

土壤有机质测定过程消解方法的改进措施

Improvement of Digestion Method in Soil Organic Matter Determination Process

冯丽芳 陈文斌

Lifang Feng Wenbin Chen

陕西云筑检测技术有限公司 中国·陕西 西安 710077

Shaanxi Yunzhu Detection Technology Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710077, China

摘要: 有机质作为土壤检测项目的重要指标,在土壤肥力方面有着重要的指导作用。论文主要对标准(NY/T 1121.6—2006)中土壤样品测定的消解方法进行改进,确定改进后样品的消解时间,同时选用多种类型的样品对改进前和改进后的方法进行精密度和准确度的实验。最终的实验结果表明,改进后的消解方法在便于实验操作的同时,对实验结果无任何不良影响。

Abstract: As an important index of soil detection, soil organic matter plays an important guiding role in soil fertility. In this paper, the digestion method of soil sample in standard (NY/T 1121.6-2006) was improved, and the digestion time of improved soil sample was determined, at the same time, the precision and accuracy of the method before and after improvement were tested by using many kinds of samples. The final experimental results show that the improved digestion method is convenient for the experimental operation and has no adverse effect on the experimental results.

关键词: 土壤; 有机质; 精密度; 准确度

Keywords: soil; organic matter; precision; accuracy

DOI: 10.12346/eped.v1i3.7765

1 引言

土壤有机质是指存在于土壤中的所含碳的有机物质,包括各种动植物的残体、微生物体及其会分解和合成的各种有机质。作为土壤固相部分的重要组成成分,尽管土壤有机质的含量只占土壤总量的很小一部分,但它对土壤形成、土壤肥力、环境保护及农林业可持续发展等方面都有着极其重要的作用。目前,环境监测领域测定土壤有机质使用的方法主要是 NY/T 1121.6—2006《土壤检测 第6部分:土壤有机质的测定》和 LY/T 1237—1999《森林土壤有机质的测定及碳氮比的测定》。这两种方法在进行土壤有机质的氧化消解时,均使用油浴锅(内装甘油、固体石蜡或植物油)进行样品的消解。实验过程中油浴锅的使用,会使实验室台面和地面存在浮油,不好打扫的同时容易引发安全事故,且实验过程中使用的器皿不易清洗;同时,对比改进后的消解方法,使用油浴锅进行样品消解时,实验步骤较多,可能会引入更多的实验误差。论文针对这一情况,对标准中土壤有机质的消解

进行了改进,提出用 COD 恒温加热器代替油浴锅进行消解,由于消解时的介质不同,首先通过实验确定了使用 COD 恒温加热器消解土壤样品的消解时间,在此基础上,选用不同的样品对两种消解方式进行实验精密度和准确度的验证。

2 方法原理

在加热的条件下,用过量的重铬酸钾-硫酸溶液氧化土壤中的有机质,使土壤中的碳氧化成二氧化碳,重铬酸钾离子被氧化成三价铬离子,多余的重铬酸钾用二价铁(硫酸亚铁)标准溶液滴定,根据消耗的重铬酸钾量可计算有机碳含量,再用有机碳含量乘以常数 1.724,得到土壤有机质的含量。

3 主要仪器设备

①数显恒温油浴锅:型号:HH-S;厂家:江苏金坛金城国胜实验仪器厂;175℃已校准。

②铁丝笼、硬质玻璃管、玻璃漏斗。

【作者简介】冯丽芳(1989-),女,中国陕西渭南人,本科,工程师,从事环境监测和质量管理研究。

③ COD 恒温加热器：型号：JR-9012；厂家：青岛科迪博电子科技有限公司；175℃已校准。

④ 滴定管：聚四氟乙烯；50.0mL；已检定。

4 试剂耗材

① 重铬酸钾：优级纯，天津市福晨化学试剂有限公司。

② 浓硫酸：优级纯，洛阳昊华化学试剂有限公司。

③ 硫酸亚铁：优级纯，天津市科密欧化学试剂有限公司。

④ 邻菲罗啉：分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司。

⑤ 0.4mol/L 的重铬酸钾 - 硫酸溶液：称取 40.0g 优级纯重铬酸钾试剂于 600mL 二级水中，然后用滤纸过滤于 1L 的量杯中，冲洗至刻度后移入 3L 的烧杯中，并将烧杯放在装有冷水的塑料盆中。另取 1L 的优级纯浓硫酸溶液，按照每次 100mL 沿容器壁依次缓慢倒入装有重铬酸钾的水溶液中，加入过程需不断搅拌，直至全部加完为止。此时，溶液浓度为 0.4mol/L。

