

doi: 10.11838/sfsc.20160323

铝模块消解仪加热法测定土壤中有机质含量

徐 虎^{1,2}, 申华平^{2*}, 周世伟², 王小利^{1*}, 孙 楠²

(1. 贵州大学农学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/耕地培育技术国家工程实验室, 北京 100081)

摘 要: 铝模块消解仪加热法替代油浴加热消解土壤样品, 测定土壤中有机质含量。通过优化消解仪的消解温度、加热时间等实验, 确定消解仪温度 220℃ (沸腾时消化管内溶液温度约为 170℃), 沸腾时间 12 min (消解时间约为 22 min) 为铝模块消解仪的最佳有机质测定条件。使用该方法测定的土壤标准样品的有机质含量均在误差允许范围以内, 消解样品有机质回收率达 99.98%, 校正系数为 1.00。同时用我国长期定位试验典型土壤进行该方法准确度和精密度测试, 样品有机质测定结果标准偏差为 0.06~0.78, 变异系数为 0.30%~4.11%, 符合测定要求。与经典油浴加热方法相比, 该方法温度易控制、操作简单、安全, 可降低环境污染; 结果的准确度和精密度满足要求, 值得推广。

关键词: 土壤有机质; 铝模块消解仪; 加热法

中图分类号: S158.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-6257(2016)03-0140-05

有机质是土壤肥力的重要指标, 农业科研中需要准确测定土壤中有机质含量以了解土壤性状。目前, 土壤有机质测试方法主要有比色法、灼烧法和化学氧化法^[1]。比色法操作繁琐, 准确度较低。灼烧法操作方便, 但是成本高, 且对含有碳酸盐的样品测定前需去除碳酸盐, 增加了测定过程及误差。化学氧化法准确度高、成本低、操作简便、易批量测定。现行的有机质测定农业行业标准有电砂浴法—重铬酸钾容量法^[2]和油浴法—重铬酸钾容量法^[3], 两种方法均为化学氧化法。电砂浴法的测量准确度较高且无环境污染因素, 但其对设备要求高且不宜大批量测定。油浴法是以电炉为热源, 采用石蜡油加热硬质试管的方式消解土壤样品测定有机质, 是一种经典的方法^[4-5]。该方法具有操作简捷、结果准确并且可批量测定等优点。然而存在以下两个缺点: (1) 造成环境污染, 影响身体健康; 同时增加了发生火灾危险的可能性; (2) 附着在硬

质试管外的油垢清洗时操作不当易进入管内, 导致测定结果偏高。因此, 近年来不少学者对有机质重铬酸钾容量法进行改进。如郝国辉等^[6]用长管消解系统, 李优琴等^[7]运用智能样品消解炉, 宗海宏^[8]则是对电热板加热进行改进, 克服石蜡油加热挥发对空气的污染及试管不易擦洗干净的问题, 同时解决电热板温度不易控制均匀的问题。也有学者用干燥箱烘焙加热法^[9-11]、水浴加热^[12-13]、水合稀释热加热^[14-15]、微波炉加热^[16-17]、远红外石墨炉加热^[18]等取代油浴加热。本文尝试利用铝模块消解仪加热法取代油浴加热法进行有机质测定, 以期探寻适宜实验室批量测定土壤有机质的安全环保、操作简捷、结果准确的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂

0.40 mol/L 重铬酸钾—硫酸溶液。此溶液极为稳定, 可以长期保存。

0.200 0 mol/L 硫酸亚铁标准滴定溶液。此溶液每次使用时应用 0.100 0 mol/L (1/6 K₂Cr₂O₇) 的标准溶液标定并计算其准确浓度。

邻啡罗啉 (C₁₂H₈N₂ · H₂O) 指示剂。此指示剂易变质, 应密闭保存于棕色瓶中备用。

浓硫酸 (H₂SO₄, 分析纯)。

收稿日期: 2015-05-11; 最后修订日期: 2015-08-09

基金项目: 国家农业行业科技专项 (201203030); 博士后基金项目 (2015M571179)。

作者简介: 徐虎 (1986-), 男, 陕西人, 硕士研究生, 主要从事长期施肥土壤有机质演变特征研究。E-mail: xuhu1107@163.com。

通讯作者: 申华平, E-mail: shenhuaping@caas.cn; 王小利, E-mail: 112512178@qq.com。

1.1.2 仪器

铝模块消解仪 [该消解仪单次加热消解样品数为 42 个 (6×7); 可调温度范围: 25~450℃ (约 30 min), 自动控温且温度稳定性 ±1℃; 最大功率 2 400 W], 20 mm×300 mm 玻璃消解管, 万分之一分析天平, 温度计, 弯头小漏斗, 150 mL 三角瓶, 25 mL 酸式滴定管等。

