

自动电位滴定法测定有机肥料有机质的研究

莫达松, 潘扬昌*, 盘杨桂

广西壮族自治区分析测试研究中心, 广西 南宁

收稿日期: 2025年1月7日; 录用日期: 2025年2月1日; 发布日期: 2025年2月10日

摘要

文章建立了自动电位滴定法测定有机肥料中有机质的方法。确定了滴定的加液步长为0.05 mL, 等当点识别标准为100 mV, 在此条件下可获得圆滑的滴定曲线和准确的滴定结果。进行不同含量的有机肥标准样品的精密度及准确度考察, 结果显示, 相对标准偏差在0.46%~0.81%之间, 相对误差在-1.29%~3.3%之间, 且测定结果均在标准值的不确定度范围之内。通过与经典滴定法的比对试验并对试验结果进行t检验及F检验, 各试验组的t值均小于t(0.05, 2n-2)值, F值小于对应的临界值, 即方法之间的准确度及精密度不存在显著性差异。建立的方法具有操作简便、准确可靠、重复性好、效率高等优点, 适用于有机肥料中有机质含量的测定。

关键词

有机肥料, 有机质, 电位滴定法

Research on Determination of Organic Matter Content in Organic Fertilizers by Automatic Potentiometric Titration

Dasong Mo, Yangchang Pan*, Yanggui Pan

Guangxi Zhuang Autonomous Region Center for Analysis and Test Research, Nanning Guangxi

Received: Jan. 7th, 2025; accepted: Feb. 1st, 2025; published: Feb. 10th, 2025

Abstract

A method for determining organic matter in organic fertilizers using automatic potentiometric titration has been established. The addition step size for titration has been determined to be 0.05 mL, and the identification standard for equivalent points is 100 mV. Under these conditions, a smooth titration

*通讯作者。

curve and accurate titration results can be obtained. The precision and accuracy of organic fertilizer standard samples with different contents were investigated, and the results showed that the relative standard deviation was from 0.46% to 0.81%, and the relative error was from 0.3% to 3.3%. The measurement results were all within the uncertainty range of the standard values. Through the t-tests and F-tests, it was found that the t-values of each experimental group were less than the $t(0.05, 2n-2)$ value, and the F-values were also less than the corresponding critical values, indicating that there was no significant difference in accuracy and precision between the methods. The method has the advantages of simple operation, accuracy and reliability, good repeatability, and high efficiency, and is suitable for the determination of organic matter content in organic fertilizers.

Keywords

Organic Fertilizer, Organic Matter, Automatic Potentiometric Titration

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

有机肥料一般来源于动物粪便或动植物残骸，经过发酵腐熟而成的有机含碳物料，营养成分均衡且含量较高，释放速度快，相对于各种化学肥料具有不可替代的作用[1]，它不仅能提高土壤的肥力，还可以给农作物增加土壤养分，有效改善土壤的养分状况及生物活性[2]-[4]，能显著提高了土壤有机质含量，优化土壤环境，提高农产品产量及品质等[5] [6]。适当使用有机肥可以提高土壤中有机碳的稳定性[7]，增加土壤氮矿化、氮库存及微生物数量[8] [9]，避免了过量使用化学肥料导致的肥料利用率低、磷素流失[10]、土壤质量退化以及环境污染等问题。为我国农业的可持续、高质量发展发挥重要作用。

有机质含量是有机肥料、有机无机复混肥或其他肥料中营养成分的重要指标，目前国家标准 GB/T 18877-2020《有机无机复混肥料》、农业行业标准 NY/T 525-2021《有机肥料》及 NY/T 1976-2010《水溶肥料有机质含量的测定》中有机质的测定采用的均为手工滴定法，通过邻菲啰啉指示剂来判断滴定终点。然而，滴定分析法中有时溶液太浑浊、颜色较深，如使用指示剂指示终点不利于观察终点，造成终点误差较大，使结果的准确度受到较大影响。电位滴定法使仪器分析法与化学分析法有效结合起来，利用溶液的电极电位的变化来指示终点，避免了溶液状态的影响以及人为主观判断终点的误差，灵敏度和准确度都得到了很大的提高。当样品量大时，自动电位滴定法具有明显的优势，不仅测定结果不受主观意识影响，而且可以解放检测人员的双手，大大提高了劳动效率。另外，随着时代的发展、科技的进步，自动电位滴定仪普及率越来越高，仪器价格越来越实惠，自动化和智能化也不断提升，可借助计算机软件进行在线控制进而实现自动化和连续测定。电位滴定法已广泛应用于冶金行业[11]、地质行业[12]、化工产品质量检测[13] [14]、化学工艺控制[15]、食品行业等[16]，是应用前景广阔的电化学分析方法。本文研究了自动电位滴定法测定有机肥料中有机质含量的仪器条件、方法精密度、准确度等指标，并与经典手工滴定法进行了比对试验，运用 t 检验及 F 检验讨论两者之间准确度及精密度的差异性。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

