

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2011.01.008

土壤有机质测定方法对比分析

钱 宝¹, 刘 凌¹, 肖 潇²

(1.河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210098;

2.长沙理工大学水利工程学院,湖南 长沙 410114)

摘要:采用不同方法(TOC 分析仪法、550℃烧失量法、950℃烧失量法和水合热重铬酸钾氧化-比色法)测定长江底沉积物标准物质中有机质含量,并分析不同测定方法的准确度、精密度及对测定土壤有机质含量的影响。结果表明:在实验准确度和精密度方面,TOC 分析仪法最高,950℃烧失量法最低。采用以上 4 种方法对南京秦淮河沿程 5 个断面采取的表层底泥沉积物样品进行对比分析,结果表明:实验室测定土壤有机质含量推荐采用 TOC 分析仪法,其次为 550℃烧失量法;水合热重铬酸钾氧化-比色法测定结果偏低,而 950℃烧失量法测得的结果偏差较大,不能代表样品的有机质含量,故不宜采用。

关键词:土壤有机质;烧失量;TOC 分析仪法;烧失量法;水合热重铬酸钾氧化-比色法

中图分类号:X502;S151.9+3

文献标志码:A

文章编号:1000-1980(2011)01-0034-05

土壤有机质包括各种动植物残体以及微生物及其生命活动的各种有机产物,它不仅能为作物提供所需的各种营养元素,同时对土壤结构的形成、改善土壤物理性状有决定性作用^[1]。此外,土壤有机质作为水环境研究领域中的一项重要指标,是湖泊水体、沉积物中 N、P 等有机营养元素的主要来源,因此在土壤分析测试中土壤有机质是一个非常重要的反映土壤性状的基础分析项目指标。

土壤有机质含量受气候、时空变化等的影响显著^[2-3],而烧失量的大小也反映着土壤中的有机质含量,土壤有机质与烧失量存在着直接的对应关系^[4],故选择合适的测定方法对提高实验效率起着很大的作用。

目前测定土壤有机质的方法很多,从原理上分主要有化学氧化法和灼烧法 2 种。测定土壤有机质的国家标准方法为高温外热氧化-亚铁滴定法^[5],属于化学氧化法。高温外热氧化-亚铁滴定法对条件控制要求很高,实验过程危险性大,而且成本高、污染大,对实验操作技术和实验环境要求高^[6],使用不太普遍,而很多实验室的常用方法,如 TOC 分析仪法、550℃烧失量法、950℃烧失量法、水合热重铬酸钾氧化-比色法等测得的结果也可接受。本文通过对比实验分析以上 4 种方法的可行性。

1 测定方法简介

1.1 TOC 分析仪法

TOC 分析仪法^[7]属于灼烧法,是利用样品炉中高达 1100℃的高温使样品分解释放 CO₂,然后利用高精度的检测器(NDIR)收集信号并转化为一个总有机碳值(TOC 值),再用 TOC 值乘以系数 1.724(总有机碳与有机质转化系数)即得到土样有机质含量。利用 TOC 分析仪测定土壤总有机碳的方法已被普遍接受,但是在转化成有机质过程中的系数 1.724 是一个经验系数,较多应用于化肥测定中,而在测定土壤有机质中是否适用尚无定论,Dean 等^[8]认为不同土壤之间的转化系数可能存在不小的差异。

1.2 烧失量法

该方法的原理是烘干土样在高温灼烧下,其有机质及结合态水分子受破坏而烧失,烧失的包括有机碳、碳酸盐、硫化物等,不只是有机质。Beaudoin 等^[9]研究发现,烧失量和有机质含量之间存在着密切的联系。李

震宇等^[10]在对西湖沉积物中的分析也表明,西湖沉积物有机质含量和烧失量二者之间相关性显著.朱广伟等^[11]研究发现,在 550℃高温下灼烧测定的烧失量和有机质含量比较接近.Heiri 等^[12]对多个实验室下相同沉积物烧失量测定的结果显示,烧失量法用于测定沉积物有机质含量结果较为稳定.