1.1.3 供试样品

标准土样: GBW07416a (ASA-5a, 江西红壤)、GBW07458 (ASA-7, 黑龙江黑土) 及 GBW07461 (ASA-10, 安徽潮土), 其有机质 (OM) 含量的标准值 [重铬酸钾氧化 (油浴) 一滴定法测定] 及误差值分别为 (7.30 ± 0.50)、(34.50 ± 1.30) 和 (14.60 ± 1.00) g/kg。

我国长期试验土壤: 徐州潮土、进贤红壤、郑州潮土、武昌水稻土、蒙城砂姜黑土、望城水稻土、公主岭黑土、贵阳水稻土、进贤水稻土和吉林林地土壤, 其有机质含量范围在 2.05~269.95 g/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 消解温度的选择

向消解管中准确加入 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液 10.00 mL, 并在消化管内放置温度计后加上小漏斗。将消解管放置到已经预热温度分别为 200、210、220、230、240℃ 的消化仪上, 每隔 1 min 观察记录一次消解管内重铬酸钾的温度, 结果见图 1。

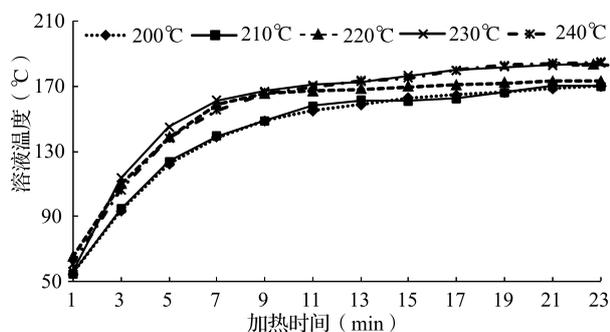


图 1 不同消解温度下消解管内重铬酸钾溶液温度与时间关系

称取约 0.2 g (准确至 0.000 1 g) 标准土样, 每个样品做 6 个重复, 准确加入 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液 10.00 mL, 摇匀。将加好重铬酸钾的消解管扣上小漏斗后随机放到消解架 (除角落 4 个位置), 消解架放置到预热温度分别为 200、210、220、230、240℃ 的消解仪中, 沸腾后计时 12 min。

冷却; 冲洗小漏斗, 洗液并入三角瓶中, 用硫酸亚铁标准溶液滴定, 溶液变色过程为橙黄-蓝绿-棕红。计算结果, 确定最佳消化温度。

1.2.2 消解反应时间的选择

根据确定的消化温度, 用标准土样进行最佳消化反应时间的确定。每个样品做 6 个重复, 进行不同的反应时间 (沸腾时间): 5、7、10、12、15、17 min 的有机质测定, 依据结果确定最佳反应时间。

1.2.3 结果计算

该消解仪加热法测定有机质时校正系数为 1.00, 有机质计算公式其他部分与重铬酸钾容量法相同^[2-3]。

1.2.4 数据处理

数据采用 Microsoft Excel 2013 软件处理分析。

2 结果与分析

2.1 消解仪加热测定有机质的最佳温度选择

当消解温度低于 220℃ 时, 消解管内重铬酸钾溶液温度上升缓慢, 样品消解时间较长, 很难达到快速消解的目的 (图 1)。这是由于消解仪加热模块与配套消解管之间存在间隙, 因而传热较慢, 使得消解管内重铬酸钾溶液温度上升较慢。当温度高于 220℃ 时, 虽然消解管内温度上升太快, 利于快速消解, 但消解管内样品反应剧烈易喷出, 使得重铬酸钾溶液中的水通过蒸汽流失。随着消解过程的进行, 消解管内体系水与硫酸的比例发生变化导致沸点温度不能准确控制在 170℃。而 220℃ 消解温度下, 消解管内重铬酸钾溶液能较快沸腾且温度始终保持在 170℃ 左右。由于消解管内反应较为平缓并且回流效果良好, 重铬酸钾溶液中水与硫酸比例变化不大, 从而保证了消解管内体系溶液沸点恒定在 170℃ 左右。因此, 在消解温度为 220℃ 时, 即可满足快速消解的目的, 同时消解管内体系溶液沸点恒定 (170℃ 左右), 易于温度控制。

