

土壤有机质测定的影响因素分析及改进

Analysis and Improvement of Influencing Factors of Soil Organic Matter Determination

商姗姗 于晓菲 于军 张娟*

Shanshan Shang Xiaofei Yu Jun Yu Juan Zhang*

山东省产品质量检验研究院 中国·山东 济南 250100

Shandong Institute of Product Quality Inspection, Jinan, Shandong, 250100, China

摘要: 土壤有机质是土壤的重要组成部分,它对提高土壤肥效、环境保护有很重要的作用。土壤有机质的测定方法有很多种,我们实际检测中比较常用的是重铬酸钾容量法,即 NY/T1121.6—2006《土壤检测第6部分:土壤有机质的测定》。通过多次试验,对氧化方式、氧化温度及氧化条件进行反复探究,在不影响实验准确度与精密度的条件下,推理出最准确、简单、便捷、省时又省力的最佳试验条件。

Abstract: Soil organic matter is an important part of soil, which plays an important role in improving soil fertility and environmental protection. There are many methods for the determination of organic matter in soil, and potassium dichromate volumetric method is commonly used in our actual detection, that is, NY/T1121.6-2006 *Soil Testing part 6: Determination of Soil Organic Matter*. Through many experiments, the oxidation mode, oxidation temperature and oxidation conditions were repeatedly explored, and the most accurate, simple, convenient, time-saving and labor-saving optimal test conditions were deduced without affecting the accuracy and precision of the experiment.

关键词: 土壤有机质; 石墨消解仪; 电沙浴; 重铬酸钾容量法

Keywords: soil organic matter; graphite digestion apparatus; electric sand bath; potassium dichromate volumetric method

DOI: 10.12346/eped.v1i1.6893

1 引言

土壤有机质是存在于土壤中的含碳的有机物质,它包括各种动植物的残体以及微生物活动的各种产物。不同土壤中有机质的含量差异比较大,泥炭土及比较肥沃的森林土壤中,有机质含量高达20%或30%,而一些沙质土中,有机质含量不足1%。普通耕作层土壤有机质含量通常在5%以上。土壤有机质经过腐殖化过程可以形成腐殖质,腐殖质疏松多孔,具有很强的蓄水保水能力,可以保存土壤养分不被流失。目前,比较常用的土壤有机质含量的测定方法有重量法和容量法。容量法因为其操作过程简单,实验过程用时较短,结果比较准确,又不需要特殊设备,所以现在普遍采用容量法测定土壤有机质,即 NY/T1121.6—2006《土壤检测第6部分:土壤有机质的测定》。在实际检测过程中会遇到一些问题,比如油浴氧化过程难控温,单独计时不方

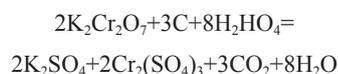
便,氧化温度和氧化时间对实验结果产生的不同的影响等。针对以上问题,用石墨消解仪代替电炉,即用电沙浴代替油浴,对氧化温度和氧化时间进行反复试验,确定了试验最优条件。

2 试验部分

2.1 方法原理

在高温加热条件下,用过量的重铬酸钾-硫酸溶液氧化土壤有机碳,剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定,根据消耗的重铬酸钾体积,计算出有机碳量,再乘以常数1.724,即土壤有机质含量。

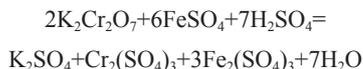
重铬酸钾-硫酸溶液氧化有机碳的反应:



【作者简介】商姗姗(1990-),女,中国山东滨州人,本科,工程师,从事产品质量检验检测研究。

【通讯作者】张娟(1976-),女,中国山东淄博人,硕士,正高级工程师,从事土壤、肥料、化工等产品质量安全监测研究。

硫酸亚铁滴定重铬酸钾的反应:



2.2 仪器设备

电炉 (1000 W); 硬质试管; 油浴锅; 移液管; 铁丝笼; 分析天平; 温度计; 滴定管; 石墨消解仪。

2.3 试剂

2.3.1 0.4 mol/L 重铬酸钾 - 硫酸溶液

称取 39.23 g 重铬酸钾溶于 600~800 mL 水中, 待溶液完全溶解后加水稀释至 1 L, 另取 1 L 浓硫酸, 少量多次加入重铬酸钾水溶液中。

2.3.2 0.1000 mol/L 重铬酸钾标准溶液

称取预先在 130 °C 烘 2~3 h 的重铬酸钾 (基准试剂) 4.904 g, 溶于少量水中, 待溶液完全溶解后转移到 1000 mL 容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。

2.3.3 0.1 mol/L 硫酸亚铁标准滴定溶液

称取 28.0 g 硫酸亚铁溶于 600~800 mL 水中, 边搅拌边缓慢加入 20 mL 浓硫酸, 冷却后移入 1 L 容量瓶中, 加水稀释至标线, 摇匀。硫酸亚铁标准溶液在空气中容易被氧化使浓度下降, 每次使用时都要用重铬酸钾标准溶液标定其准确浓度。

