

高频红外碳硫仪在耕地质量调查土壤有机质含量测定中的应用

唐娟, 严妍 (华东冶金地质勘查研究院, 安徽合肥 230088)

摘要 主要探究将高频红外碳硫仪运用于耕地质量调查土壤有机质含量测定, 并通过控制变量法对称样量、高纯铁和高纯钨粒助熔剂的加入量进行优化, 得到的最优化的测量条件为样品称样量 0.05 g, 高纯铁和高纯钨粒的加入量分别为 0.4 和 1.5 g; 在最佳的测试条件下, 得到该测定方法的检出限为 0.028%, 相对标准偏差 (RSD) < 5%, 测定值与标准物质的认定值偏差结果均在允许的偏差范围内。通过将该方法运用于安徽东至地区的耕地质量调查点位的土壤有机质分析, 发现测定结果与重铬酸钾容量法和实验室间比对测定结果具有高度的一致性, 说明该方法检出限、准确度和精密度均满足耕地土壤样品有机质检测要求, 从而为耕地质量等别判断与划分提供重要依据。

关键词 高频红外碳硫仪; 土壤有机质; 含量测定; 耕地质量调查; 控制变量法; 助熔剂

中图分类号 X 833 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2022)20-0170-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.20.044



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Application of High Frequency Infrared Carbon Sulfur Instrument to Determination of Soil Organic Matter Content in Cultivated Land Quality Investigation

TANG Juan, YAN Yan (East China Institute of Metallurgical Geological Exploration, Hefei, Anhui 230088)

Abstract This paper mainly explored the application of high frequency infrared carbon sulfur instrument to the determination of soil organic matter content in cultivated land quality investigation, and optimized the addition of high-purity iron and high-purity tungsten particle flux by controlling the symmetrical sample amount of variable method. The optimized measurement conditions were as follows: the sample weight was 0.05 g, and the addition of high-purity iron and high-purity tungsten particles was 0.40 g and 1.50 g, respectively. Under the best test conditions, the detection limit of this method was 0.028%, the relative standard deviation (RSD) was less than 5%, and the deviation between the measured value and the certified value of the reference material was within the allowable deviation range. By applying this method to soil organic matter analysis of cultivated land quality investigation sites in Dongzhi District of Anhui Province, the determination results were highly consistent with the results of potassium dichromate volumetric method and inter laboratory comparison, which showed that the detection limit, accuracy and precision of this method met the requirements of organic matter detection of cultivated land soil samples, thus providing an important basis for judging and dividing cultivated land quality.

Key words High frequency infrared carbon sulfur instrument; Soil organic matter; Content determination; Cultivated land quality survey; Control variable method; Flux

随着城市化工业化进程的加速和人口的持续增长, 导致耕地面积的减少, 土地退化越来越严重。相关研究表明, 全球人均耕地面积已从 20 世纪 60 年代的 4 000 m² 下降至目前的不足 2 500 m²; 到 2040 年前后, 土地退化率将达到 23.5%, 不适合耕种的农用地面积增长量将超过 1 000 亿 m²[1-2]。我国人均耕地面积仅为全球人均耕地面积的 40%, 近 10 年来耕地面积减少达 7.53×10⁶ hm²[3]。此外, 我国的耕地还存在着总体质量不高、高质量高标准农田占总体比例较低、耕地资源区域分布不均匀、土地荒漠化、环境污染等问题, 严重影响了耕地资源的有效利用[4-5]。

为了对全国耕地质量获得系统性、全局性的掌控, 进一步完善与细化耕地质量的基础性资料, 满足生态文明建设、空间规划编制、高标准农田建设等目标, 2018 年, 国务院正式启动了第三次全国耕地质量调查工作(简称“三调”), 调查的重点在于耕地类型与土壤性质条件, 这也是对耕地质量等别进行判定的最主要依据[6-7]。在耕地质量等别判定的各项参数中, 土壤有机质含量是衡量土壤肥力优劣的重要指标, 是植物营养物质的主要来源, 也是生态环境系统中碳循环的核心要素[8-9]。因此, 准确测定耕地土壤中的有机质含量, 从而为耕地质量调查提供客观、准确的基础性数据资料具有重

