

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.01.003

重铬酸钾-烘箱加热法测定土壤有机碳研究

董炎青^{1,2}, 陈 英², 陈 勇², 陈 东²

(1.常州大学 石油工程学院,江苏 常州 213016; 2.浙江海洋大学 石化与能源工程学院,浙江 舟山 316022)

摘要:重铬酸钾氧化法测定土壤有机质含量(HJ615—2011)时利用油浴加热消解有机物,本文针对油浴加热具有易发生溢油以及附着在消解管壁上的油污难以清洗等缺点,研究了在烘箱常用温度下用烘箱加热代替油浴加热的可能性。研究结果表明,135 ℃下(该温度在烘箱常用温度范围内,且与 HJ615—2011 中的油浴加热温度一致)利用烘箱加热时重铬酸钾氧化法的相对标准偏差为 0.294%~1.593%,加标回收率为 99%~103%,而用油浴加热时的相对标准偏差为 0.386%~1.945%,加标回收率为 96%~105%,使用烘箱加热提高了重铬酸钾氧化法的精确度和准确度,在 HJ615—2011 土壤有机碳测定方法中,采用烘箱加热较传统的油浴加热测定有机碳更适宜。

关键词:土壤;有机碳;油浴;烘箱加热;重铬酸钾氧化法

中图分类号:X 82

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)01-0015-06

Study on the Determination of Soil Organic Carbon by Potassium Dichromate-Dryer Heating Method

DONG Yanqing^{1,2}, CHEN Ying², CHEN Yong², CHEN Dong²

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. School of Petrochemical and Energetic Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: Determination of soil organic matter by oxidation of potassium dichromate (HJ615—2011) uses oil bath heating to digest organic matter. Since the oil bath heating is prone to oil spillage and the oil stain attached to the wall of pipe is difficult to clean, this paper focuses on the possibility of using dryer heating instead of the oil bath heating at the common temperature of dryer. The results of the study show that, at the temperature of 135 ℃ (the temperature is in the dryer common temperature range, and coincided with the temperature of oil bath in HJ615-2011) the relative standard deviation

收稿日期:2018-10-16。

基金项目:浙江省科技计划项目(2016C33031);舟山市科技计划项目(2015C41017);2014 年浙江省舟山市科技计划项目(2017C41019)。

作者简介:董炎青(1993—),女,浙江嘉兴人,硕士生。通信联系人:陈英(1967—),E-mail:chenying9468@126.com

引用本文:董炎青,陈英,陈勇,等.重铬酸钾-烘箱加热法测定土壤有机碳研究[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(1):15-20.

(RSD) of potassium dichromate oxidation method is 0.294%—1.593%, the recovery rate is 99%—103% by dryer heating, compared with the result that the RSD is 0.386%—1.945% and the recovery is 96%—105% by oil bath heating. Therefore, the precision and accuracy of the oxidation of potassium dichromate is improved by using dryer heating, and the dryerheating method is more appropriate to determine organic carbon than traditional oil bath heating method.

Key words: soil; organic carbon; oil bath heating oven; air heating; potassium dichromate method

土壤有机质含量是评价土壤肥力的重要指标之一,一般通过测定土壤中有机碳含量再换算而得到^[1]。土壤有机碳的测定主要分为干烧法、湿烧法(重铬酸钾氧化法)、灼烧法^[2-4],其中湿烧法因操作简单、快速等优点而被广泛使用^[5-8]。加热有助于促进有机质的消解,目前油浴是重铬酸钾氧化法的主要加热方式,NY/T 1121.6—2006 和《土壤元素的近代分析方法》土壤有机质测定法用的也是油浴加热。但使用油浴加热过程中容易发生溢油,附着在消解管外壁的油污很难清洗^[1,8],且不能大批量分析。为此,一些研究人员对重铬酸钾氧化法的加热方法进行了改进^[9-11],邵敏^[12]对比油浴、磷酸浴、电沙浴和微波消解加热消解土壤有机质,认为微波消解氧化率最高,而油浴氧化率较低且不稳定;蔡耕鸣等^[1]、郭旭欣^[13]均分析了恒沸水浴加热方式对重铬酸钾氧化法的影响,恒沸水浴加热时变异系数(CV)均<4%,认为恒沸水浴法温度稳定、精度较高、无油污易操作,并且可批量分析;彭懿等^[14]对比了烘箱加热与油浴热和沸水浴加热对重铬酸钾氧化法的影响,烘箱加热与油浴加热的相对偏差均小于1.98%、与沸水浴加热的相对偏差小于1.31%,认为烘箱加热准确性高、重现性好,烘箱加热和消化炉加热比油浴加热的测定速度快、操作简便。显然,在重铬酸钾氧化分析测定土壤有机质的加热消解方法中,烘箱加热法因测定速度快、可批量分析且烘箱是实验室最常见的设备,而成为一种替代油浴加热的简便加热方式。实验室烘箱使用的最高温度一般为250~300℃,常用温度为100~150℃,但目前烘箱加热法所使用的温度均较高,如唐玉霞等^[16]的烘箱加热温度为175℃,彭懿等^[14]使用的温度为180~190℃,杨乐苏^[15]的温度为225℃。烘箱使用的温度过高,不但具有安全隐患,而且还将缩短烘箱的使用寿命。因此有必要探讨在安全温度(即烘箱常用温度)下,烘箱加热消解对重铬酸钾氧化法的影响。