当消解温度低于 220℃ 时, 3 个标样测定结果的标准偏差 (SD) 均较低, 测定值变异较小 (表 1), 但测定结果较标准值相比偏低且相差较大, 可能由于该温度时样品消解不是很完全。而当消解温度大于 220℃, 标准样品测定的 OM 结果 SD 较大, 即测定值变异较大。可能由于消解温度较高, 消解时温度变化太快且不稳定所致。

表1 不同消解温度下沸腾 10 min 有机质测定值

标准 土样	200℃		210℃		220℃		230℃		240℃	
	OM [#] (g/kg)	△ (%)								
GBW07416a	7.13 ± 0.32	2.33	7.18 ± 0.22	1.64	7.28 ± 0.34	0.27	7.31 ± 0.33	0.14	7.47 ± 0.43	2.33
GBW07414	14.28 ± 0.36	2.19	14.14 ± 0.27	3.15	14.56 ± 0.41	0.27	14.03 ± 0.19	3.90	14.17 ± 0.51	2.95
GBW07458	33.66 ± 0.69	2.43	33.78 ± 0.46	2.09	34.57 ± 0.50	0.20	34.19 ± 1.21	0.90	34.76 ± 1.36	0.75

注: OM[#]: 平均值 ± SD; △: 相对误差。下同。

在 220℃ 时 3 个标准样品 OM 测定结果与标准值相差最小, 且 SD 较小, 表明该温度下测定结果准确且变异较小。综合考虑图 1 和表 1 的分析结果, 确定消解仪的最佳消解温度为 220℃。

2.2 消解仪测定有机质最佳时间

消解温度 220℃ 下沸腾反应 5 和 7 min 时, 3 个标准样品 OM 测定值与标准值相比偏低且相差较大

(表 2), 可能是消解时间不足而消解管内温度较低, 样品消解不是很完全。而在沸腾反应时间 10、12、15、17 min 时, OM 测定结果均与标准值接近。与沸腾反应 10 min 相比, 沸腾反应 12 min 的 OM 测定结果 SD 较小。而与沸腾反应 15 和 17 min 相比, 沸腾反应 12 min 即可达到快速消化的目的, 同时具有节能、环保的效益。综合考虑, 确定样品沸腾时间 12 min 为宜。

表2 220℃ 下不同沸腾时间下有机质测定值

标准 土样	5 min		7 min		10 min		12 min		15 min		17 min	
	OM [#] (g/kg)	△ (%)										
GBW07416a	6.91 ± 0.22	5.34	7.03 ± 0.14	3.70	7.28 ± 0.24	0.27	7.35 ± 0.10	0.68	7.11 ± 0.46	2.60	7.11 ± 0.26	2.60
GBW07414	13.83 ± 0.14	5.27	13.81 ± 0.17	5.41	14.56 ± 0.41	0.27	14.53 ± 0.10	0.55	14.17 ± 0.42	2.95	14.01 ± 0.22	4.04
GBW07458	33.02 ± 0.50	2.90	33.72 ± 0.34	2.26	34.57 ± 0.50	0.20	34.41 ± 0.19	0.26	33.88 ± 0.98	1.80	34.11 ± 0.99	1.13

2.3 油浴加热法和消解仪加热法测定有机质含量的比较

表 3 显示, 油浴法沸腾反应 5 min, 样品回收率和校正系数的平均值分别为 92.81% 和 1.08, 而消解仪沸腾反应 12 min, 样品回收率和校正系数的平均值分别为 99.98% 和 1.00。这说明消解仪消解 12 min, 能够完全氧化土壤中的有机质。因此, 该

方法测定结果较油浴法高且更接近标准值, 同时也具有较高的精密性 (SD ≤ 0.019)。所以 2 种加热消解方法测定结果的计算公式不同, 采用油浴加热消化土壤有机质, 只能氧化 92% 的有机碳, 因此测得的有机质需乘以校正系数 1.08; 而采用消解仪消化土壤有机质, 氧化完全, 因此测得有机质不用乘以校正系数, 即校正系数为 1.00。