要意义。

目前, 针对有机质的实验室测定方法包括重铬酸钾容量法、灼失量法、比色法、浸提法等[10-11]。其中, 重铬酸钾容量法由于其适用含量范围较宽、测定准确度较高、稳定性较好等因素, 成为国家标准以及农业行业标准中规定的耕地土壤有机质的测定方法[12], 但是重铬酸钾容量法也存在着试验操作较为烦琐、测试效率低等弊端, 特别是针对耕地质量调查项目, 往往需要一次性测定上百份土壤样品有机质, 时间紧、任务重。高频红外碳硫仪的检测原理是样品中的碳、硫等组分在能通入氧气和助熔剂的共同作用下, 完全燃烧生成二氧化碳、二氧化硫。在红外检测系统中, 二氧化碳和二氧化硫气体分子能够对系统发射的特定波长的红外光产生选择性吸收, 从而可以根据朗伯比尔定律由吸收光强得到气体浓度进而计算出样品中碳、硫的含量。高频红外碳硫仪采用固体进样, 不需要烦琐的样品前处理过程, 大大简化了测定程序, 提升了检测效率, 而且采用仪器测定读数的方式也有效地避免了滴定过程中可能的人为误差的出现, 成为大批量的耕地土壤样品有机质检测的有力助手[13-15]。殷陶刚等[16]对高频红外碳硫仪测定有机质的方法条件进行优化后, 通过试验验证了其检出限、准确度和精密度均能很好地满足甘肃省农用地土壤有机质的测定, 该方法与传统的有机质测定重铬酸钾容量法测定结果具有良好的一致性。李源等[17]研究也表明, 在最佳的试验测试条件(称样量、助熔剂加入量)下

作者简介 唐娟(1989—), 女, 安徽无为, 工程师, 从事土壤和水质分析测试研究。

收稿日期 2021-12-30

建立的有机质含量的测定方法具有良好的测定检出限、准确度和精密度,对不同类型的土壤中有有机质均有良好的测定效果。笔者运用高频红外碳硫仪建立了土壤有机质的测定方法,并通过在控制变量的前提下测定标准物质的方法,对试验条件进行了优化,在优化的试验方法基础上,将其运用于东至地区耕地质量调查土壤有机质样品的测定实践中。

1 材料与方

1.1 主要仪器和试剂 COREY-220 型高频红外碳硫仪,德阳市科瑞仪器设备有限公司;101-3AB 型电热鼓风干燥箱,上海昕仪仪器仪表有限公司;SX2-4-10 型马弗炉,天津市工兴电器厂;BSM220.4 万分之一电子分析天平,量程最小分度值为 0.1 mg,上海卓精电子科技有限公司;碳硫分析专用坩埚,四川赛恩思仪器有限公司。碳硫分析专用纯铁助熔剂,由四川赛恩思仪器有限公司提供,纯度 > 99.9%,粒度 < 1.25 mm,碳和硫杂质含量均小于 0.000 5%;碳硫分析专用钨粒助熔剂,由四川赛恩思仪器有限公司提供,纯度 > 99.9%,粒度 < 2.5 mm,碳和硫杂质含量均小于 0.000 5%;盐酸均为优级纯(500 mL 规格),由西陇科学有限公司提供;标准物质采用 NSA-1、NSA-2 和 NSA-6 农业土壤成分分析标准物质,均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 仪器工作条件 设置高频红外碳硫分析仪的仪器工作条件如下:总氧压力 0.2 MPa,分析压力 0.08 MPa,吹氧流量 2.0 L/min,燃烧时间 20 s,分析时间 30 s,清洗时间 25 s。

1.3 试验方法

1.3.1 坩埚前处理。在进行试验前,需要预先将高频碳硫仪专用坩埚在马弗炉内以 1 100 °C 的高温下温度灼烧 4 h,灼烧完毕后取出坩埚,自然冷却至 50~60 °C,放入干燥器内备用。

1.3.2 样品检测。

1.3.2.1 称样。坩埚置于与碳硫仪连接的电子天平托盘上,按去皮键清零,然后称取所需质量,并在分析软件内记录称样重量。

1.3.2.2 样品前处理。在已称取的样品中滴加 4~6 滴 1:3 的盐酸溶液,使样品充分反应以除去碳酸盐的干扰^[18],将充分反应后的样品置于烘箱内,105 °C 下恒温干燥 2 h 以除去多余的盐酸。待盐酸干燥完全后,置入干燥器内待测。

