

化学氧化法测定土壤有机质的研究进展^{*}

于 彬¹ 郭彦青² 杨乐苏¹

(1. 中国林科院热带林业研究所 广州 510520; 2. 广东省林业调查规划院)

摘要 有机质是土壤的重要组成成分,其含量水平是衡量土壤肥力的重要指标之一。化学氧化法在测定土壤有机质研究领域中的应用普遍。本文综述化学氧化法测定土壤有机质的改进方法,讨论各方法利弊及一些干扰因子的去除,并对新的研究方向加以展望,对于研究出更简便、快捷、准确的有机质测定方法具有重要意义。

关键词 化学氧化法 土壤有机质 研究进展

中图分类号:S714.5 文献标识码:A 文章编号:1006-4427(2007)01-0100-04

Research Progress on Measurement Soil Organic Matter by Chemical Oxidation

Yu Bin¹ Guo Yanqing² Yang Lesu¹

(1. The Research Institute of Tropical Forestry, CAF, Guangzhou, 510520;
2. Forestry Inventory & Planning Institute of Guangdong Province)

Abstract Organic matter is a very important part of soil. The level of content is one of the key indicators to measure soil fertility. It is generally applied by Chemical oxidation in the field of measurement of soil organic matter research. This article gave a summary on the research advance of chemical oxidation measurement, the advantage and disadvantage of some methods and methods of removing the interference factors was discussed, the prospect was forecasted in this paper. There is important meaning for probing into simpler, faster, and accurate measurement of organic methods.

Key words chemical oxidation, soil organic matter, research advance

土壤有机质是土壤中各种营养元素特别是氮、磷的主要来源,它能使土壤具有保肥力和缓冲性,使土壤疏松和形成结构,从而具有改善土壤理化性质的能力,是土壤分类的依据之一。此外,土壤的生物学特性也会随土壤有机质数量和质量的改变而起变化。因此,有机质含量通常被作为土壤肥力水平高低的重要指标^[12]。

1 化学氧化法的定义与应用

测定土壤有机质的方法主要有3种:干烧法、化学氧化法、灼烧法^[4]。半个世纪以来,各国在土壤有机质研究领域运用比较普遍的是化学氧化法。为了使有机质测定方法更加简便、快速、廉价、适合于大批量的测定,许多分析工作者通过多年的不断研究改进,推出各种改进措施。

化学氧化法通过测定氧化土壤有机质中的碳时所消耗的氧化剂的量来确定土壤有机质含量,其中包括重铬酸钾容量法、水合热法及比色法三种。

1.1 重铬酸钾容量法

重铬酸钾容量法的氧化温度为170~180℃,保持溶液沸腾5 min,氧化率为90%~95%,为我国通用的常规分析法^[35]。它的优点是快速、简便(无需收集和测定产生的CO₂),不需要特殊的设备和操作技巧,不受样品中碳酸盐的干扰。其缺点是:当试样中有机质含量超过15%时不能得到准确结果,易受活性的锰离

^{*} 作者简介:于彬(1978—),辽宁大连人。中国林科院热带林业研究所分析室助理工程师。

子、亚铁及氯离子的干扰。若是做一般的研究,特别是在土壤普查等工作中要进行大量样品分析时,则采用容量法为宜。

国家标准方法 GB7857^[5] 中的 $K_2Cr_2O_7$ 容量法为:用减量法称土样(过 0.25 mm 筛)入硬质大试管,用吸管加入 5 ml 0.8 mol/L $1/6K_2Cr_2O_7$ 标准溶液,然后用注射器注入 5 ml 浓硫酸,并小心旋转摇匀后置于铁丝笼中,将铁丝笼放入预先加热至 185 ~ 190℃ 的油浴锅中加热,控温于 170 ~ 180℃,并使溶液保持沸腾 5 min,取出铁丝笼架,冷却后转移溶液、滴定。此方法温度不易控制,油浴污染大,试管等器皿不易清洗。因此许多分析工作者对该方法提出了改进措施。

1.1.1 氧化剂的改进 钱淑萍等^[7],杨树筠^[8] 研究表明:由于加入的浓硫酸先后顺序不一致,致使平行试验结果误差很大。当加入浓硫酸时(放热反应),温度急剧上升,随着时间的延长,温度逐渐下降,如果要加 40 ~ 50 个样品的 $K_2Cr_2O_7$ 标准液和浓硫酸大约需要半小时,加完后放置半小时再消煮,造成沸腾时间上的误差,严重影响了样品处理的真实性。为了正确无误地提供可行有效的数据,经多年试验表明,将 0.8 N $K_2Cr_2O_7$ 标准液改为 0.4 N $K_2Cr_2O_7$ —硫酸溶液重现性好,误差小。但是配制 0.4 N $K_2Cr_2O_7$ —硫酸溶液较麻烦,存在一定的危险性,而且此溶液浓度大,有明显的粘滞性,故须慢慢加入并控制好各个样品间的流速,使尽量一致,以减少误差。另一方面,上述方法消煮时并不能利用加入浓硫酸的余热使溶液尽快升温至 170 ~ 180℃,从而延长了测定时间,因此也有该法的弊端。邓锦兰等^[9] 介绍:用 $K_2Cr_2O_7$ —磷酸—硫酸混合试剂容量法测试土壤有机碳虽然干扰较少,结果稳定,重现性好,但是需要专用的消煮—扩散管,程序冗繁。