1) 自动电位滴定仪：836 Titrand，瑞士万通。

- 2) 指示电极, 纯铂金材质。
- 3) 甘汞参比电极。
- 4) 电子分析天平, 0.1 mg 感量。
- 5) 实验室用水。
- 6) 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.8000 \text{ mol/L}$, 将 39.23 g 重铬酸钾基准物质在 105°C 下干燥 1 小时以上, 溶于适量纯水中, 定量转移到 1000 mL 容量瓶中, 用纯水定容, 混匀。
- 7) 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.1000 \text{ mol/L}$, 将 4.904 g 重铬酸钾基准物质在 105°C 下干燥 1 小时以上, 溶于适量纯水中, 定量转移到 1000 mL 容量瓶中, 用纯水定容, 混匀。
- 8) 硫酸亚铁铵标准溶液: $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2] = 0.2 \text{ mol/L}$, 将 80 g 六水合硫酸亚铁铵溶于 400 mL 水中。在不断搅拌下, 慢慢加入 100 mL 硫酸。冷却后, 转移到 1000 mL 棕色容量瓶中, 用水定容, 混匀。使用前按 GB/T 601 进行标定。

2.2. 实验原理

在加热的条件下, 定量的重铬酸钾硫酸溶液和有机肥料中的有机碳发生氧化还原反应, 多余的重铬酸钾溶液用硫酸亚铁铵标准溶液进行电位滴定, 同时做空白试验。根据氧化前后氧化剂的消耗量, 计算有机质含量。

2.3. 实验方法

2.3.1. 样品制备

称取过 1 mm 标准筛的风干样品 0.2~0.5 g (精确到 0.0001 g), 置于 300 mL 锥形瓶中, 用移液管准确加入 0.8 mol/L 重铬酸钾溶液 50.00 mL, 再用量筒加入 50.0 mL 浓硫酸, 瓶口放置一个带弯颈的小漏斗, 置于沸水浴中加热 30 分钟(水重新沸腾方可计时)。取出冷却至室温, 用少量纯水冲洗小漏斗至锥形瓶中, 将试液定量转移至 250 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 吸取 50.00 mL 溶液于高脚烧杯中进行电位滴定。

2.3.2. 滴定

将装有待测溶液的高脚烧杯置于滴定仪的磁力搅拌器上, 插入滴定剂出液管和指示电极, 启动滴定设备以及搅拌器, 设置好加液步长、等当点识别标准等滴定参数, 用硫酸亚铁铵标准溶液进行滴定。如已知样品大致浓度, 可快速加入滴定剂, 直到接近终点再继续以一定的速度加入滴定剂, 仪器可自动滴加滴定剂并确定终点。

2.3.3. 计算

有机质含量以肥料的质量分数 ω (%) 表示, 按以下公式计算:

$$\omega = \frac{c(V_0 - V) \times 3 \times 1.724 \times D}{m(1 - X_0) \times 1000} \times 100$$

式中:

C ——硫酸亚铁铵标准溶液的摩尔浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——空白试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V ——样品测定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m ——风干试样质量, 单位为克(g);

X_0 ——风干试样的水分含量, 以小数点表示;

D ——分取倍数或稀释倍数, 定容体积/分取体积, 250.0/50.00;

3——四分之一碳原子的摩尔质量数值, 单位为克每摩尔(g/mol);