1 材料与方法

1.1 设备和试剂

电热恒温鼓风干燥箱(上海慧泰仪器制造有限公司);722s 可见分光光度计(上海仪电分析仪器制造有限公司);集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

重铬酸钾、葡萄糖、硫酸、硫酸汞等均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);土样采自当地,风干研磨过筛孔尺寸为0.250 mm 的土壤筛。

1.2 主要试剂制备

1)重铬酸钾溶液($c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.27\text{ mol/L}$):称取80.00 g 重铬酸钾,加适量水加热溶解,冷却后定容至1 000 mL容量瓶内,摇匀。

2)葡萄糖标准使用液($\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=10.00\text{ g/L}$):称取10.00 g 葡萄糖溶于适量水中,并定容至1 000 mL容量瓶,摇匀。

3)土样:将土壤样品平摊在洁净托盘中呈薄层,剔除植物、动物和石块等杂物,并将土样碾碎自然风

干。待风干后土样通过 0.250 mm 的土壤筛。

1.3 试验方法

利用相对偏差和变异系数考察方法的精确度^[17],以及加标回收实验分析测定方法的准确度^[16],标准物为葡萄糖。

1.3.1 精确度测定

分别量取 2 组 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mL 和 6.0 mL 葡萄糖标准使用液(10.0 g/L)于 100 mL 具塞消解管中,分别加入 0.1 g 硫酸汞和 5 mL 重铬酸钾溶液(0.27 mol/L),再缓慢加入 7.5 mL 硫酸,轻轻摇匀。预先将烘箱和装有硅油的油浴锅加热至 100 °C,开始加热具塞消解管,直到达到设定温度 135 °C 开始计时,加热 30 min。然后取出消解管水浴冷却至室温,向每个消解管中加入适量水继续冷却至室温,再定容至 100 mL,加塞摇匀。用分光光度计测定吸光度,于波长 585 nm,用 10 nm 比色皿,以水为参比测定本底值后再测定试样吸光度,即得到去除本底值的样品吸光度值。以零浓度校正吸光度为纵坐标,以对应有机碳含量为横坐标得到校准曲线。

称取土样并作记录,加入至 100 mL 具塞消解管中,按照测定葡萄糖标准使用液步骤进行消解、冷却和定容。将定容后试液静置 1 h,取 80 mL 上清液至离心管中以 2 000 r/min 离心 10 min,再静置至澄清取上清液测定其吸光度。每组试样都需进行空白试验,且所用试剂须取自同一瓶试剂,空白测定不加土样。根据式(1)和(2)计算土样中有机碳含量。

$$m_1 = m \times \frac{w_d m}{100} \quad (1)$$

$$w_{oc} = \frac{(A - A_0 - a)}{b \times m_1 \times 100} \quad (2)$$

式中: m_1 是试样中干物质的质量,g; m 是试样取样量,g; w_{dm} 是土壤干物质含量,%; A 和 A_0 分别是试样消解液和空白试验的吸光度; a 和 b 分别是校准曲线的截距和斜率。

1.3.2 准确度测定

称取每个土样 0.20 g,小心加入至 100 mL 具塞消解管中,并在每个消解管中加入 0.02 g 葡萄糖试剂,按照上述精确度(1.3.1)步骤测定其吸光度,并根据式(1)和式(2)计算有机碳含量。

2 结果与分析

2.1 校准曲线

校准曲线的绘制以所取葡萄糖标准溶液(10.00 g/L)中有机碳质量为横坐标,量取 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 mL 葡萄糖标准使用液分别对应所含有机碳 0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0, 24.0 mg,以对应的 0 质量浓度校正吸光度测定值为纵坐标。标准曲线如图 1 所示。

