 辜忠春, 李光荣, 李军章, 等. 正交试验优化分光光度法测定森林土壤有机质[J]. 浙江农林大学学报, 2017, 34(2): 239-243.
- [33] 胡小明, 潘自红. 分光光度法测定土壤有机质的含量[J]. 应用化工, 2012, 41(4): 708-709.
- [34] 王屹, 李哲民. 重铬酸钾用量对硫铬氧化法测定土壤有机碳的影响[J]. 环境保护与循环经济, 2011, 31(6): 57-58.
- [35] 杨贵明. 土壤有机质的光度法测定[J]. 中国土壤与肥料, 1987(1): 43-44.
- [36] 郝国辉, 邵劲松. 土壤有机质含量测定方法的改进研究[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2): 202-204.
- [37] 郝会军, 杨俐苹, 金继运. 自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. 中国土壤与肥料, 2011(1): 83-87.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2373-1478，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)