表3 油浴加热法和消解仪加热法测定土壤有机质结果比较

标准 土样	油浴法 (沸腾反应 5 min)			消解仪 (沸腾反应 12 min)			标准值 (OM, g/kg)
	OM [#] (g/kg)	回收率 (%)	校正系数	OM [#] (g/kg)	回收率 (%)	校正系数	
GBW07416a	6.82 ± 0.22	92.05	1.09	7.35 ± 0.10	100.68	1.01	7.3 ± 0.50
GBW07414	13.48 ± 0.16	92.33	1.08	14.53 ± 0.10	99.52	1.00	14.6 ± 1.30
GBW07458	32.45 ± 0.36	94.06	1.06	34.41 ± 0.19	99.74	1.00	34.5 ± 1.00
平均值	—	92.81	1.08	—	99.98	1.00	—

注: 回收率指测量值占标准值的百分数。

2.4 消解仪加热均匀度对有机质测定结果的影响

标准样品 GBW07458 (ASA-7) 称取 6 份, 准确加入 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液 10.00 mL 后放置于消解架固定位置 (除角落 4 个位置外其他位

置随机放置)。在 220℃、12 min 条件下用消解仪重复 3 次测定有机质, 分析结果见表 4。6 个不同位置测定结果 3 次重复的平均值和变异系数 (CV) 均十分接近, 且 CV 均小于 1.39%, 也均与样品总测定结果的平均值和 CV 接近。说明消解样品时不

同摆放位置对于消解结果的影响小, 即消解仪加热均匀度良好。

表4 标准样品 (GBW07458) 不同位置消解仪加热法测定有机质含量

位置	OM (g/kg)			
	重复1	重复2	重复3	平均值 [#]
位置1	34.28	34.75	34.76	34.60 ± 0.27
位置2	34.48	35.05	35.03	34.85 ± 0.32
位置3	34.66	35.14	34.13	34.64 ± 0.51
位置4	34.87	34.19	34.96	34.67 ± 0.42
位置5	33.96	34.23	35.03	34.41 ± 0.55
位置6	34.94	34.03	34.66	34.54 ± 0.47
平均值 [#]	34.53 ± 0.37	34.57 ± 0.48	34.76 ± 0.36	34.62 ± 0.38 (n=18)
CV (%)	1.07	1.39	1.01	1.1 (n=18)

注: 平均值[#]: 平均值 ± SD; CV 是变异系数。

2.5 消解仪测定土壤有机质的准确度和精密度 对我国长期定位试验 9 个土壤样品 (基本

涵盖我国农田土壤有机质含量范围), 1 个林地样品和 2 个标准样品 (GBW07416a 和 GBW07458) 分别用油浴加热法与消解仪加热法进行有机质含量检测 (表 5)。消解仪加热法的 SD 在 0.06 ~ 6.67, CV 在 0.31% ~ 3.99%; 油浴加热法的 SD 在 0.03 ~ 10.03, CV 在 0.69% ~ 3.79%; 两种方法在测定 OM ≤ 75 g/kg 的样品时 SD 均小于 0.55, CV 均小于 3.99%。同时消解仪加热法检测 GBW07416a、GBW07458 土样, 测定结果平均值 ± SD 分别为 (7.02 ± 0.28)、(34.79 ± 0.55) g/kg, CV 分别为 3.99%、1.58%。而油浴加热法测定结果平均值 ± SD 分别为 (6.72 ± 0.11)、(33.19 ± 0.53) g/kg, CV 分别为 1.64%、1.60%。两种方法检测标准土样结果均在样品给定值范围内, 两种方法测定值之间相对误差小于 4.6%, 并且精密度高。总之, 表 5 显示, 两种方法在测定 OM ≤ 75 g/kg 的样品时精密度高且相当; 但当测定 OM 约为 265 g/kg 样品时, 消解仪加热法较油浴加热法测定结果精密度高。

表5 消解仪加热法与油浴加热法测定的我国典型土壤有机质含量

样品 编号	土壤来源 及类型	油浴		消解仪		相对误差 (%)
		OM [#] (g/kg)	CV (%)	OM [#] (g/kg)	CV (%)	
1	徐州潮土	2.05 ± 0.03	1.46	2.14 ± 0.06	2.80	4.21
2	进贤红壤	7.38 ± 0.12	1.63	7.19 ± 0.15	2.09	2.64
3	郑州潮土	16.71 ± 0.23	1.38	16.47 ± 0.47	2.85	1.46
4	武昌水稻土	25.87 ± 0.45	1.74	25.01 ± 0.28	1.12	3.44
5	蒙城砂姜黑土	32.37 ± 0.47	1.45	31.42 ± 0.49	1.56	3.02
6	望城水稻土	43.13 ± 0.30	0.70	42.17 ± 0.50	1.19	2.28
7	公主岭黑土	49.51 ± 0.51	1.03	51.07 ± 0.53	1.04	3.05
8	贵阳水稻土	60.56 ± 0.42	0.69	63.09 ± 0.50	0.78	4.01
9	进贤水稻土	74.37 ± 0.46	0.62	71.88 ± 0.22	0.31	3.46
10	吉林林地土壤	264.8 ± 10.03	3.79	269.95 ± 6.67	2.84	1.91
11	GBW07416a	6.72 ± 0.11	1.64	7.02 ± 0.28	3.99	4.27
12	GBW07458	33.19 ± 0.53	1.60	34.79 ± 0.55	1.58	4.60