⑥ 0.1mol/L 的硫酸亚铁标准溶液：称取 28.0g 优级纯硫酸亚铁试剂溶解于 600mL 二级水中，加 20mL 优级纯浓硫酸溶液，静置后用滤纸过滤到 1L 容量瓶中，再用水洗涤滤纸并加水至 1L（由于溶液易被空气氧化改变浓度，需要用重铬酸钾标准溶液进行标定）。

⑦ 重铬酸钾标准溶液：市售，浓度 0.1001mol/L，规格 500mL，厂家：坛墨质检标准物质中心。

⑧ 邻菲罗啉指示剂：首先将 0.70g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 稀释定容至 100mL，然后称取 1.49g 邻菲罗啉指示剂，溶于上述水溶液中，棕色试剂瓶密闭保存。

5 分析步骤

5.1 油浴锅消解样品测试

根据有机质含量，准确称量经过 0.25mm 孔径的风干试样 0.05~0.5g（精确到 0.0001g），放入硬质试管中，准确加入 10.00mL 0.4mol/L 的重铬酸钾 - 硫酸溶液（3.6），摇匀并在每个试管口插入一玻璃漏斗。将试管逐个插入铁丝笼中，再将铁丝笼浸入已预热至 185℃ 的油浴锅中，要求玻璃试管液面低于油浴锅油面，同时放入铁丝笼后油浴温度下降并保持在 170℃~180℃，等试管中的溶液开始沸腾时计时 $5 \pm 0.5\text{min}$ 后取出试管，待冷却后擦去试管表面油液。将试管中消解液及土壤残渣无损地移入 250mL 三角瓶中，用水冲洗试管及小漏斗，洗液并入三角瓶中，控制三角瓶中溶液体积在 50~60mL。加三滴邻菲罗啉指示剂（3.9），用硫酸亚铁标准溶液（3.7）标定剩余的重铬酸钾，溶液的颜色变化为橙黄—蓝绿—棕红。

5.2 油浴锅消解空白测定

实验过程须同时做两个空白实验，由石英砂代替土壤样

品，操作步骤同 5.1。

5.3 计算公式

土壤有机质的质量分数 (g/kg) =

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

式中：c——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——空白消耗的硫酸亚铁标准溶液的体积，mL；

V——样品消耗的硫酸亚铁标准溶液的体积，mL；

m——称取烘干后的土壤样品的质量，g。

5.4 结果表示

测定结果保留三位有效数字，平行测定结果用算术平均值表示。

6 实验方法的改进（COD 恒温加热器消解）

6.1 COD 恒温加热器消解样品测定

根据有机质含量，准确称量经过 0.25mm 孔径风干试样 0.05~0.5g（精确到 0.0001g），放入硬质试管中，准确加入 10.00mL 0.4mol/L 的重铬酸钾 - 硫酸溶液（3.6），摇匀。将试管放入 COD 恒温加热器中，设定仪器温度为 175℃，当仪器显示温度为 175℃ 时开始计时， $7.5 \pm 0.5\text{min}$ 后将试管取出。冷却至室温后加邻菲罗啉指示剂（3.9），用硫酸亚铁标准溶液（3.7）标定剩余的重铬酸钾，溶液的颜色变化为橙黄—蓝绿—棕红。空白实验由石英砂代替土壤。计算公式和结果表示同 5.3 和 5.4。

注：用 COD 恒温加热器消解样品，消解时间的确定见 6.2。

6.2 COD 恒温加热器消解时间的确定

由于 COD 恒温加热器与油浴锅消解方式的不同，因此，应通过多次实验对 COD 恒温加热器的消解时间进行确定。实验选用编号为 HTSB-2 和 HTSB-5 的标土，按照不同的消解时间进行滴定并进行结果计算。

实验一：用编号为 HTSB-2 的标土和空白样品，分别取 9 份 18 个样品（每份 2 个），按照消解时间 4.5min、5.0min、5.5min、6.0min、6.5min、7.0min、7.5min、8.0min、8.5min、9.0min 依次取出标土和空白样品，其他步骤同 6.1。根据空白和标土发的滴定体积，按照 5.3 公式进行结果计算，测定结果见表 1。

实验二：同实验一，样品用编号为 HTSB-5 的标土，测定结果见表 2。

通过对实验一和实验二测定结果的分析，样品在使用 COD 恒温加热器消解时，消解时间在 7~8min 时，样品的测定结果最接近于准确值。因此，在进行精密度和准确度的验证时，用 COD 恒温加热器进行样品消解时，控制消解时间在 $7.5 \pm 0.5\text{min}$ 。