1.3 水合热重铬酸钾氧化-比色法

该方法的原理是利用浓硫酸加入到重铬酸钾水溶液中产生的热量,重铬酸钾将有机质中的有机碳氧化,使部分 6 价铬还原成可降解的 3 价铬,用比色法测定被还原的 3 价铬,以葡萄糖碳作模拟色阶,计算有机质含量^[1].该方法中除了引入经验系数 1.724(总有机碳与有机质转化系数)之外,还加入了另一个经验系数——氧化校正系数 1.32,这给结果带来了更大的误差.另外,利用浓硫酸加入溶液中释放的稀释热使重铬酸钾氧化有机碳,可能会因温度不够或者高温冷却太快而导致有机碳氧化不完全,于彬等^[13]研究发现,该方法仅适用于有机质质量分数低于 2% 的土壤.

针对上述方法中存在的问题,本文通过对比实验进行相关验证,为今后实验室测定土壤有机质提供参考.

2 对比实验及结果分析

2.1 取样

用自制的抓斗采泥器在南京秦淮河沿程 5 个断面(白鹭桥码头、集庆门码头、清凉门码头、天地禾码头和草场门排污口)采取表层沉积物泥样,将新鲜泥样放入 - 80℃超低温冰箱冷冻 24 h,再转入冻干机(CHRIST)中冻干,然后将样品碾磨过 100 目筛保存.

2.2 实验方法

以长江底沉积物标准物质(GBW07429)^[14]为参照样品,用不同方法重复测定 3 次取平均值,分析各实验方法的准确度和精密度^[15],再将每个土样重复测定 3 次,满足实验要求后取平均值分析各种方法的稳定性和可比性,与标准物质的测定结果进行对比分析讨论.

2.2.1 TOC 分析仪法

选用德国耶拿公司(Aanalytikjena)multi N/C 3100 型 TOC 分析仪,采用 HT1300 模块测定样品.先将相应数量的陶瓷舟用稀 HCl 浸泡 30 min,用蒸馏水洗净后放入 900℃马弗炉中灼烧 30 min,冷却后称取 0.1 g 干样(精确至 0.5 mg)于陶瓷舟中,用 1 mol/L 的 HCl 溶液滴定样品直至土样中不冒气泡,再过量滴加 2 滴,放入 105℃烘箱干燥 3 h 后取出冷却,上机测定.

2.2.2 烧失量法

先将空坩埚置于马弗炉中,经 95℃灼烧 30 min,取出后在干燥器中冷却 20 min,称取质量,然后在相同温度中灼烧 30 min,取出,冷却,称质量.如此重复直至前后两次质量相差不超过 0.5 mg,即恒重,此为灼烧的空坩埚的质量.

烧失土样在 2 种不同温度下进行:

a. 950℃.称取大约 0.5 g 烘干土样于已知质量的坩埚中,再次称量记录质量,把坩埚置于马弗炉中,从低温开始灼烧,至 950℃保持 1 h,取出,冷却,称量,然后再放入马弗炉中(950℃)灼烧 30 min,取出,冷却后称量直至恒重(2 次质量相差不超过 0.5 mg),记录质量后计算.

b. 550℃.称取大约 0.5 g 干样于已知质量的坩埚中,放入 105℃烘箱中烘干 12 h 后取出,立即放入干燥器中冷却后称量,记录质量,然后再将坩埚转移到马弗炉中升温至 550℃,灼烧 5 h,在干燥器中冷却后称量,记录质量后计算^[11].

烧失量的计算公式为

$$w_{LOI} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_1} \times 100\%$$

式中: w_{LOI} ——土壤烧失质量分数; M_1 ——灼烧后空坩埚质量, g; M_2 ——灼烧后样品加坩埚质量, g; M_3 ——灼烧前坩埚加干样质量, g.

2.2.3 水合热重铬酸钾氧化-比色法

称取干样 1 g(精确至 1 mg)放入 50 mL 烧杯中,加入 3 mL 水将土样摇匀,加入 10 mL 重铬酸钾溶液(浓度

0.8 mol/L) 然后加入 10 mL 浓硫酸并不断摇动,停放 20 min 后加 10 mL 水,摇匀,静置或过夜,吸取上清液 3 mL 于 10 mL 比色管中,加水至刻度充分摇匀.用 1 cm 光径比色皿在 590 nm 波长以试剂空白调零测定吸光度值,取不等量碳质量浓度为 5 g/L 的葡萄糖溶液为标准溶液制作标准曲线.

土壤有机质含量计算公式为

$$w_{O.M} = \frac{1\,000 \times m_1 \times 1.724 \times 1.32}{m} \times 100\%$$

式中: $w_{O.M}$ ——土壤有机质质量分数; m_1 ——由标准曲线查出的土样含碳量,mg; m ——土样质量,g;
1.32——氧化校正系数;1.724——有机碳换算有机质系数.