1.3.2.3 试验操作。开启氧气瓶总阀,调节氧气瓶压力在 0.7 MPa,随后启动高频红外碳硫仪的红外电源和高频电源,高频预热 30 min。打开碳硫仪分析软件,点击软件中的连接设备,观察仪器状态,并按照仪器的操作规程,调节仪器参数,将汽缸升上红外系统设备,完成对仪器控制点总氧、通氧、分析、出口的自检程序。选择编辑试验分析所需的通道,并分析 3~5 次废样品,对仪器进行气路饱和,随后从干燥器内取出装有待测样品的坩埚,依次加入定量的纯铁助熔剂和钨粒助熔剂,轻轻转动坩埚从而使助熔剂均匀地覆盖样品,将加好助熔剂的样品放在仪器升降汽缸的石英座上点击开始分析。测量完成后,降下降台,取出已测坩埚,置于废弃坩埚收集桶内集中处理。

1.3.2.4 有机质含量计算。碳硫仪测定值为样品中有机碳

的含量,根据 NY/T 1121.6—2006 的规定,有机质含量与有机碳含量的换算关系为:有机质含量(%) = 有机碳含量(%) × 1.724。

2 结果与分析

2.1 样品称样量的确定 在碳硫仪测定有机质的实践中,样品称样量的多少对测量基体干扰以及是否充分燃烧等方面具有显著的影响^[19]。对于红外碳硫仪通常要求称样量最大不超过 0.2 g,坩埚内样品加助熔剂的总质量不超过 2.5 g,为了进一步确定试验所需的最佳称样质量,该研究采用标准物质 NSA-1、NSA-2 和 NSA-6,按照称样量为 0.02、0.05、0.08、0.12、0.15 g 分组进行试验测定,纯铁助熔剂和钨粒助熔剂加入量分别固定为 0.3 和 1.5 g,每个样品均称取 6 份,测定其平均值,结果如表 1 所示。

表 1 不同称样量的标准物质有机质的测定结果比较

Table 1 Comparison of the determination results of organic matter of standard materials with different weighing samples

标准物质 Standard materials	称样量 Weighing sample//g	有机质含量 Organic matter content//%		RSD %
		测定值 Measured value	认定值 Certified value	
NSA-1	0.02	4.22	3.90	8.07
	0.05	3.96		1.72
	0.08	3.78		1.51
	0.12	3.64		1.95
	0.15	3.36		2.88
NSA-2	0.02	1.82	1.68	10.20
	0.05	1.71		2.16
	0.08	1.65		1.89
	0.12	1.55		2.57
	0.15	1.39		3.15
NSA-6	0.02	2.27	2.20	7.90
	0.05	2.18		1.59
	0.08	2.09		2.22
	0.12	2.04		2.81
	0.15	1.85		2.54

从表 1 可以看出,当称样量为 0.02 g 时,3 种标准物质的测定结果均明显偏高,而且 RSD 均超过 5%,说明称样量过低,会造成测定误差的增大,随着称样量增加,RSD 先迅速减小,随后又有所增加,测定值逐渐降低,这主要是由于称样量的增加导致样品燃烧不充分所致。当样品称样量在 0.05 g 时,测定值和认定值结果最为接近,且 RSD 在 1.59%~2.16%,说明该称样量下的测定结果稳定性优异,因此,样品称样量确定为 0.05 g。

2.2 助熔剂加入量的确定 在样品测定的过程中,加入纯铁助熔剂能够增加氧气接触面积,使氧化更加充分完全,并且增加电磁感应涡电流密度,从而使能量密度显著提升,释放更多的热量提升燃烧温度;加入钨粒助熔剂可以有助于热量的均匀分布,使氧化燃烧过程的平稳性以及完全性得到提升,并且能够抑制样品燃烧过程中的飞溅现象,因此,在样品测定过程中控制 2 种助熔剂的加入量和加入比例对样品测定结果也具有明显的影响。为了确定最佳助熔剂加入量,该

研究按照如下的方法进行试验:先是固定钨粒助熔剂的加入量为 1.5 g,分别按照纯铁助熔剂加入量为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 g,每个样品称取 6 份,结果如表 2 所示。

表 2 不同纯铁助熔剂加入量的标准物质有机质的测定结果比较

Table 2 Comparison of the determination results of organic matter of standard materials with different pure iron flux additions