表 1 HTSB-2 不同消解时间的测定结果

| 样品编号 | HTSB-2-1 | | | | | | | | | |
|-------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 消解时间 (min) | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 | 9.0 |
| 测定结果 (g/kg) | 5.54 | 6.21 | 7.01 | 7.92 | 8.63 | 9.32 | 9.87 | 10.6 | 10.7 | 11.2 |
| 样品编号 | HTSB-2-2 | | | | | | | | | |
| 消解时间 (min) | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 | 9.0 |
| 测定结果 (g/kg) | 5.72 | 6.33 | 7.12 | 8.12 | 8.84 | 9.54 | 10.0 | 10.4 | 10.6 | 11.5 |
| 准确值 | 9.9 ± 0.8g/kg | | | | | | | | | |

表 2 HTSB-5 不同消解时间的测定结果

| 样品编号 | HTSB-5-1 | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 消解时间 (min) | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 | 9.0 |
| 测定结果 (g/kg) | 18.7 | 20.0 | 21.3 | 22.8 | 24.6 | 25.4 | 26.2 | 27.1 | 27.4 | 28.6 |
| 样品编号 | HTSB-5-2 | | | | | | | | | |
| 消解时间 (min) | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 | 9.0 |
| 测定结果 (g/kg) | 18.6 | 19.9 | 21.5 | 22.9 | 24.0 | 25.8 | 26.4 | 26.8 | 27.5 | 28.8 |
| 准确值 | 26.1 ± 1.1g/kg | | | | | | | | | |

7 精密度验证

选择东北地区的黑土、湖南地区的红土和陕西地区的黄土三种不同类型的土壤样品，样品编号记为 A、B、C。按照 HJ/T 166—2004《土壤环境监测技术规范》中常规监测制样过程进行土壤有机质样品的制备，并将制备好的样品分别称取为 12 份，记为 A-1—A-12，B-1—B-12，C-1—C-12。其中，A、B、C 样品前 6 份按照 5.1 油浴锅消解的方式进行样品消解，后 6 份按照 6.1 COD 恒温加热器消解的方式进行样品消解，测定结果见表 3~ 表 5。

表 3 A 样品测定结果汇总表

| 5.1 油浴锅消解 | | | 6.1 COD 恒温加热器消解 | | |
|-------------------------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|
| 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对标准偏差 (%) | 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对标准偏差 (%) |
| A-1 | 45.9 | 6.6 | A-7 | 50.2 | 3.9 |
| A-2 | 48.8 | | A-8 | 48.1 | |
| A-3 | 45.5 | | A-9 | 50.2 | |
| A-4 | 47.5 | | A-10 | 46.9 | |
| A-5 | 53.6 | | A-11 | 52.3 | |
| A-6 | 51.5 | | A-12 | 51.0 | |
| 平均值 (g/kg) : 48.8 和 49.8; 相对偏差 1.0% | | | | | |

表 4 B 样品测定结果汇总表

| 5.1 油浴锅消解 | | | 6.1 COD 恒温加热器消解 | | |
|-------------------------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|
| 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对标准偏差 (%) | 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对标准偏差 (%) |
| B-1 | 29.6 | 8.8 | B-7 | 30.1 | 7.7 |
| B-2 | 24.7 | | B-8 | 28.6 | |
| B-3 | 26.0 | | B-9 | 27.2 | |
| B-4 | 25.4 | | B-10 | 25.9 | |
| B-5 | 30.2 | | B-11 | 30.2 | |
| B-6 | 25.4 | | B-12 | 25.1 | |
| 平均值 (g/kg) : 26.9 和 27.9; 相对偏差 1.8% | | | | | |

表 5 C 样品测定结果汇总表

| 5.1 油浴锅消解 | | | 6.1 COD 恒温加热器消解 | | |
|-------------------------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|
| 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对标准偏差 (%) | 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对标准偏差 (%) |
| C-1 | 34.6 | 4.6 | C-7 | 36.9 | 4.0 |
| C-2 | 37.4 | | C-8 | 34.0 | |
| C-3 | 38.2 | | C-9 | 36.2 | |
| C-4 | 39.6 | | C-10 | 37.2 | |
| C-5 | 36.4 | | C-11 | 37.8 | |
| C-6 | 38.2 | | C-12 | 38.0 | |
| 平均值 (g/kg) : 37.4 和 36.7; 相对偏差 0.9% | | | | | |