3 结论

与其他消化装置加热法相比, 铝模块消解仪加热条件均匀, 自动控温且温度恒定。测定样品时只需要特定温度放入, 沸腾后准确计时即可。但消化

装置角落的 4 个位置温度低于其他位置, 因此在进行样品消化时建议不放入样品。

铝模块消解仪加热法测定土壤有机质最佳条件为: 消解温度 220℃, 沸腾反应时间 12 min。该消解方法与传统油浴方法相比, 无油污, 操作简便,

环保卫生。测定数据完全符合实验室质量控制中精密密度、准确度要求,是土壤有机质的实验室批量检测较好方法。

参考文献:

- [1] 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, (1): 34-38.
- [2] NY/T 85-1988, 土壤有机质的测定 [S]. 北京: 农业标准出版社, 1988.
- [3] NY/T 1121.6-2006, 土壤检测第六部分: 土壤有机质的测定 [S]. 北京: 农业标准出版社, 2006.
- [4] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 22-29.
- [5] 南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 132-136.
- [6] 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, (2): 202-204.
- [7] 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, (9): 291-292.
- [8] 宗海宏. 土壤有机质消煮方法的改进 [J]. 土壤, 2003, 35 (4): 349-350.
- [9] 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.
- [10] 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, (5): 459-461.
- [11] 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.
- [12] 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, (5): 311-313.
- [13] 康文靖, 彭润英, 蒋端生, 等. 有机质四种检测方法的比较及影响因素研究 [J]. 湖南农业科学, 2010, (13): 81-83, 86.
- [14] 杨代军, 黄莺, 虎振东. 水合热法测定土壤有机质含量的氧化条件优选 [J]. 广西农业科学, 2009, (10): 1335-1338.
- [15] 谢细香. 重铬酸钾稀释热比色法测定土壤有机质的研究 [J]. 安徽农业科学, 2005, (6): 998-999.
- [16] 李莉, 郑晓东, 夏玉华. 2种加热法测定土壤有机质的结果比较 [J]. 甘肃农业科技, 2010, (3): 21-23.
- [17] 林培喜, 李德豪, 周锡堂. 微波消解法快速测定土壤中有机质的含量 [J]. 水土保持研究, 2003, (2): 135-136.
- [18] 李朝英, 李丽利, 郑路. 两种快速批量检测土壤有机质方法的比较 [J]. 热带农业科学, 2012, (11): 100-103.

Determination of soil organic matter content by heating method with an aluminum module digesting device

XU Hu^{1,2}, SHEN Hua-ping^{2*}, ZHOU Shi-wei², WANG Xiao-li^{1*}, SUN Nan² (1. College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025; 2. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/National Engineering Laboratory for Improving Quality of Arable Land, Beijing 100081)

Abstract: Soil organic matter (SOM) was determined by heating method with an aluminum module digesting device, instead of the conventional oil-bath heating. The optimal digestion conditions for SOM analysis were digesting temperature of 220°C (Boiling in digestion tube, potassium dichromate solution was about 170°C), and boiling time of 12 min (digestion time of 22 minutes), by which SOM content had small deviation in the standard values of soils, with oxidizing rate and coefficient of SOM of 99.98% and 1.00, respectively. Moreover, the standard deviation (SD) and coefficient of variance (CV) of SOM content in chinese typical soils determined by the heating method with the aluminum module digesting device ranged from 0.06~0.78 and 0.30%~4.11%, respectively, indicating meeting the requirements of the laboratory for SOM analysis. Compared with the conventional oil bath heating, the method developed in this study was easier to operate, safer and simpler, and lower pollution created, along with higher accuracy and precision, so it is promising in batch analysis of SOM content.

Key words: soil organic matter; aluminum module digesting device; heating method