2.3 实验结果分析

不同方法对长江底沉积物标准物质测定结果见表 1.其中长江底沉积物标准物质有机质质量分数真值为 3.20%.

由表 1 可知,用 TOC 分析仪法测得的实验结果在准确度和精密度上都比较高,相对误差仅为 -2.81%,标准偏差 0.56%;用 950℃ 烧失量法测得的结果与标准物质有机质真值相差较大,相对误差达到了 122.81%,且标准偏差为 5.29%,实验精密度较低.550℃ 烧失量法测得的结果与标准物质有机质真值接近,相对误差 10.05%;水合热重铬酸钾氧化-比色法测得的有机质含量比真值偏低,相对误差达到了 -17.41%,标准偏差为 1.93%,实验精密度比 550℃ 烧失量法略高.

为了进一步验证上述 4 种方法,采取南京秦淮河 5 个断面沉积物干样进行测定,实验中每个样品重复测定 3 次,对 3 次测定结果取平均值进行分析.4 种方法测定不同采样点有机质结果见表 2.

由表 2 结果分析可知 4 种方法的精密度,按标准偏差从小到大分别为:TOC 分析仪法、水合热重铬酸钾氧化-比色法、550℃ 烧失量法、950℃ 烧失量法.即利用 TOC 分析仪法测得的结果最为稳定,重复性最好,水合热重铬酸钾氧化-比色法和 550℃ 烧失量法次之,950℃ 烧失量法最不精确.故用烧失量法测得的结果相对容易产生更大的误差,实验过程中需要增加平行样来控制实验的精密度.

结合表 1、表 2,通过对标准物质和多个不同采样点泥样测得的有机质含量进行对比研究后发现,用 550℃ 烧失量法测定土壤有机质含量结果比较令人满意,这与朱广伟等^[10]的研究结果一致. TOC 分析仪法测得的结果比 550℃ 烧失量法测得结果稍低,主要原因是在 550℃ 下一些无机碳的分解挥发导致了在 550℃ 下测得的有机质含量偏高,而 TOC 分析仪法中引用的经验系数 1.724 也可能给实验结果带来一定的误差,但通过对标准物质测定结果的对比分析,认为 TOC 分析仪法更接近真值.分析表 1 和表 2 的数据可知,TOC 分析仪法准确度最高,其次是 550℃ 烧失量法和水合热重铬酸钾氧化-比色法,而 950℃ 烧失量法测得的误差较大,准确度最低,已经不能代表该样点的有机质含量.虽然水合热重铬酸钾氧化-比色法测得的结果精密度比 550℃ 烧失量法稍高,实验重复性较好,但是此方法测得的结果明显偏低,相对误差较大,故在实验条件允许的情况下推荐用 TOC 分析仪法测定,一般情况下也可以用

表 1 不同方法测定标准物质有机质质量分数

Table 1 Results of standard OM reference materials by four methods %

实验方法	测定值	平均值	相对误差	标准偏差
TOC 分析仪法	3.12 3.11 3.11	3.11	-2.81	0.56
550℃ 烧失量法	3.49 3.53 3.54	3.52	10.05	2.71
950℃ 烧失量法	7.09 7.19 7.11	7.13	122.81	5.29
水合热重铬酸钾氧化-比色法	2.62 2.66 2.64	2.64	-17.41	1.93

表 2 不同方法测定土壤有机质质量分数

Table 2 Results of soil OM by four methods %

实验方法	采样点	测定值	平均值	标准偏差
TOC 分析仪法	白鹭桥	5.76 5.78 5.77	5.77	1.02
	集庆门	6.39 6.34 6.35	6.36	2.65
	清凉门	6.42 6.42 6.40	6.41	1.15
	天地禾	6.72 6.73 6.72	6.73	0.58
	草场门	6.29 6.25 6.27	6.27	1.95
550℃ 烧失量法	白鹭桥	6.54 6.59 6.55	6.56	2.65
	集庆门	7.31 7.42 7.41	7.38	6.08
	清凉门	7.45 7.48 7.54	7.49	4.58
	天地禾	7.39 7.40 7.59	7.46	7.21
	草场门	7.08 7.08 7.11	7.09	1.73
950℃ 烧失量法	白鹭桥	11.60 11.81 11.66	11.68	10.73
	集庆门	9.84 10.02 9.96	9.94	9.26
	清凉门	12.38 11.75 12.13	12.09	31.72
	天地禾	11.27 11.15 11.24	11.22	6.24
	草场门	8.14 7.97 8.04	8.05	8.63
水合热重铬酸钾氧化-比色法	白鹭桥	5.17 5.20 5.18	5.18	1.30
	集庆门	5.17 5.17 5.25	5.20	4.67
	清凉门	5.62 5.54 5.58	5.58	4.29
	天地禾	4.84 4.94 4.91	4.89	4.38
	草场门	4.30 4.35 4.30	4.32	2.76