根据图 1 的标准曲线,得到油浴加热消解回归方程为: $y = 0.0264x + 0.1081$,其中斜率为 0.0264,截距为 0.1081;烘箱加热消解回归方程为: $y = 0.0275x + 0.0667$,其中斜率为 0.0275,截距为 0.0667。

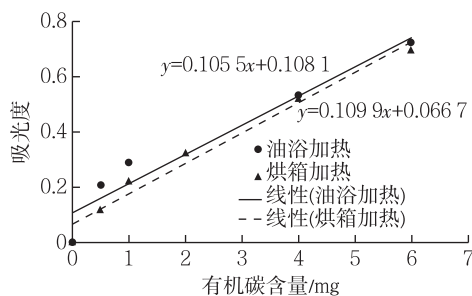


图 1 葡萄糖标准曲线图

2.2 方法的精确度分析

分别用重铬酸钾油浴加热法和重铬酸钾烘箱加热法对每个样品进行测定 6 次,计算每组测定的相对标准偏差和两种方法之间的相对偏差,结果见表 1。

表 1 不同分析方法分析土壤有机碳含量

样品序号	称样量/g	土壤干物质 含量/%	测定次数	方法 I ¹⁾ 测定结果 平均值(ω_1)/%	RSD/%	方法 II ²⁾ 测定结果 平均值(ω_2)/%	RSD/%	两种方法结果 偏差 ³⁾ /%
1	0.5	83.33	6	4.636	0.954	4.592	0.939	0.945
2	0.5	84.42	6	4.763	0.534	4.724	0.294	0.835
3	0.5	84.94	6	4.939	1.042	4.667	0.302	5.504
4	0.1	79.24	6	23.290	0.503	22.091	1.386	5.149
5	0.1	80.47	6	21.060	1.543	20.236	1.593	3.914
6	0.1	82.77	6	21.492	0.784	22.416	0.894	-4.299
7	0.1	81.40	6	34.663	0.840	34.145	0.892	1.495
8	0.1	84.50	6	32.118	0.386	31.359	0.962	2.360
9	0.1	85.40	6	26.759	1.945	26.872	1.032	-0.422
10	0.1	81.79	6	24.089	0.894	24.246	0.840	-0.651
11	0.1	83.61	6	20.612	1.059	20.485	1.402	0.617
12	0.1	84.41	6	21.639	1.492	21.277	0.492	1.677
13	0.05	81.08	6	53.981	0.832	50.626	0.842	6.214

1)方法 I 为重铬酸钾-油浴加热法;2)方法 II 为重铬酸钾-烘箱加热法;3)两种方法结果偏差= $\frac{w_1-w_2}{w_1} \times 10\%$ 。

表 1 是不同方法测定土壤有机碳的分析结果。由表 1 可知,方法 I 的相对标准偏差(RSD)为 0.386%~1.945%;方法 II 的相对标准偏差(RSD)为 0.294%~1.593%,且 2 种方法测定结果值偏差为-4.299%~5.504%。由此可见 2 种加热方式的精密度(即相对标准偏差)均符合标准 HJ 615—2011 要求。且方法 II 的相对标准偏差较方法 I 更小,因此重铬酸钾-烘箱加热法的具有较高的精确度。重铬酸钾-油浴加热法中的油浴锅是用盘管加热,表面油温和底部油温可以相差十几度,同时油浴所用的油(如硅油)的使用时间过长则其流动性和传热性均会变差,导致油浴加热时消解管的受热不均,重铬酸钾-油浴加热法的重现性较低;而烘箱内有鼓风,气体流动性好,消解管受热均匀,因此重铬酸钾-烘箱加热法的重现性较较好、精确度较高^[16]。彭懿等^[14]也认为烘箱加热时的重现性较好。

本文用相对偏差来表示方法 I(重铬酸钾-油浴加热法)和方法 II(重铬酸钾-烘箱加热法)2 种方法分析有机碳的差异。由表 1 可知,有 10 个样品的 2 种方法结果偏差的绝对值均小于 5%,有 3 个样品的偏差高于 5%且为正值。一般油浴锅体积较小,热电偶测温点离消解管近,设定温度与消解管处的温度一致,即设定温度为 135℃时消解管处温度也为 135℃;而烘箱体积较大,热电偶测温点离烘箱中心较远(烘箱中心是放置消解管),设定温度可能高于消解管处的温度,经实验确定,烘箱设定温度为 135℃时,消解管处的温度只有 133~134℃。众所周知:①不同的有机质易其被消解的难易程度不同;②温度低不利于有机物消解,使分析结果偏低^[18]。可能是“10 个样品”中所含的有机质是易消解的,温度略低时对其消解影响不大,因此用方法 I 和方法 II 的分析结果相差不大;而“3 个样品”中可能含有难消解的有机质,温度低时消解效果较差,使分析结果偏低,因此方法 II 的分析结果小于方法 I 的分析结果(即相对偏差为正值)。杨乐苏^[15]在研究烘箱加热消解测定有机质的过程中也发现设置烘箱温度 220℃,但实际温度消解温度仅 180~190℃,导致土壤有机碳含量的测定值都低于标准值。综上分析,为确保烘箱内(放置消解管处)的温度为 135℃,且根据标准 HJ 615—2011 的温度设定 135±2℃,则设定烘