1.1.2 消煮方法的改进 石蜡油浴易引起环境污染,试管上粘附的油难以擦干净,操作繁琐且对人体有害,有研究表明^[1021]:采用甘油浴 8 min,重复性好,测定有机质结果可靠。用甘油浴氧化时,可用 1 000 或 2 000 ml 烧杯,置于每只 800 W 的四联电炉上,试管直接放入烧杯里的甘油中,一次可做 200 个样次以上。此外,还有将石蜡改为磷酸浴,以减少污染,但是磷酸浴不能用金属锅,须用玻璃容器。国标 GB9834^[12] 规定电砂浴要在三角瓶上加一支空气冷凝管,温度在 200 ~ 230℃,此方法电砂浴温度不均,从第一滴冷凝液滴下的时间,各个样瓶都不可能一致,不宜大批量实验的进行;而宗海宏^[13] 在原电热板的基础上作了一些改进,将电热板四周加上保温墙,电热板上铺以细小的玻璃珠和简易导轨,三角瓶在电热板上易于滑动,使其在各不同位置上进行消煮,实验证明,该法具有设备简单、操作简便、测定结果准确等特点,它克服了传统法用试管在油浴或石蜡浴中消煮对空气的污染和试管不易擦洗干净的问题,同时也解决了原电热板法温度不易控制均匀等问题。此外,用远红外炉加热的重铬酸钾容量法^[14] 操作简便、快速,用控温仪调节温度在 170℃ 下消煮时间超过 30 min 对测定结果并无显著影响。

1.1.3 摄氏 110 度加热法 也有用烘箱法^[15] 测定土壤有机质:原理与油浴法相同,但加热温度改为较低的 110℃,时间延长为 15 min,测定结果需乘氧化校正系数 1.33,变异系数小,精密度较高,与全 N 相关性好。由该法做进一步改进:①准确称取通过 0.25 mm 筛孔的风干土样 0.1 ~ 0.5 g,倒入 150 ml 三角瓶中,加入 0.1333 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液 5.00 ml,再用注射器注入 5 ml 浓硫酸,小心摇匀,管口放一小漏斗,以冷凝蒸出的水汽。②将恒温箱预热,升温至 185℃,然后将待测样品放入温箱中加热,让溶液在 170 ~ 180℃ 条件下沸腾 5 min。③取出三角瓶,待其冷却后用蒸馏水冲洗小漏斗和三角瓶内壁,洗液的总体积应控制在 50 ml 左右,然后加入邻啡罗林指示剂 3 滴,用 0.2 mol/L $FeSO_4$ 滴定,溶液先由黄变绿,突变到棕红色时即为滴定终点(要求滴定终点时溶液中 H_2SO_4 的浓度为 1 ~ 1.5 mol/L)。④测定每批样品时,以灼烧过的土壤代替土样做 2 个空白试验。通过实践研究表明:该法准确、快速、简便,对分析者伤害小,把烘箱装置重新改造为有排气装置就更为理想。

1.1.4 重铬酸钾容量法测定土壤有机质的注意事项 ①称样时应用差减法以减少称样误差。②空白试验可用 K_2SO_4 代替灼烧过的土壤^[16],二氧化硅或烧灼砂子作为空白填加物可不乘氧化系数,其测定结果即可达到标准的干烧法水平^[17]。③铁丝笼应有脚,避免试管底部与油浴锅底部接触。④试管口应加一小漏斗,以冷凝蒸出的水汽。⑤必须在试管内溶液表面开始沸腾时计时,掌握标准尽量一致。

1.2 水合热法

Walkley 和 Black 于三十年代就提出以浓硫酸稀释时的反应热加速 $K_2Cr_2O_7$ 氧化土壤有机质的分析方法(也称 W B 法)。该方法氧化温度较低,最高温度为 120℃ 左右。氧化率低约为 60% ~ 86%,平均为 75% ~ 77% 左右,受土壤类型及室温的影响较大,适合于在室温为 20 ~ 30℃ 条件下进行。但此法简便,重现性好,是国际上常用的方法。方樟法等^[18] 认为:在土壤有机质分析工作中,W B 法完全适宜于常规分析,但所测定的结果需乘以 1.33,仅适用于有机质含量低于 2% 的土壤。

水合热法与外加热法有极显著的相关性^[1921],水合热法的精度高于外加热法,操作更简单,快速易于掌握,不污染空气,不影响人体健康,适于土壤普查等工作中大批样品有机质的测定。就全国土壤作为整体而言,水合热法的氧化校正系数可用1.4,如按地区(或土壤类型)划分,应采用不同的氧化系数^[20]。