1.724——换算系数, 即将有机碳换算为有机质的系数。

3. 结果与讨论

3.1. 加液步长的选择

自动电位滴定过程中滴加硫酸亚铁铵标准溶液的快慢对滴定终点有较大的影响, 加液步长太大, 可能会误判终点, 或增大终点误差; 但是加液步长太小会延长滴定时间, 降低工作效率。然而, 加液步长的大小取决于搅拌速度和电极的反应速度。一般来说, 搅拌速度应在不引起气泡和保证电极不露出液面的情况下尽可能地大, 所以它相当于是一个固定的参数。而电极的反应速度也是一定的。因此, 加液步长只能通过实验来确定, 即对不同的加液步长进行了试验。在搅拌速度一定的条件下, 不同加液步长的曲线如图1所示。从图1可以看出, 随着加液步长的增大, 曲线的圆滑性有所下降, 0.02 mL 和 0.05 mL 尚可满足滴定要求, 当到达 0.1 mL 时曲线开始出现一些锯齿状, 已无法得出可靠的终点, 而加液步长为 0.2 mL 时齿状更为明显, 甚至出现了两个终点, 且两个终点都是不可靠的。这是因为加液步长太大会使加入的标准溶液不能及时被混匀导致滴定曲线不够圆滑。因此, 可以确定加液步长为 0.05 mL。