2.3.4 邻菲罗啉指示剂

称取邻菲罗啉 1.49 g 和 0.70 g 七水合硫酸亚铁溶于 100 mL 水中。此指示剂易变质, 应密闭保存于棕色试剂瓶中。

2.3.5 甘油

2.4 分析步骤

①准确称取通过 0.25 mm 孔径筛的风干试样 0.05~0.5 g (精确到 0.0001 g) 于硬质试管 (硬质试管要提前烘干, 避免土壤样品沾到试管壁上, 造成氧化不完全, 使结果偏低) 中, 然后用移液管加入 10.00 mL 0.4 mol/L 重铬酸钾 - 硫酸溶液, 摇匀并在每个试管口插入一玻璃漏斗。

②将试管插入铁丝笼中, 再将铁丝笼放入已在电炉上加热至 185 °C ~190 °C 的油浴锅内 (油浴锅中甘油量约到油浴锅的 1/3 处), 使试管中的液面低于甘油液面, 要求放入后油浴温度下降至 170 °C ~180 °C (要时刻观察油浴锅中温度计的温度变化, 通过控制电炉控制温度), 等试管中的溶液沸腾时开始计时, 控制电炉温度, 不能使溶液剧烈沸腾, 这期间可以轻轻提起铁丝笼, 在油浴锅中晃动几次, 使试管中溶液受热均匀, 并使温度控制在 170 °C ~180 °C, 5 min ± 0.5 min 后将铁丝笼从油浴锅内提出, 冷却至室温, 按④进行。

③按①处理样品, 将试管按顺序放入试管架中, 再将试管架放到加热至 190 °C 的石墨消解仪上, 等试管中的溶液沸腾时开始计时, 5 min ± 0.5 min 后将试管取出, 冷却至室温, 按④进行^[1]。

④把试管中的消煮液转移到三角瓶中, 加 3~4 滴邻菲罗啉指示剂, 用硫酸亚铁标准溶液滴定, 溶液变为红棕色即达终点。如果滴定消耗的硫酸亚铁标准溶液体积不足空白的三分之一, 需要减少称样量重新试验。在样品测定的同时进行空白实验。每批分析时, 必须同时做 2 个空白实验。

2.5 结果计算

$$X = \frac{c \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.724 \times 1.10}{m} \times 1000$$

公式中 X 为土壤有机质的质量分数, 单位为 g/kg; c 为滴定所用硫酸亚铁标准溶液的浓度, 单位为 mol/L; V_0 为空白试验所耗硫酸亚铁溶液的体积, 单位为 mL; V 为试样所耗硫酸亚铁溶液的体积, 单位为 mL; m 为试样质量, 单位为 g; 1000 为换算成每千克含量的系数; 0.003 为 1/4 碳原子的摩尔质量; 因为重铬酸钾容量法只能氧化 90% 的土壤有机碳, 所以结果需要乘以氧化校正系数 1.10, 再乘以有机碳换算成有机质的系数 1.724 (见表 1)。

表 1 平行测定结果允许相差

有机质含量 / (g/kg)	允许绝对相差 / (g/kg)
< 10	≤ 0.5
10~40	≤ 1.0
40~70	≤ 3.0
> 70	≤ 5.0

3 结果与分析

第一, 试验分为两组, 在其他试验条件不变的情况下, 一组按照②, 用油浴氧化 (简称油浴), 一组按照③, 用石墨消解仪氧化 (简称电沙浴), 其结果见表 2。

由表 2 可以看出同一样品, 在其他试验条件不变的情况下, 用油浴和电沙浴氧化, 其测定结果的绝对差值均在分析误差范围内。试验结果表明, 用石墨消解仪代替电炉, 同样可以达到油浴氧化效果。试验中发现电炉控温有一定的难度, 试管在油浴氧化过程中会出现受热不均匀的情况, 批量分析样品时, 每个样品开始沸腾的时间会出现差异, 单独计时也不方便, 用石墨消解仪氧化相对于电炉油浴来说, 样品氧化时, 受热更均匀, 控制温度也方便, 试管相对油浴来说, 也更容易清洗, 操作更方便, 更安全^[2]。

表 2 同一样品在不同氧化条件下的计算结果

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8
油浴后计算结果 / (g/kg)	9.75	12.37	8.61	15.38	20.33	15.63	25.43	16.98
电砂浴后计算结果 / (g/kg)	9.92	12.21	8.26	15.21	20.90	15.32	25.78	17.21
绝对差值 / (g/kg)	0.17	0.16	0.35	0.17	0.57	0.31	0.35	0.23