针对水合热法的保温方法,许多分析工作者对其进行了改进。丁桂云^[22]研究表明:利用铝锭消煮有机质,浓硫酸和 $K_2Cr_2O_7$ 反应产生的水合热,能使铝锭温度升至40~45℃(室温24℃以上),在酸水比为1:1,保温20 min的条件下,水合热铝锭保温法与外加热法测土壤有机质含量有极显著性的相关性,平均氧化系数为1.21,操作简单、快速、成本低,适于土壤普查大批样本有机质的测定。在实践中,水合热法受室温影响较大,要求室温在20℃以上,这一条件限制了它的使用,陈小萱^[23]研究表明:120℃恒温保温10 min(烘箱法)测定土壤有机质比较适用,它不仅保持了原水合热法快速简便的优点,而且克服了受温度限制的缺点,特别是在低温(2.5~4℃)条件下保持稳定,可以在2.5~34℃室温条件下进行测定,同时它与150℃保温10 min处理比较,因为在 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液加浓硫酸后温度最高达120℃,这样放在烘箱中易于在很短时间内(2~3 min)达到并保持120℃,150℃则达到恒温较慢,因此120℃恒温比150℃的测定结果更加稳定。

1.3 比色法

土壤有机质分子中含有很多生色基团,其碱溶液常呈红棕色至深褐色,且颜色的深浅在一定范围内符合比耳定律,因此,测定土壤有机质含量亦可用比色法,它具有快速简捷的优点。但是,许多资料表明,土壤有机质颜色的深浅还与其所处的氧化还原条件密切相关。例如,干旱地区和湿润地区的土壤相比,虽然它们的含碳量相近,但前者的有机质的色泽一般要深一些。所以,仅凭颜色的深浅并不能准确地判定土壤有机质的真实含量,这就是比色法一直未能被广泛采用的原因所在^[2]。比色法一般均用于土壤有机质的速测。近年来,分析者对测定条件进行多方面的改进与讨论,利用土壤溶液中 $K_2Cr_2O_7$ 被还原后产生的绿色铬离子(Cr^{3+})或剩余的 $K_2Cr_2O_7$ 显现橙色的变化,作为土壤有机质的速测法,表明该法所测结果按速测方法要求是满意的,很接近常规的结果,只要掌握本方法对实验操作技术的要求,是不难得到稳定而准确的测定结果的^[24]。朱海舟^[25]、杨贵明^[26]、霍晓婷等^[27]也对比色法进行研究表明:该法便于控制氧化条件,减小操作误差,同时所用试剂简单、工序简化,适于大批量测定。该法适用于对结果精确度要求不高的农业生产,因此可在基层广泛推广。此外,用光度碘量法测定土壤有机质,从新的角度利用分光光度计实现了对土壤有机质的测定^[28]。 $K_2Cr_2O_7$ 与过量的碘化钾在酸性条件下作用生成碘,并使淀粉变蓝,当生成的碘浓度在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mmol/L}$ 范围时,随着碘浓度的增大,蓝色由浅至深呈现良好的梯度变化,由此通过控制 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的浓度及用量即可制成标准显色系列。土样按照 $K_2Cr_2O_7$ 容量法消煮,消煮液经稀释后加入淀粉、碘化钾即成显色液,应用本法和硫酸亚铁滴定法测定土壤有机质都获得比较满意的结果。此方法有待于进一步改进探讨。

2 其它技术的改进

1)自动电位滴定仪法:采用自动电位滴定仪测定土壤中的有机质^[29]即应用自动电位滴定仪根据滴定终点时的电位突跃可自动指示终点并计算出测定值。该方法不受温度等外界因素影响,干扰少,重现性好,具有很好的准确度和精密度。

2)微波测定法:利用微波新技术^[30],在密闭容器内对土壤样品进行微波消解,测定其有机质含量,经F检验,用该法测定的不同土样中的有机质含量,与利用经典法测定的结果无显著性差异。该法有不污染环境,分析速度快、宜于批量分析、便于普及推广等优点,为其它样品的消解提供了一种有效、简便的方法。

3 干扰因子的去除

应用以上方法时若土壤中含有 Cl^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子会干扰测定结果,须去除干扰离子或测定干扰离子含量(如 Cl^-),在计算时进行校正。土壤有机质含量大于15%也不适用。

土壤中氯化物的存在可使结果偏高,因为氯化物也能被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化,因此盐土中有机质的测定必须防止氯化物的干扰,少量氯可加少量 Ag_2SO_4 ,使氯根沉淀下来(生成 $AgCl$)。 Ag_2SO_4 的加入,不仅能沉淀氯化物,而且有促进有机质分解的作用。据研究,当使用 Ag_2SO_4 时,校正系数为1.04,不使用 Ag_2SO_4 时校正系数为1.1。 Ag_2SO_4 的用量不能太多,约加0.1 g左右,否则生成 Ag_2CrO_7 沉淀,影响测定结果。根据 $NaCl$ 在浓 H_2SO_4 的作用下生成 Na_2SO_4 放出 HCl 气体的原理对氯化物盐土预处理,使土壤中的 Cl^- 全部与硫酸作