标准物质 Standard materials	纯铁助熔剂 加入量 Added amount of pure iron flux//g	有机质含量 Organic matter content//%		RSD %
		Organic matter content//%		
		测定值 Measured value	认定值 Certified value	
NSA-1	0.2	3.72	3.90	4.39
	0.3	3.94		1.82
	0.4	3.96		1.43
	0.5	3.99		1.65
	0.6	3.97		1.53
	NSA-2	0.2	1.54	1.68
0.3		1.65		2.08
0.4		1.69		1.78
0.5		1.73		2.04
0.6		1.76		2.23
NSA-6		0.2	2.07	2.20
	0.3	2.21		2.17
	0.4	2.23		1.32
	0.5	2.30		1.21
	0.6	2.28		1.66

从表 2 可以看出,当纯铁助熔剂的加入量为 0.2 g 时,测定值低于认定值且 RSD 较高,这是因为纯铁助熔剂加入量较低可能会导致燃烧不完全充分所致。当纯铁助熔剂的加入量在 0.3 g 以上时,可以发现 3 种标准物质测定值均位于其认定值的允许偏差范围内;当纯铁助熔剂加入量为 0.4 g 时,其测定结果回收率在 100.59%~101.54%,RSD 在 1.32%~1.78%,均达到最佳效果。因此,将纯铁助熔剂的加入量确定为 0.4 g。

在确定了纯铁助熔剂加入量为 0.4 g 的基础上,钨粒助熔剂加入量设为 0.5、1.0、1.5、2.0 g,每个样品称取 6 份,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,随着钨粒助熔剂的增加,测定结果值 RSD 呈减少趋势,加入钨粒助熔剂的量在 1.5 和 2.0 g 时,3 种标准物质的测定结果 RSD 值均不超过 2%,说明增加钨粒助熔剂的加入量有助于提高测量结果的稳定性。比较钨粒加入量为 1.5 和 2.0 g 的结果发现,钨粒助熔剂的加入量为 1.5 g 时,标准物质的测定值与认定值更加接近,因此,可以确定钨粒助熔剂的加入量为 1.5 g。

2.3 方法检出限与测定下限、准确度和精密度试验 方法检出限的确定采用样品空白试验法进行,加入 0.05 g 的石英砂作为空白,按照“1.3”所述的试验前处理的方法进行样品前处理后,加入 0.4 g 纯铁助熔剂和 1.5 g 钨粒助熔剂,在“1.2”仪器工作条件下上机检测,平行测定 12 次,以 3 倍标准偏差(SD)为检出限、10 倍标准偏差为测定下限进行检测,得到空白试验有机质含量平均值为 0.025%,标准偏差(SD)为 0.009 3%,计算得到高频红外碳硫仪测定土壤有机质的检出限为 0.028%,测定下限为 0.093%。

表 3 不同钨粒助熔剂加入量的标准物质有机质的测定结果比较

Table 3 Comparison of the determination results of organic matter of standard materials with different tungsten particle flux additions

标准物质 Standard materials	钨粒助熔剂 加入量 Added amount of tungsten particle flux//g	有机质含量 Organic matter content//%		RSD %
		Organic matter content//%		
		测定值 Measured value	认定值 Certified value	
NSA-1	0.5	3.85	3.90	3.76
	1.0	3.94		2.53
	1.5	3.96		1.43
	2.0	4.01		1.30
NSA-2	0.5	1.65	1.68	4.04
	1.0	1.71		2.39
	1.5	1.69		1.69
	2.0	1.74		1.88
NSA-6	0.5	2.17	2.20	3.94
	1.0	2.18		2.62
	1.5	2.23		1.32
	2.0	2.26		1.26

方法的准确度和精密度试验方案:分别称取 0.05 g 的 NSA-1、NSA-2 和 NSA-6,平行测定 12 次,得到其有机质含量的测定结果,并通过测定结果平均值与标准物质有机质含量的认定值的比较,得到回收率和 RSD,作为衡量方法准确度和精密度的依据。根据标准物质平行测定结果(表 4),显示其测定回收率在 100.51%~101.78%,RSD 在 1.48%~1.96%,该方法的检出限、准确度和精密度满足试验检测的要求。

表 4 标准物质平行试验结果

Table 4 Parallel test results of reference materials

标准物质 Standard materials	有机质含量 Organic matter content//%		回收率 Recovery %	RSD %
	Organic matter content//%			
	测定值 Measured value	认定值 Certified value		
NSA-1	3.92	3.90	100.51	1.48
NSA-2	1.71	1.68	101.78	1.81
NSA-6	2.23	2.20	101.36	1.96