箱的温度可高 1~2 ℃(即在规范温度范围内),此时烘箱加热消解与油浴消解所测定的结果可保持一致,即烘箱加热消解可代替油浴消解。

2.3 方法的准确度分析

为避免烘箱实际温度略低设定温度对分析加标回收率的影响,将烘箱温度设定为 137 ℃,加标回收率数据是平行测 6 次的平均值,结果见表 2。

表 2 不同方法的加标回收率

样品	本底 值/mg	加入碳 量/mg	加标测定 值/mg	相对误 差/%	方法 I ¹⁾ 回 收率 ²⁾ /%	本底 值/mg	加入碳 量/mg	加标的测 定值/mg	方法 II ³⁾ 回 收率 ²⁾ /%	相对误 差 ⁴⁾ /%
样品 1	14.934	8.0	22.821	-0.493	99	14.821	8.0	22.726	99	-0.416
样品 2	9.342	8.0	17.014	-1.891	96	8.941	8.0	17.105	102	0.968
样品 3	19.483	8.0	27.872	1.415	105	19.443	8.0	27.383	99	-0.219
样品 4	13.451	8.0	21.694	1.133	103	13.503	8.0	21.593	101	0.419
样品 5	22.304	8.0	30.652	1.148	104	22.593	8.0	30.842	103	0.814

1)方法 I 即为重铬酸钾-油浴加热法;2)回收率= $\frac{\text{加标测定值}-\text{本底值}}{\text{加入碳量}}\times 100\%$;3)方法 II 即为重铬酸钾-烘箱加热法;4)相对误差= $\frac{\text{本底值}+\text{加入碳量}-\text{加标测定值}}{\text{本底值}+\text{加入碳量}}\times 100\%$ 。

由表 2 可知,方法 I 的加标回收率为 96%~105%,相对误差为-1.891%~1.415%;方法 II 的加标回收率为 99%~103%,相对误差为-0.416%~0.968%。由此可见两种方法的加标回收率均在规范范围 95%~105%之间^[20],有着较好的准确度,且 2 种方法的相对误差均符合 HJ 615—2011 标准准确度要求。加标回收率受分析方法、实验条件、本底值以及加标量等因素的影响,在实验过程中可能因为实验条件、操作误差和加标量选取不当而造成加标回收率测定值有所偏差,标准物(葡萄糖)的添加也会对仪器测定结果值有所影响,并且在低浓度区加标回收率受到本底值的影响,通常样品中的本底值越低加标回收率也越低^[21]。李朝英等^[22]探究了远红外石墨炉加热法和沸水浴加热法测定土壤有机质的准确度,加标回收率分别为 99.61%~104.76%和 95.12%~104.19%。和振云等^[23]用烘箱加热法测定土壤有机质的准确度时,加标回收率的测定值均高于标准值,且相对误差为 1.03%~2.47%。对比 2 种方法的加标回收率,重铬酸钾-油浴加热法加标回收率测定值普遍低于重铬酸钾-烘箱加热法,可能由于实验过程中土壤中有机碳的本底值较低,且土样中的部分有机质物质难消解,因此方法 I 测定的加标回收率时有 4 个样品(占总试样的 80%)是低于 100%;而采用方法 II 测定加标回收率是在烘箱温度设定为 137 ℃的条件下进行,避免了实际温度略低于设定温度,使得土壤中的有机质消解更完全,因此方法 II 测定的加标回收率时有 4 个样品(占总试样的 80%)是高于 100%。并且文献认为^[19]分析测定过程中重铬酸钾的损失会影响有机碳测定的准确性,170~180 ℃油浴沸腾 5 分钟时 K₂CrO₇ 大约有 0.5%~1.5%的损失,而在相同条件下采用烘箱加热时 K₂CrO₇ 的损失率仅为 0.1%~0.2%。因此方法 I 仅有 1 个试样(占总样的 20%)的加标回收率比方法 II 高。比较两种方法的加标回收率平均值范围,显然方法 II(即重铬酸钾-烘箱加热法)的加标回收率更接近 100%,重铬酸钾-烘箱加热法有较高的准确度。综上所述,重铬酸钾-烘箱加热法的准确度略高,在 HJ 615—2011 标准中可用烘箱加热消解来代替油浴加热消解。