550℃烧失量法测定土壤中的有机质含量,不建议用水合热重铬酸钾氧化-比色法和 950℃烧失量法测定土壤中的有机质含量。

由于除标准物质以外的实验样品均是现场采集,样品有机质含量真值无法得到,也就无法分析各种方法的准确度.为了进一步说明不同方法之间的可比性,下面分析不同方法的一致性和相关性.通过分析表 1 和表 2 的数据可以发现,TOC 分析仪法测得的结果和 550℃烧失量法测得的结果具有很好的一致性,如图 1 所示。

将 2 种方法进行相关性对比分析,相关系数为 0.844 4,相关关系较好,而其他方法两两之间相关关系不明显,如水合热重铬酸钾氧化-比色法测得的结果和 TOC 分析仪法及 550℃烧失量法测得的结果相关性较差,相关系数分别为 0.006 和 0.027.分析原因,一方面可能是水合热重铬酸钾氧化-比色法由于有机碳氧化不完全,且每次氧化程度都不尽相同,从而使结果不能准确反映有机质含量;另一方面,950℃烧失量法测得的烧失量包括有机质、部分结晶水、碳酸盐分解出的二氧化碳、硫酸盐分解出的二氧化硫等,950℃烧失量法测得的有机质含量明显偏大也说明了在土壤中有机质并不完全占主体,故用 950℃烧失量法测得的结果和真值之间没有很好的相关性.这也从一定程度上反映了 TOC 分析仪法和 550℃烧失量法测得的结果比较可靠。

3 结 论

- a. TOC 分析仪测得的有机质含量在准确度和精密度上都比较高,而用 550℃烧失量法测得的相对误差较小,而且实验条件要求不高,操作简易、方便,所以实验室测定土壤有机质含量推荐采用 TOC 分析仪法,如果实验室不具备此类高精度大型仪器,则建议采用 550℃烧失量法。
- b. 水合热重铬酸钾氧化-比色法测定结果偏低,实验相对误差比较大,而 950℃烧失量法测得的结果偏差较大,不能代表该样品的有机质含量,故不建议采用这 2 种方法。

参考文献：

[1] 中国土壤学会.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.

[2] 姜翠玲,章亦兵,范晓秋.沟渠湿地水体和底泥中有机质时空分布规律研究[J].河海大学学报:自然科学版,2004,32(6): 618-621.(JIANG Cui-ling,ZHANG Yi-bing,FAN Xiao-qi. Mineralization and accumulation of organic matters in water phase and sediment of ditch wetland[J]. Journal of Hohai University :Natural Sciences,2004,32(6): 618-621.(in Chinese))

[3] 王利强,易朝路,BRIGITTA S,等.青藏高原纳木错湖阶沉积的发生特征及环境指示意义[J].沉积学报,2009,27(3):503-510.(WANG Li-qiang,YI Chao-lu,BRIGITTA S,et al. Genetic characteristics and environmental implications of sedimentary deposits of Lake Nam Co in Tibetan Plateau[J]. Acta Sedimentologica Sinica,2009,27(3):503-510.(in Chinese))

[4] 张佳华,孔昭宸,杜乃秋.烧失量数值波动对北京地区过去气候和环境的特征响应[J].生态学报,1998,18(4):343-347.(ZHANG Jia-hua,KONG Zhao-chen,DU Nai-qi. The response of loss-on-ignition range to past climate and environment in Beijing [J]. Acta Ecologica Sinica,1998,18(4):343-347.(in Chinese))

[5] GB9834—88 土壤有机质测定法[S].