2.4 红外碳硫仪法在耕地质量调查土壤有机质测定中的应用

对该方法进行优化确定其最佳试验条件后,将该方法运用于东至地区耕地质量调查的土壤样品有机质的检测任务中。在此次检测任务中,共测定耕地土壤有机质样品 160 件,有机质含量在 0.80%~3.27%,平均值为 2.21%。其中,有机质含量小于 1%的有 4 件,含量在 1%~<2%的有 48 件,含量在 2%~<3%的有 98 件,含量 \geq 3%有 10 件。为了进一步检验该方法在测定实际样品的效果,该研究对上述 160 件样品采用重铬酸钾容量法进行方法比对,随后将样品送往安徽省地质实验研究所进行平行实验室间比对,方法比对和平行实验室间比对结果如图 1~2 所示。

从图 1~2 可以看出,耕地土壤有机质的方法与重铬酸钾容量法比对测定结果的线性相关系数达 0.990,与实验室间平行比对结果的线性相关系数达 0.988,均达到了极显著相关水平($P<0.01$);方法比对测定结果中,与高频红外碳硫仪测定

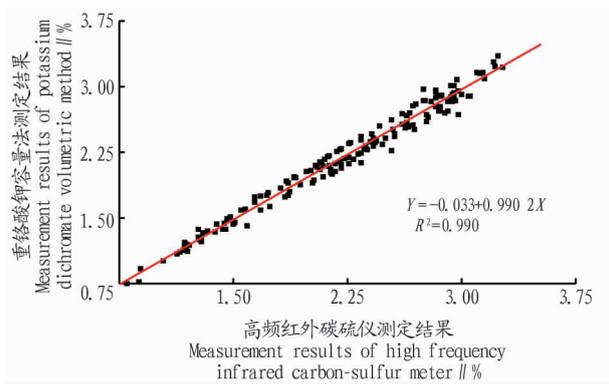


图1 耕地土壤有机质测定方法比对结果

Fig.1 Comparison result of the determination methods of soil organic matter in cultivated land

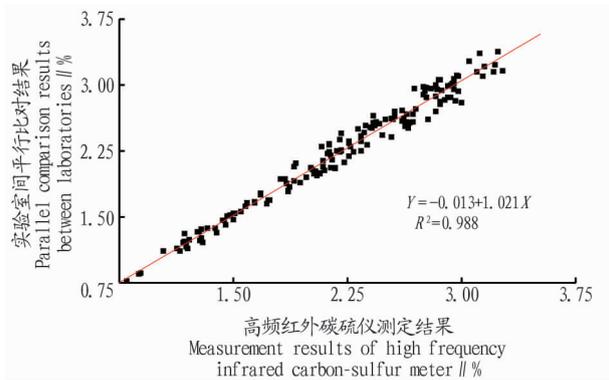


图2 实验室间平行比对结果

Fig.2 Parallel comparison results between laboratories

结果 RSD<10%的有 156 件,合格率为 97.5%;实验室间平行比对结果与高频红外碳硫仪测定结果 RSD<10%有 155 件,合格率为 96.9%,均满足平行试验的要求(合格率≥95%)。

3 结论

该研究建立了高频红外碳硫仪对耕地土壤有机质的测定方法,试样先用稀盐酸除去无机碳,并在助熔剂的作用下样品中的有机质组分完全燃烧,从而在检测系统中实现定量测定。通过对试验测定条件的优化,确定了该方法的称样量为 0.05 g,高纯铁和高纯钨粒的加入量分别为 0.4 和 1.5 g,在最佳的试验条件下,确定了该方法对土壤有机质测定的检出限为 0.028%,测定下限为 0.093%,标准物质平行测定结果显示其测定回收率在 100.51%~101.78%,RSD 在 1.48%~1.96%,

可见该方法的检出限、准确度和精密度满足试验检测的要求。将该方法运用于东至地区的耕地质量调查土壤有机质样品的测定中,并通过方法比对和实验室间平行测量比对,结果发现该方法测定结果与重铬酸钾容量法、实验室间测定的结果均呈极显著相关水平,说明该方法能够很好地运用于耕地质量调查土壤有机质测定实践。