3 结 论

1)用传统油浴加热,HJ 615—2011 土壤有机质含量测定方法的相对标准偏差为 0.386%~1.945%,加标回收率为 96%~105%;用烘箱加热后,该法的相对标准偏差为 0.294%~1.593%,加标

回收率为 99%~103%。利用烘箱加热,该方法的精确度、准确度均有所提高,因此在 HJ 615—2011 标准中用烘箱加热消解较油浴加热消解更为适宜。

2)烘箱加热的温度与油浴的加热温度一样,均为 135℃,该温度在烘箱常用温度范围内,操作人员使用烘箱时更安全,烘箱的寿命也得到保障。在实验操作过程中,烘箱箱内的实际温度可能略低于设定温度,为确保烘箱加热与油浴加热的温度和测定结果值一致性,烘箱的设定温度可比油浴加热消解时略高 1~2℃,且符合 HJ 615—2011 标准中的温度范围。

参考文献:

- [1]蔡耕鸣,李梅,黄东灵. 恒沸水浴水合热法测定土壤有机质的研究[J].南方农业学报, 1994(3):125-129.
- [2]双龙,妮萨娜,杜江,等. 重铬酸钾氧化-外加热法测定化探土壤样品中有机碳含量[J]. 安徽化工, 2016, 42(4): 110-112.
- [3]SATO J H, FIGUEIREDO C C D, MARCHÃO R L, et al. Methods of soil organic carbon determination in Brazilian savannah soils[J]. Scientia Agricola, 2014, 71(4):302-308.
- [4]张全军,于秀波,钱建鑫,等. 鄱阳湖南矶湿地优势植物群落及土壤有机质和营养元素分布特征[J]. 生态学报, 2012, 32(12):3656-3669.
- [5]蒋武毅,邵歆,赵勇,等. 微波加热样品-重铬酸钾氧化法测定土壤有机质[J]. 浙江农业科学, 2012(9):1312-131.
- [6]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.
- [7]GU Z, LI G, DU Y, et al. Investigation on parameters affecting the determination of organic matter in forest soil by potassium dichromate heating oxidation-volumetric method[J]. Hubei Forestry Science & Technology, 2014, 42(2):24-26.
- [8]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.
- [9]AZAM F, SAJJAD M H. Colorimetric determination of organic carbon in soils by dichromate digestion in a microwave oven[J]. Pakistan Journal of Biological Sciences, 2005, 8(4):596-598.
- [10]XUG Z, JUN O U, HUANG Y F, et al. Study on determination of soil organic matter with graphite furnace heating digestion[J]. Modern Agricultural Science & Technology, 2015, 14:216-217.
- [11]SOUZA D M D, MORAIS P A D O, MATSUSHIGE I, et al. Development of alternative methods for determining soil organic matter[J]. Revista Brasileira Ciência do Solo, 2016, 40: e0150150.
- [12]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.
- [13]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, 209.
- [14]彭懿,陈秋波,王春燕. 烘箱加热法测定橡胶树不同器官有机碳含量[J]. 热带农业科学, 2009, 29(10):13-16.
- [15]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.
- [16]唐玉霞,王慧敏. 快速测定有机原料中有机质含量的研究[C]// 中国土壤学会海峡两岸土壤肥料学术交流研讨会. [S.l.]:[s.n.], 2012:354-357.
- [17]高洁,郝学慧,朱莉萍. 简易凝胶柱净化-气相色谱法检测动物源性样品中残留的敌敌畏[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1):356-361.
- [18]尹云锋,蔡祖聪. 不同类型土壤有机碳分解速率的比较[J]. 应用生态学报, 2007, 18(10):2251-2255.
- [19]周庆惠,林雄梅. 茶叶有机碳测定方法的探讨[J]. 茶叶科学技术, 1988(3):20-23, 29.
- [20]中华人民共和国环境保护部. 土壤有机碳的测定重铬酸钾氧化-分光光度法:HJ 615—2100[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2011.
- [21]张虹. 加标回收率的测定和结果判断[J]. 石油与天然气化工, 2000, 29(1):50-52.
- [22]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, 32(11): 100-103.
- [23]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.

(责任编辑:李艳)