[6] 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,2005,33(6):998-999.(XIE Xi-xiang. Determination of organic matter in soil with the method of potassium bichromate-dilution heat colorimetric[J]. Journal of Anhui Agriculture Sciences,2005,33(6):998-999.(in Chinese))

[7] 张业明,彭宝香,陈志量,等.TOC 分析仪在化学有机污染物中的监测与应用[J].装备环境工程,2007,4(1):52-55.(ZHANG Ye-ming,PENG Bao-xiang,CHEN Zhi-liang,et al. Application of total organic carbon analyzer in organic pollutants monitoring[J]. Equipment Environmental Engineering,2007,4(1):52-55.(in Chinese))

[8] DEAN W E,Jr. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods[J].J Sed Petrol,1974,44:242-248.

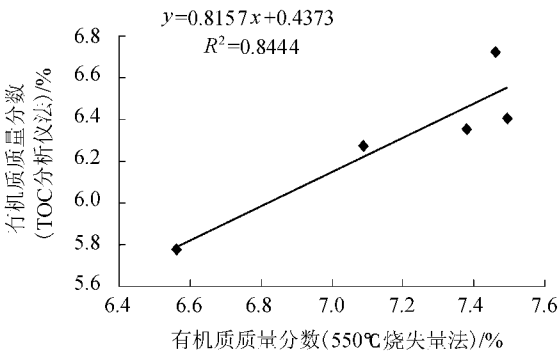


图 1 TOC 分析仪法和 550℃烧失量法测定结果的相关关系

Fig. 1 Correlation between results by TOC analyzer method and 550℃ LOI method

- [9] BEAUDOIN A. A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments[J]. J Paleolim 2003 ,29 :387-390.
- [10] 李震宇 ,朱荫湄 ,王进. 杭州西湖沉积物的若干物理和化学性状[J]. 湖泊科学 ,1998 ,10(1):79-84.(LI Zhen-yu ,ZHU Yin-mei ,WANG Jin. Some physical and chemical characteristics of sediment in West Lake ,Hangzhou[J]. Journal of Lake Sciences ,1998 ,10(1):79-84.(in Chinese))
- [11] 朱广伟 ,秦伯强 ,高光 ,等. 灼烧对沉积物烧失量及铁、磷测定的影响[J]. 分析试验室 ,2004 ,23(9):72-76.(ZHU Guang-wei ,QIN Bo-qiang ,GAO Guang. Effects of ignition on determination of loss on ignition iron and phosphorus in sediments[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory 2004 ,23(9):72-76.(in Chinese))
- [12] HEIRI O ,LOTTER A F ,LEMCKE G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments : reproducibility and comparability of result[J]. J Paleolim 2001 ,25 :101-110.
- [13] 于彬 ,郭彦青 ,杨乐苏. 化学氧化法测定土壤有机质的研究进展[J]. 广东林业科技 ,2007 ,23(1):58-63.(YU Bin ,GUO Yan-qing ,YANG Le-su. Research progress on measurement soil organic matter by chemical oxidation[J]. Guangdong Forestry Science and Technology 2007 ,23(1):58-63.(in Chinese))
- [14] GSS—15 土壤成分分析标准物质(长江中下游土壤) [S].
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京 :中国环境科学出版社 ,2002.

Comparative tests on different methods for content of soil organic matter

QIAN Bao¹ , LIU Ling¹ , XIAO Xiao²

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

2. School of Hydraulic Engineering , Changsha University of Science & Technology , Changsha 410114 , China)

Abstract : Four kinds of methods , TOC analyzer , 550℃ loss-on-ignition (LOI) , 950℃ LOI and hydrated heat potassium dichromate oxidation-colorimetry , were employed to determine the content of organic matter (OM) of the sediments in Changjiang River. The accuracy and precision of the above methods as well as their influences on the measurements of content of soil OM were discussed. Standard OM reference materials and five sediment samples from Qinhuai River in Nanjing were analyzed. The results of the four methods were compared. A conclusion is drawn that the test accuracy of the four methods has the sequence of TOC analyzer , 550℃ LOI method , hydrated heat potassium dichromate oxidation-colorimetry and 950℃ LOI method. The precision has the sequence of TOC analyzer , hydrated heat potassium dichromate oxidation-colorimetry , 550℃ LOI method and 950℃ LOI method. The TOC analyzer method and the 550℃ LOI method are superior , and the other two should not be employed. The results of the hydrated heat potassium dichromate oxidation-colorimetry are too small and the 950℃ LOI method leads to large errors in the results.

Key words : soil organic matter ; loss on ignition ; TOC analyzer method ; loss-on-ignition method ; hydrated heat potassium dichromate oxidation-colorimetry method