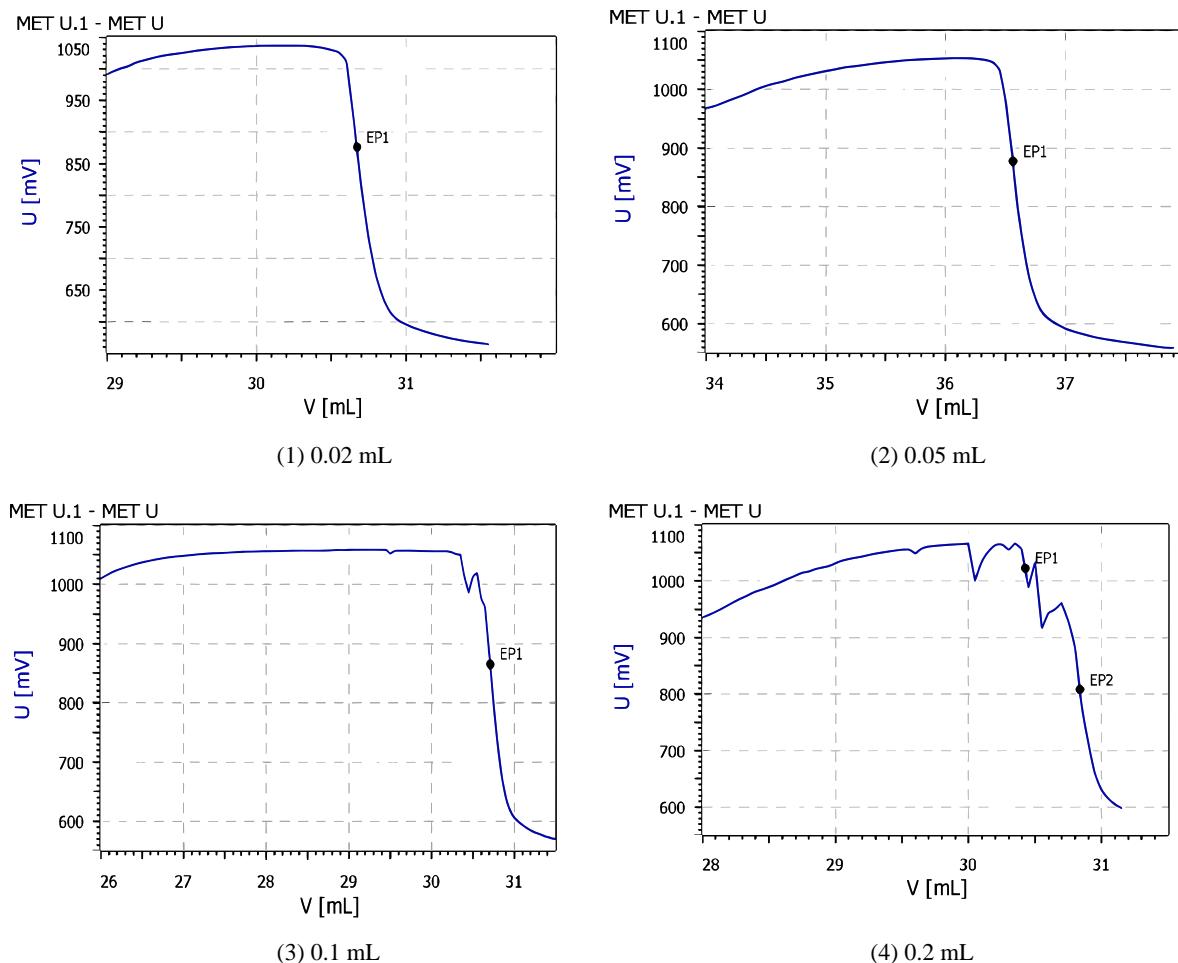


Figure 1. Titration curve with different step size

图 1. 不同加液步长的滴定曲线

3.2. 滴定终点的识别

自动电位滴定仪可以靠等当点识别标准(电位变化值)来进行终点的识别。这是一个重要的参数,如果设置不当,得出的滴定终点极有可能是不真实的,或者数据误差较大,甚至造成提前终止滴定,使实验失败。有时仅仅通过经验来设定等当点识别标准是不可行的,必须通过实验来确定。因此,本研究设计了一个实验来考察了不同电位变化值标准对精密度及准确度的影响,对60 mL浓度为0.1000 mol/L的重铬酸钾标准溶液进行了滴定试验,每个浓度重复6次取平均值,计算精密度及相对误差,结果如表1所示。可以看出,当等点识别标准为50 mV时,滴定结果的相对标准偏差较大即精密度较差,而等当点识别标准为100 mV、150 mV及200 mV时,相对标准偏差均小于0.2%,精密度较高。另一方面,从准确度来看,后两者的相对误差比较大,达到了2%以上。整体来看,随着等当点识别标准的增大,相对误差由负数向正数转变,说明滴定结果从偏低向偏高转化,即等当点识别标准设置过低会造成滴定终点提前,设置过高又使得滴定终点滞后。因此,选择等当点识别标准为100 mV。

Table 1. Results of different equivalence point identification standards

表 1. 不同等当点识别标准试验结果

等当点识别标准(mV)	六价铬测定值(mol/L)	平均值(mol/L)	相对标准偏差(%)	相对误差(%)
50	0.09542, 0.09468, 0.09502, 0.09532, 0.09579, 0.09602	0.09538	0.51	-4.62
100	0.09893, 0.09890, 0.09900, 0.09920, 0.09906, 0.09926	0.09906	0.15	-0.94
150	0.1018, 0.1019, 0.1021, 0.1019, 0.1020, 0.1022	0.1020	0.14	2.00
200	0.1031, 0.1029, 0.1027, 0.1031, 0.1028, 0.1027	0.1029	0.18	2.90

3.3. 精密度及准确度试验结果

对3个不同含量的有机肥标准样品进行6次重复试验,考察方法的精密度及准确度,结果如表2所示。结果表明,相对标准偏差在0.46%~0.81%之间,这比前面等当点识别标准试验的结果要高一些,究其原因,是由于滴定方式不同引起的,精密度试验是反滴定法,而等当点识别标准试验是直接滴定法,一般来说直接滴定法的精密度要优于反滴定法的。从极差来看,3个不同含量的样品测定结果极差均小于0.5%,满足NY/T 525-2021附录C表C.1的要求。从准确度来看,相对误差在0.3%~3.32%之间,且测定值均落入标准值的不确定度区间内,说明测定结果可靠,方法的准确度满意。

Table 2. Results of method precision and accuracy test

表 2. 方法精密度及准确度试验结果

样品编号	有机质含量(%)	平均值(%)	标准值(%)	相对标准偏差(%)	极差(%)	相对误差(%)
RMK011a	21.61, 21.87, 21.63, 21.97, 22.02, 21.94	21.8	21.1 ± 1.3	0.81	0.36	3.32
RMK021	33.41, 33.43, 33.25, 33.56, 33.12, 33.23	33.3	33.2 ± 1.8	0.48	0.44	0.30
RMH-F111	38.28, 38.60, 38.26, 38.13, 38.49, 38.47	38.4	38.9 ± 2.1	0.46	0.47	1.29

3.4. 与经典滴定法的比对试验

为了考察电位滴定法测定有机质的可靠性,选用3个不同含量的实际样品,分别使用电位滴定法和NY/T 525-2021附录C中经典手工滴定法进行全程序测定10次。测定结果运用HY/T 258-2018《海洋监