第二,同一样品,按照③,用石墨消解仪进行氧化,在其他试验条件不变的情况下,控制氧化时间,其结果见表3。

表3 同一样品在不同氧化时间下的计算结果

氧化时间/min	计算结果/(g/kg)
4.0	8.50
4.5	12.36
5.0	12.68
5.5	12.83
6.0	13.93
6.5	10.65

从表3可以看出同一样品,随着氧化时间的增加,计算结果有明显增加,但时间增加到4.5~5.5 min后,计算结果无明显变化,氧化时间超过5.5 min,试样中有机质被氧化完后,继续加热会使重铬酸钾被分解,消耗部分重铬酸钾,使结果偏高。因此,为保证测定结果准确,氧化时间控制在 $5\text{ min} \pm 0.5\text{ min}$ 较为理想。

第三,同一样品,按照③,用石墨消解仪进行氧化,在其他试验条件不变的情况下,控制加热温度,其结果见表4。

表4 同一样品在不同氧化温度下的计算结果

氧化温度/°C	计算结果/(g/kg)
170	8.36
175	10.56
180	11.93
185	12.63
190	12.80
200	12.75

从表4可以看出,同一样品,随着氧化温度的增加,计算结果有明显增加,氧化温度加热到 $185\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,计算结果无明显变化,由此可以看出,氧化温度对计算结果有很大的影响,氧化温度低于 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品氧化不完全,氧化温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,会使重铬酸钾被分解,因此,严格控制氧化温度是试验成功的重要部分。为保证测定结果准确,氧化温度控制在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为理想。

4 建议

第一,试验中发现通过电炉加热油锅,升温慢,控温难,样品易受热不均匀,影响样品氧化效率,液面沸腾不易观察,容易导致计时不准确,试验完毕后,试管外壁因为油浴很难清洁,可以参考NY/T1976—2010《水溶肥料 有机质含量的测定》中的氧化方式,使用石墨消解仪代替油浴进行土壤样品的氧化分析。

第二,用重铬酸钾容量法测定土壤有机质时,氧化时间必须保证在 $5\text{ min} \pm 0.5\text{ min}$,以此保证土壤被完全氧化^[3]。

第三,使用石墨消解仪进行土壤样品的氧化分析时,要

严格控制氧化温度在 $185\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度过高会使重铬酸钾分解,过低会使样品氧化不完全。

5 注意事项

第一,本方法不宜用于测定含氯化物较高的土壤。因为在氧化时重铬酸钾会氧化土壤中的氯离子,消耗一部分重铬酸钾溶液,使计算结果产生偏差,测量误差很大,结果不能反映土壤中有机质的真实含量。由于氯离子在浓硫酸的作用下会释放氯化氢气体,则可以通过预先加入浓硫酸来消除氯离子对土壤有机质含量测定的干扰,也可以参考NY/T1976—2010《水溶肥料 有机质含量的测定》中计算方法,消除氯离子的影响。

第二,浓度为 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液,在配制过程中会出现针状结晶,在配制过程中要注意硫酸加入重铬酸钾溶液中的速度要慢,要边加硫酸边搅拌,加硫酸的过程中要用冷水冷却,如果温度急速上升再下降,温度变化过快,溶液中会出现结晶,影响实验结果。

第三,同一批所做的样品数量不能太多。如果样品数量太多,第一个加入浓硫酸的样品和最后一个加入浓硫酸的样品的间隔时间过长,消化管内样品温度不一致,在氧化过程中后加入浓硫酸的样品会先沸腾,造成煮沸时间存在误差,从而影响实验结果的准确性。

第四,配制 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液,向重铬酸钾溶液中加浓硫酸时,浓硫酸必须少量多次加入重铬酸钾水溶液中,要边加边搅拌,也可放入冷水中冷却,以免温度过高,溶液外溅。

第五, 0.1 mol/L 硫酸亚铁标准滴定溶液在空气中容易被氧化使浓度下降,要现标现用。为防止硫酸亚铁溶液被氧化,可在溶液中加入洁净的铝片。

第六,样品必须采用风干样品,长期渍水的土壤,会含有较多的还原性物质,会消耗重铬酸钾,使结果偏高。

第七,氧化结束,消煮液如果变为黄绿色,说明称取样品量太多,导致加入重铬酸钾用量不够,有机碳的氧化不完全,需要减少称样量重新试验。

6 结语

准确了解土壤有机质含量,对增加和保持土壤有机质、提高农业作物产量、指导科学施肥具有重要的意义。

参考文献

- [1] 张贵刚,黄博珠.土壤有机质测定过程中存在的问题及解决对策[J].资源节约与环保,2018(7):58.
- [2] 全国农业技术推广服务中心.土壤分析技术规范[M].第2版.北京:中国农业出版社,2006.
- [3] NY/T 1121.6—2016 土壤检测第6部分:土壤有机质的测定[S].