通过用两种消解方式对三种不同类型的土壤（黑土、红土和黄土）进行 6 次平行测定，计算测定结果间的相对标准偏差和相对偏差确定精密度。用油浴锅恒温加热器消解的方式测定的相对标准偏差在 4.6%~8.8%，用 COD 恒温加热器消解的方式测定的相对标准偏差在 3.9%~7.7%。两种消解方式测定结果的相对偏差在 0.9%~1.8%。测定结果满足精密度的要求。

8 准确度的验证

选用编号为 HTSB-4 准确值为 17.1 ± 0.7g/kg 和编号为 HTSB-6 准确值为 9.4 ± 0.5g/kg 的土壤标准物质，分别称取 12 份，记为 HTSB-4-1—HTSB-4-12 和 HTSB-6-1—HTSB-6-12。其中，样品前 6 份按照 5.1 油浴锅消解的方式进行样品消解，后 6 份按照 6.1 COD 恒温加热器消解的方式进行样品的消解，测定结果见表 6 和表 7。

通过按照两种消解方式对编号为 HTSB-4 和 HTSB-6 的标土进行 6 次平行测定，计算测定值与准确值之间的相对误差确定准确度。用油浴锅恒温加热器消解的方式测定的相对误差在 0.84% 和 1.08%，用 COD 恒温加热器消解的方式测

定的相对标准偏差在 0.55% 和 1.35%。测定结果满足准确度的要求。

表 6 HTSB-4 测定结果汇总表

| 5.1 油浴锅消解 | | | 6.1 COD 恒温加热器消解 | | |
|-----------|------------|----------|-----------------|------------|----------|
| 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对误差 (%) | 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对误差 (%) |
| HTSB-4-1 | 16.5 | 0.84 | HTSB-4-7 | 16.6 | 0.55 |
| HTSB-4-2 | 17.3 | | HTSB-4-8 | 17.5 | |
| HTSB-4-3 | 16.7 | | HTSB-4-9 | 17.3 | |
| HTSB-4-4 | 17.4 | | HTSB-4-10 | 17.5 | |
| HTSB-4-5 | 16.7 | | HTSB-4-11 | 16.9 | |
| HTSB-4-6 | 17.2 | | HTSB-4-12 | 17.5 | |

表 7 HTSB-6 测定结果汇总表

| 5.1 油浴锅消解 | | | 6.1 COD 恒温加热器消解 | | |
|-----------|------------|----------|-----------------|------------|----------|
| 样品编号 | 结果值 (g/kg) | 相对误差 (%) | V (mL) | 结果值 (g/kg) | 相对误差 (%) |
| HTSB-6-1 | 9.10 | 1.08 | HTSB-6-7 | 9.32 | 1.35 |
| HTSB-6-2 | 9.29 | | HTSB-6-8 | 9.43 | |
| HTSB-6-3 | 9.37 | | HTSB-6-9 | 9.64 | |
| HTSB-6-4 | 9.74 | | HTSB-6-10 | 9.97 | |
| HTSB-6-5 | 8.94 | | HTSB-6-11 | 9.16 | |
| HTSB-6-6 | 9.34 | | HTSB-6-12 | 9.65 | |

9 结论

通过实验对 COD 恒温加热器的消解时间进行确定, 明确了使用 COD 恒温加热器消解土壤样品测定有机质的实验步骤, 优化了实验过程中样品的消解方法, 简化了实验过程, 避免了实验室使用油浴锅的安全隐患, 同时实验过程使用的器皿更容易清洗。在明确实验过程后, 进一步通过实验进行精密度和准确度的验证。对采集到的土壤样品按照两种消解方式分别进行精密度验证, 用油浴锅恒温加热器消解的方式测定的相对标准偏差在 4.6%~8.8% 之间, 用 COD 恒温加热器消解的方式测定的相对标准偏差在 3.9%~7.7% 之间, 两种消解方式测定结果的相对偏差在 0.9%~1.8% 之间; 对标土按照两种消解方式进行准确度验证, 用油浴锅恒温加热器消解的方式测定的相对误差在 0.84% 和 1.08%, 用 COD 恒温加热器消解的方式测定的相对标准偏差在 0.55% 和 1.35%。以上测试数据均满足检测标准对于精密度和准确度的要求, 且两种消解方法之间实验数据没有显著性差异。由此可表明, 改进后的方法(用 COD 恒温加热器进行样品消解)可用于土壤样品有机质的测定。

参考文献

- [1] NY/T 1121.6—2006 土壤有机质的测定[S].
- [2] LY/T 1237—1999 森林土壤有机质的测定及碳氮比的测定[S].
- [3] HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范[S].