测化学分析方法标准编写导则》附录 B 中的 t 检验及 F 检验, 来探讨电位滴定法与经典滴定法的均值及精密度是否存在显著性差异, 计算结果如表 3 所示。以显著性水平为 0.05、自由度为 18 查表, 得 $t(0.05, 18) = 2.101$ 。显然, 3 个不同含量的实际样品比对试验的 t 值均小于 $t(0.05, 18)$, 即两种方法的均值不存在显著性差异。此外, 对于 F 检验, 进行双尾检验, 以 $\alpha=0.05$, 用 F 单尾分布临界值表, 查 $\alpha/2=0.025$, 自由度均为 9 时的临界值为 4.03。可见, 计算结果小于临界值, 说明两种方法的标准偏差即精密度也不存在显著性差异。t 检验及 F 检验结果表明电位滴定法测定有机质与经典的手工滴定法一样可靠适用。

Table 3. Results of method comparison test**表 3. 方法比对试验结果**

样品编号	电位滴定法结果		经典滴定法结果		综合标准差 S	t 值	F 值
	平均值(%)	标准差 S_1	平均值(%)	标准差 S_2			
1#	13.63	0.640	13.34	0.610	0.39085	1.04	1.10
2#	32.63	0.552	32.90	0.338	0.458	1.33	2.67
3#	56.91	0.513	56.83	0.525	0.519	0.34	0.95

4. 结论

建立了自动电位滴定法测定有机肥料中有机质的方法, 通过试验优化了仪器条件及滴定参数, 得出了最优的加液步长为 0.05 mL, 等当点识别标准为 100 mV。不同含量的有机肥标准样品测试结果表明, 方法精密度及准确度良好。与经典的手工滴定法进行比对试验, 结果显示准确度和精密度均不存在显著性差异, 说明两种方法的性能相当。综上所述, 本法具有操作简便、准确可靠、重复性好、效率高等优点, 完全满足有机肥料中有机质含量的测定。

基金项目

广西壮族自治区直属公益性科研院所基本科研业务费专项(合同编号: 2023ACZ01)。

参考文献

- [1] 董鹏荣, 梁伟, 韩敬旭, 等. 氮钾化肥减施和有机肥增施对番茄果实品质及矿质元素含量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2023(1): 13-22.
- [2] 周超. 有机肥部分替代化学肥料对苹果园土壤养分和生物活性的影响[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2018.
- [3] 田小明. 生物有机肥对土壤生物活性及有机质组分的影响[D]: [硕士学位论文]. 石河子: 石河子大学, 2012.
- [4] 康佳龙. 猪粪源有机肥对玉米产量及其植株铜累积的影响[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林农业大学, 2021.
- [5] 孙菡如. 三种有机肥料对设施番茄生长及土壤环境的影响[D]: [硕士学位论文]. 泰安: 山东农业大学, 2023.
- [6] 刘鑫. 施用玉米秸秆和生物质炭对不同结构黑土有机质及 15N 肥料利用率的影响[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林农业大学, 2021.
- [7] 于可飞. 长期施肥对稻田土壤有机碳含量和稳定性的影响[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2023.
- [8] 唐海明, 石丽红, 文丽, 等. 长期施肥对双季稻田根际土壤氮素的影响[J]. 生态环境学报, 2023, 32(3): 492-499.
- [9] 王飞, 李清华, 何春梅, 等. 长期施肥对黄泥田土壤团聚体中氮素积累和有机氮组成的影响[J]. 中国农业科学, 2023, 56(9): 1718-1728.
- [10] 陈士勇. 长期施肥对不同质地土壤磷赋存形态及有效性的影响[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- [11] 张金娥, 苏玉龙, 贺铭兰. 电位滴定法测定铜镁合金中镁[J]. 化学分析计量, 2022, 31(2): 34-39.
- [12] 栾日坚, 张珂, 马明. 电位滴定分析方法在地质样品主量元素检测中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1):

22-27.

- [13] 王艳, 王达彤, 刘友彬. 电位滴定法测定氟化钠的含量[J]. 分析仪器, 2022(2): 34-38.
- [14] 唐晓婵, 刘友彬, 王艳, 等. 电位滴定法测定氯代碳酸乙烯酯中的总氯[J]. 电池, 2023, 53(5): 586-589.
- [15] 邹展, 赵许群, 史海. 电位滴定法测硝酸肼[J]. 中国材料进展, 2019, 38(8): 782-786.
- [16] 张芙蓉, 张悦, 陈石金. 自动电位滴定法检测白酒中总酸的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2023, 32(8): 110-114.