参考文献

- [1] ZHAO R, WU K N, LI X L, et al. Discussion on the unified survey and evaluation of cultivated land quality at county scale for China's 3rd national land survey: A case study of Wen County, Henan province [J]. Sustainability, 2021, 13(5): 2513.
- [2] LIU X W, ZHAO C L, SONG W. Review of the evolution of cultivated land protection policies in the period following China's reform and liberalization [J]. Land use policy, 2017, 67: 660-669.
- [3] 胡琼, 吴文斌, 项铭涛, 等. 全球耕地利用格局时空变化分析 [J]. 中国农业科学, 2018, 51(6): 1091-1105.
- [4] 王军, 李萍, 詹韵秋, 等. 中国耕地质量保护与提升问题研究 [J]. 中国人口·资源与环境, 2019, 29(4): 87-93.
- [5] 张静, 姚景良. 耕地资源现状与保护对策分析 [J]. 基层农技推广, 2015, 3(11): 88-89.
- [6] 吴克宁, 赵瑞, 赵华甫. 对当前我国耕地质量调查评价的思考 [J]. 中国土地, 2018(3): 19-20.
- [7] 安萍莉, 陈思宇, 孟丽君, 等. 三调耕地分等中全国标准耕作制度体系的确定 [J]. 中国农业大学学报, 2020, 25(8): 61-72.
- [8] 宋春雨, 张兴义, 刘晓冰, 等. 土壤有机质对土壤肥力与作物生产力的影响 [J]. 农业系统科学与综合研究, 2008, 24(3): 357-362.
- [9] 宋洪福, 袁红, 张亮, 等. 碳循环调控土壤肥力质量研究综述 [J]. 农业与技术, 2019, 39(16): 1-4.
- [10] 周伟峰, 朱岩岩, 张喜凤. 土壤有机质含量测定方法研究 [J]. 河南科学, 2019, 37(2): 270-274.
- [11] 郭艳. 土壤有机质不同测定方法的对比 [J]. 农业与技术, 2019, 39(18): 25-26.
- [12] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第 6 部分: 土壤有机质的测定: NY/T 1121.6—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [13] 赵星, 宋江伟, 史旭峰. 燃烧-高频红外碳硫分析法测定土壤中全碳量 [J]. 云南地质, 2018, 37(2): 243-246.
- [14] 曾奕跃. 应用高频红外碳硫分析仪测定地质样品中碳、硫成分 [J]. 中国高新技术企业, 2014(16): 55-56.
- [15] WEI J H, SUN H F, YANG S J. The cycle measurement of sulfur blank value with the CS-444 infrared ray carbon sulfur analyzer [J]. Advanced materials research, 2011, 399/400/401: 2173-2176.
- [16] 殷陶刚, 窦向丽, 张旺盛, 等. 应用高频红外碳硫仪测定农用地土壤样品中有机质含量 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 631-638.
- [17] 李源, 尹肖尧, 常钟元. 高频红外碳硫仪测定土壤和沉积物中有机质 [J]. 化学分析计量, 2020, 29(6): 75-78.
- [18] 杨旭龙. 高频红外碳硫仪批量测定土壤中的有机碳含量 [J]. 化学工程师, 2021, 35(6): 18-20, 17.
- [19] 龚仓, 付桂花, 黄艳波. 高频燃烧-红外碳硫仪测定岩心钻探样品中碳硫 [J]. 黄金, 2016, 37(12): 77-80.

(上接第 169 页)

- [23] DE SMIT A J, EBLE P L, DE KLUIJVER E P, et al. Laboratory experience during the classical swine fever virus epizootic in the Netherlands in 1997-1998 [J]. Veterinary microbiology, 2000, 73(2/3): 197-208.
- [24] 胡春亮. 猪感染牛病毒性腹泻病毒的应对措施研究 [J]. 中国动物保健, 2021, 23(6): 107, 109.
- [25] 罗勇. 猪瘟疫病毒套式 RT-PCR 检测方法的建立和种猪场猪瘟免疫与净化研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [26] 杨俊, 聂福平, 周庆, 等. 绵羊痘病毒和山羊痘病毒实时荧光重组酶聚

合酶检测方法的建立 [J]. 中国兽医科学, 2019, 49(5): 544-550.

- [27] ABD EL WAHED A, EL-DEEB A, EL-THOLOTH M, et al. A portable reverse transcription recombinase polymerase amplification assay for rapid detection of foot-and-mouth disease virus [J]. PLoS One, 2013, 8(8): 1-7.
- [28] WANG J C, WANG J F, LIU L B, et al. Rapid detection of Porcine circovirus 2 by recombinase polymerase amplification [J]. Journal of veterinary diagnostic investigation, 2016, 28(5): 574-578.
- [29] 王建昌, 王金凤, 刘立兵, 等. 非洲猪瘟病毒 RPA 等温检测方法的建立 [J]. 中国动物检疫, 2016, 33(7): 78-81, 94.